

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сіволаров Павло Володимирович

УДК 667.634:667.637:544.72.05

ДИСЕРТАЦІЯ

**Створення водовідштовхувальних органо-мінеральних покриттів з
використанням наночастинок SiO₂**

161–хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ П.В. Сіволаров

Науковий керівник: Миронюк Олексій Володимирович, кандидат технічних
наук, доцент

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Сіволапов П.В. Створення водовідштовхувальних органо-мінеральних покриттів з використанням наночастинок SiO_2 . – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2023.

Дисертація присвячена розробці методів створення водовідштовхуючих покриттів з використанням наночастинок SiO_2 . Такі покриття можуть бути використані в текстильній, аерокосмічній, автомобільній, судно- та літакобудівній галузях. Введення діоксиду кремнію до складу покриттів такого типу дозволяє значно зменшити їх вартість, збільшити функціональність за рахунок контрольованої модифікації наночастинок та зменшити негативний вплив на організм людини та навколишнє середовище.

Кремнезем широко поширений, легкодоступний, чистий та безпечний по відношенню до людського організму та довкілля матеріал, який знайшов застосування у багатьох сучасних технологіях. Відносно доступні шляхи синтезу та направленої модифікації наночастинок SiO_2 дають можливість використовувати цей матеріал в якості основного компонента водовідштовхуючих покриттів. Модифікації підлягають як розміри і конфігурація частинок кремнезему, так і поверхня цих частинок з метою надання їм гідрофобних властивостей. Контроль морфології частинок SiO_2 дає можливість отримувати на виході продукти мікро- та нано- масштабу, що відкриває шлях до створення ієрархічних поверхневих структур. Саме такими структурами володіють усі відомі природні приклади водовідштовхуючих поверхонь, які й намагається відтворити сучасна наука. Поєднання необхідних геометричних та гідрофобних параметрів частинок діоксиду кремнію дає можливість отримувати покриття, здатні найбільш ефективно виконувати перелічені вище водовідштовхувальні функції.

Встановлено, що передумовою для створення водовідштовхуючих покриттів є комбінація низькоенергетичної поверхні та наявності просторової рельєфної структури на ній. При чому для підвищення ефективності таких покриттів рельєфна структура має бути утворена нерівностями мікро- та наномасштабу. Використаний в роботі діоксид кремнію повністю відповідає цим вимогам і дає можливість одержувати покриття з високими водовідштовхувальними властивостями.

Показано вплив зміни концентрацій основних реагентів процесу, а також температури та тривалості проведення реакції. Характер концентраційних залежностей тетраетоксисилану, аміаку та води має чітко виражений екстремальний характер з максимумом для кожного окремого реагенту, що може бути пояснено балансом між процесами гідролізу, конденсації та агрегації частинок – продукту реакції. Показано, що температура також є важливим фактором регулювання розміру частинок. Збільшення температури дозволяє знижувати цей параметр до 4-5 разів, що пояснюється підвищенням теплової рухливості олігомерів під час конденсації. У той же час, існує певна межа температури, при якій система стикається з агрегативною нестійкістю продуктів, що утворюються.

Показано, що зміна діелектричної проникності розчинника може служити інструментом для регулювання розмірів частинок діоксиду кремнію.

Сформульовано та описано основні методи регулювання розміру частинок діоксиду кремнію. Залежно від заданого розміру частинок кремнезему, варіюючи вище описані параметри розглянутими в роботі методами, можливий синтез частинок розміром від сотень нанометрів до мікрометрів.

В роботі було виявлено залежність між полярністю розчинника та розмірами наночастинок SiO_2 в ході синтезу Стобера. Встановлено, що введення розчинників з переважаючими дисперсійним та полярним параметрами Хансена дозволяє збільшити розмір отриманих частинок діоксиду кремнію від 500 до 1400 нм. Показано, що використання неполярних розчинників, наприклад ксилолу, у кількостях > 50 мас. % дає можливість отримати частинки більшого розміру, в порівнянні з тими, що утворюються при наявності в розчині порівняно більш високополярних розчинників, як то тетрагідрофуран чи етилацетат.

Незважаючи на те, що гранулометричний склад у більшості досліджених випадків став ширшим після заміни розчинника зі звичайного етанолу, було виявлено, що використання невеликих кількостей апротонного ТГФ і етилацетату призводить до його загострення.

Загалом встановлено, що збільшення розміру частинок діоксиду кремнію може бути досягнуто за рахунок використання розчинників з високими значеннями дисперсійного та полярного параметрів Хансена та низьким показником водневої взаємодії.

Встановлено, що критична концентрація наповнювача залежить від будови ланцюга плівкоутворювача. Так, для покриттів на основі відносно лінійного стирол-акрилового співполімеру АС-80 критична концентрація становить 6 мас. % діоксиду кремнію по відношенню до маси полімеру. В той же час для більш розгалуженого ацетату бутирату целюлози критична концентрація досягається за наявності 30 мас. % частинок SiO_2 .

За допомогою графічних залежностей кута змочування, поверхневої енергії та зображень СЕМ отриманих покриттів показано, що водовідштовхуючі властивості покриттів на основі стирол-акрилу та ацетату бутирату целюлози відрізняються в незначній мірі при досягненні критичної концентрації наповнювача. Таким чином, кут змочування покриттів на основі стирол-акрилу становить 134° , а ацетату бутирату - 127° , що вказує на однотипність просторової структури, утвореної на поверхні покриттів при наповненні гідрофобізованим діоксидом кремнію.

Показано, що використання системи наповнювачів дає змогу значно зменшити показник критичної концентрації покриттів. Це простежується на прикладі покриттів на основі стирол бутилметакрилату, критична концентрація для котрих при самостійному введенні діоксиду кремнію становить 50 мас. %, а за присутності в складі композиції подрібненого мармуру цей показник для SiO_2 зменшується до 3 мас. %.

Доведено ефективність використання гетерогенних наповнених систем з гібридною мікро- та наноструктурою в порівнянні з гомогенними. Так, кут змочування покриттів на основі стирол бутилметакрилату, наповнених подрібненим

мармуром та гідрофобізованим діоксидом кремнію становить 160° , в той час як покриття на основі стирол-акрилу та ацетату бутирату целюлози наповнені лише гідрофобізованими частинками SiO_2 мають показники у 134 і 127° відповідно.

За допомогою СЕМ мікроскопії було досліджено зміну морфології покриттів в залежності від зміни концентрації наповнювача.

Розглянуто можливості створення супергідрофобних поверхонь з подвійною нано- та мікроструктурною організацією. Встановлено, що мікроструктури, утвореної в ході лазерної абляції поверхні оксиду алюмінію, недостатньо для досягнення супергідрофобного стану поверхні.

Встановлено що тип модифікатора, який використовується для зниження поверхневої енергії наноструктури відіграє визначальну роль в питанні стабільності стану Касі при зниженні поверхневого натягу тестових рідин. Зокрема, заміна вуглеводневих модифікаторів, а саме поліетиленового воску та олеїнової кислоти на н-октилтриалкоксисилан та його фторований аналог дозволяє знизити поверхневу енергію переходу з $56\text{-}65$ до $46\text{-}49$ мН/м. Значення статичних кутів змочування водою при цьому залежить від типу модифікатору в меншому ступені.

Показано, що при створенні базової мікроструктури екстрактивним методом (наприклад, шляхом лазерної абляції) і використанні адитивних покриттів на основі наночастинок SiO_2 та органічної полімерної матриці вдається значно підвищити стабільність стану Касі та показники кутів змочування на $18\text{-}20$ градусів у порівнянні з показниками мікротекстури.

Вперше отримано водовідштовхуючу поверхню шляхом поєднання попередньо одержаної методом лазерної абляції мікроструктури на поверхні оксиду алюмінію з наноструктурою отриманою використанням діоксиду кремнію. Таким чином, шляхом обробки мікроструктурованої поверхні алюмінію кремнеземвмісними сполуками (ОСТЕО, POTS) вдалося отримати покриття з кутом змочування водою 160° .

Ключові слова: водовідштовхувальні покриття, наночастинок, діоксид кремнію, композиційні матеріали, гідрофобність, ієрархічна структура, модифікація, золь-гель метод.

ABSTRACT

Sivolapov P.V. Creation of water-repellent organo-mineral coatings using SiO₂ nanoparticles. – Qualification scientific paper, manuscript.

Doctor of Philosophy dissertation, specialty 161 - chemical technologies and engineering - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the development of methods for creating water-repellent coatings using SiO₂ nanoparticles. Such coatings can be used in the textile, aerospace, automotive, shipbuilding and aircraft industries. The introduction of silicon dioxide into the composition of coatings of this type allows to significantly reduce of their cost, increase functionality due to the controlled modification of nanoparticles, and reduce the negative impact on the human body and the environment.

Silica is a widespread, easily accessible, clean and safe material for the human body and the environment, which has found application in many modern technologies. Relatively accessible ways of synthesis and directional modification of SiO₂ nanoparticles make it possible to use this material as the main component of water-repellent coatings. Both the size and configuration of silica particles and the surface of these particles are subject to modification in order to give them hydrophobic properties. Controlling the morphology of SiO₂ particles makes it possible to obtain micro- and nano-scale products at the output, which opens the way to the creation of hierarchical surface structures. All known natural examples of water-repellent surfaces possess precisely such structures, which modern science is trying to reproduce. The combination of the necessary geometric and hydrophobic parameters of silicon dioxide particles makes it possible to obtain coatings that can most effectively perform the water-repellent functions listed above.

It was established that the prerequisite for creating water-repellent coatings is the combination of a low-energy surface and the presence of a spatial relief structure on it. Moreover, in order to increase the efficiency of such coatings, the relief structure must be formed by micro- and nanoscale irregularities. The silicon dioxide used in the work fully meets these requirements and makes it possible to obtain a coating with high water-repellent properties.

The effect of changing the concentrations of the main reagents of the process, as well as the temperature and duration of the reaction is shown. The nature of the concentration dependences of tetraethoxysilane, ammonia, and water has a clearly expressed extreme character with a maximum for each individual reagent, which can be explained by the balance between the processes of hydrolysis, condensation, and aggregation of the reaction product particles. It has been shown that temperature is also an important factor in regulating particle size. Depending on the given size of silica particles, by varying the parameters described above by the methods discussed in the paper, it is possible to synthesize particles with a size from hundreds of nanometers to micrometers.

In the paper, the dependence between the polarity of the solvent and the size of SiO_2 nanoparticles during Stober's synthesis was revealed. It was established that the introduction of solvents with predominant dispersive and polar Hansen parameters allows to increase the size of the obtained silicon dioxide particles from 500 to 1400 nm. It is shown that the use of non-polar solvents, such as xylene, in quantities > 50 wt. % makes it possible to obtain particles of a larger size, compared to those formed in the presence of comparatively more polar solvents in the solution, such as tetrahydrofuran or ethyl acetate.

Despite the fact that the granulometric composition in most of the studied cases became wider after replacing the solvent with ordinary ethanol, it was found that the use of small amounts of aprotic THF and ethyl acetate leads to its exacerbation.

In general, it was established that an increase in the size of silicon dioxide particles can be achieved due to the use of solvents with high values of dispersion and polar parameters of Hansen and a low index of hydrogen interaction.

It was established that the critical concentration of the filler depends on the structure of the film-forming chain. Thus, for coatings based on relatively linear styrene-acrylic copolymer AC-80, the critical concentration is 6 wt. % of silicon dioxide in relation to the weight of the polymer. At the same time, for the more branched cellulose butyrate acetate, the critical concentration is reached in the presence of 30 wt. % of SiO_2 particles.

With the help of graphical dependences of the wetting angle, surface energy and SEM images of the obtained coatings, it is shown that the water-repellent properties of coatings based on styrene-acrylic and cellulose butyrate acetate differ slightly when the

critical concentration of the filler is reached. Thus, the wetting angle of coatings based on styrene-acrylic is 134° , and that of acetate butyrate is 127° , which indicates the uniformity of the spatial structure formed on the surface of the coatings when filled with hydrophobized silicon dioxide.

It is shown that the use of a system of fillers makes it possible to significantly reduce the indicator of the critical concentration of coatings. This can be seen on the example of styrene-butyl methacrylate coatings, the critical concentration for which when silicon dioxide is introduced independently is 50 wt. %, and with the presence of crushed slag in the composition, this indicator for SiO_2 decreases to 3 wt. %.

The effectiveness of the use of heterogeneous filled systems with a hybrid micro- and nanostructure compared to homogeneous ones has been proven. Thus, the wetting angle of coatings based on styrene-butyl methacrylate filled with grinded marble and hydrophobized silicon dioxide is 160° , while coatings based on styrene-acrylic and cellulose acetate butyrate filled only with hydrophobized SiO_2 particles have values of 134° and 127° , respectively.

With the help of SEM microscopy, the change in the morphology of the coatings depending on the change in the concentration of the filler was investigated.

The possibilities of creating superhydrophobic surfaces with dual nano- and microstructural organization are considered. It was established that the microstructure formed during laser ablation of the aluminum oxide surface is not sufficient to achieve a superhydrophobic state of the surface.

It was established that the type of modifier used to reduce the surface energy of the nanostructure plays a decisive role in the issue of stability and the Cassie state when the surface tension of the test liquids decreases. In particular, the replacement of hydrocarbon modifiers, namely polyethylene wax and oleic acid, with n-octyltrialkoxysilane and its fluorinated analogue allows to reduce the surface transition energy from 56-65 to 46-49 mN/m. The value of the static angles of water wetting depends on the type of modifier to a lesser extent.

It is shown that when creating the basic microstructure by an extractive method (for example, by laser ablation) and using additive coatings based on SiO_2 nanoparticles and an

organic polymer matrix, it is possible to significantly increase the stability of the Cassie state and the indicators of the wetting angles by 18-20 degrees compared to the indicators of the microtexture.

For the first time, a water-repellent surface was obtained by combining the previously obtained laser ablation microstructure on the surface of aluminum oxide with the nanostructure obtained using silicon dioxide. Thus, by treating the microstructured surface of aluminum with silicon-containing compounds (OSTEO, POTS), it was possible to obtain a coating with a water wetting angle of 160°.

Key words: water-repellent coatings, nanoparticles, silicon dioxide, composite materials, hydrophobicity, hierarchical structure, modification, sol-gel technology.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях, які включено до міжнародних

наукометричних баз даних:

Особистий внесок здобувача: [1-3] – проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів; [2-3] – підготовка статті до публікації.

1. Raks, V.A., Myronyuk, O.V., Baklan, D.V., Lysenko, O.M., Sivolapov, P.V. (2021). Novel Silica-Based Material with Nano-functional Groups for Analytical Application. Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications . NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, 263, 13-31. https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_2. (Scopus).
2. Myronyuk, O., Raks, V. A., Baklan, D., Vasyliiev, G., Vanagas, E., Kurdil, N., Sivolapov, P. (2021). Water repellent coatings with hierarchal structures obtained on anodized aluminum with femtosecond laser ablation. Appl. Nanosci, 12 (3), 523-531. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01697-8>. (Scopus, Q2).
3. Sivolapov, P., Myronyuk, O., Baklan, D. (2022). Synthesis of Stober silica nanoparticles in solvent environments with different Hansen solubility parameters. Inorganic Chemistry Communications, 109769. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109769>. (Scopus, Q2).

Статті у наукових фахових виданнях України:

Особистий внесок здобувача: [4-6] – проведення експериментальних досліджень та аналіз результатів; [6] – планування експерименту, розробка експериментальних композицій, підготовка статті до публікації.

4. Myronyuk O., Prydatko, A., Sivolapov P., Svidersky V. (2014). Aspects of polymer surfaces wetting. East.-Eur. J. Enterp. Technol., 1(6), 23-26. doi:10.15587/1729-4061.2014.20797. (Фаховий).
5. Kharchenko, A., Myronyuk, O., Melnyk, L., Sivolapov, P. (2018). Analysis of methods of regulation of silicon dioxide particles size obtained by the Stober method. Technol. Audit Prod. Reserves, 2(3(40)), 9–16. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.128571>. (Фаховий, категорія Б).
6. Sivolapov, P., Myronyuk, O., Baklan, D., Berehovyj, T. (2021). Formation of effective concentration of film forming superhydrophobic coatings based on silicon dioxide. Technol. Audit Prod. Reserves, 3(3(59)), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.233535>. (Фаховий, категорія Б).

Публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

7. Owens-Wends characterization of superhydrophobic shift. Sivolapov P.V., Myronyuk O.V., Raks V.A., Baklan D.V., Lysenko O.M. 2020 Nano Conference.
8. Influence of solvent polarity on stober particles size. Pavlo Sivolapov, Oleksiy Myronyuk, Denis Baklan, Valentyn Svidersky. Open readings 2022.
9. Встановлення точки супергідрофобності покриттів в залежності від типу плівко утворювача. Сиволапов П.В., Миронюк О.В. Тези конференції ХТФ КПІ 2020.

ЗМІСТ

Вступ	14
Розділ 1 Властивості водовідштовхуючих покриттів.	19
Методи їх отримання та сфери застосування	
1.1 Основи водовідштовхувальних властивостей	19
1.1.1 Поверхневий натяг	19
1.1.2. Вільна поверхнева енергія	20
1.1.3. Міжфазний натяг	20
1.1.4. Явище гідрофільності, гідрофобності і супергідрофобності	21
1.2 Технології виготовлення водовідштовхуючих покриттів	23
1.3 Перспективні сфери застосування водовідштовхуючих покриттів	26
1.4 Супергідрофобні покриття створені за адитивною технологією, зокрема нанесенням композитів, зокрема таких, що містять діоксид кремнію	29
1.5 Опис впливу різних факторів на результати синтезу Стобера	31
1.6 Визначення мети та постановка задач	41
Висновки до розділу 1	43
Розділ 2 Матеріали і методи дослідження	44
2.1 Науково-теоретичне обґрунтування вибору об'єктів дослідження	44
2.2 Матеріали для дослідження, їх основні фізико-хімічні властивості	45
2.2.1 Плівкоутворювачі	45
2.2.2 Структуроутворюючий елемент	48
2.2.3 Реактиви для синтезу Стобера	49
2.2.4 Розчинники	51
2.2.5 Мікронаповнювачі	53
2.2.6 Алюмінієві плити та гідрофобізатори їх текстурованої поверхні	54

	12
2.3 Методи дослідження	57
2.3.1 Синтез Стобера	57
2.3.2 SEM мікроскопія	58
2.3.3 Аналіз мікроскопічних зображень	58
2.3.4 Вимірювання кутів (гоніометрія)	59
2.3.5 ІЧ-спектроскопія	61
2.3.6 Вимірювання поверхневої енергії за методикою Оуенса-Вендта	61
2.3.7 Методика випалювання лазером	63
Висновки до розділу 2	65
Розділ 3 Опис властивостей діоксиду кремнію	67
3.1 Опис впливу полярності розчинників на розмір частинок SiO ₂	67
Висновки до розділу 3	83
Розділ 4 Одержання водовідштовхуючих покриттів за допомогою наночастинок діоксиду кремнію адитивними методами	85
4.1 Формування покриттів з AC-80	85
4.2 Формування покриттів з САВ	91
4.3 Формування покриттів з SBM	97
4.4 Принципи формування критичної концентрації	102
Висновки до розділу 4	106
Розділ 5 Створення систем з підвищеною здатністю до водовідштовхування на основі наночастинок діоксиду кремнію з використанням мікротекstur як базових шарів	108
5.1 Лазерне текстурування поверхні	108
5.2 Екстрактивні нанотекстури	114
5.3 Модифікація мікротекstur адитивними покриттями наночастинок SiO ₂	120

	13
Висновки до розділу 5	125
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	128

ВСТУП

Актуальність теми. Водовідштовхувальні покриття мають величезний потенціал використання у багатьох сферах виробництва та життєдіяльності. Такі покриття можуть застосовуватися в текстильній, аерокосмічній, автомобільній, судно- та літакобудівній галузях [1]. Основною перевагою використання водовідштовхуючих покриттів в перелічених сферах застосування є забезпечення низького рівня контакту води з покритою поверхнею. Завдяки цій властивості забезпечується захист від корозії, утворення та накопичення конденсату, пилу, бруду і льоду; зменшення темпів нарощування та негативного впливу мікроорганізмів на поверхнях важливих технічних вузлів та елементів вартісного устаткування.

Окрім забезпечення низького контакту з водою до водовідштовхуючих покриттів ставиться вимога екологічної безпеки. Більшість покриттів такого типу створенні із використанням шкідливих фторовмісних речовин [2-3], оскільки вони мають порівняно низьку поверхневу енергію і тому залишаються практично інертними до дії води. Крім енергетичного стану поверхні на водовідштовхувальну дію сильно впливає поверхнева структура покриттів. Так, найсильнішими водозахисними властивостями володіють поверхні з розвиненою мікро- та наношорсткістю [4]. Тому постає задача пошуку екологічно безпечного і здатного утворювати поверхневі структури матеріалу як основного інгредієнта для водовідштовхуючих покриттів.

Перспективним з цієї точки зору вважається діоксид кремнію [5-6]. Це широко поширений, легкодоступний, чистий та безпечний по відношенню до людського організму та довкілля матеріал, який знайшов застосування у багатьох сучасних технологіях. Відносно доступні шляхи синтезу та направленої модифікації наночастинок SiO_2 дають можливість використовувати цей матеріал в якості основного компонента водовідштовхуючих покриттів. Модифікації підлягають як розміри і конфігурація частинок кремнезему, так і поверхня цих частинок з метою надання їм гідрофобних властивостей. Контроль морфології частинок SiO_2 дає

можливість отримувати на виході продукти мікро- та нано- масштабу, що відкриває шлях до створення ієрархічних поверхневих структур. Саме такими структурами володіють усі відомі природні приклади водовідштовхуючих поверхонь, які й намагається відтворити сучасна наука. Поєднання необхідних геометричних та гідрофобних параметрів частинок діоксиду кремнію дає можливість отримувати покриття, здатні найбільш ефективно виконувати перелічені вище водовідштовхувальні функції.

На сьогоднішній день відсутній технологічний метод отримання водовідштовхуючих покриттів із задовільною здатністю до масштабування. Більшість описаних у літературі методик здатні до відтворення тільки в лабораторних умовах, а покриття, отримані в рамках таких робіт рідко підпадають під категорії екологічно нешкідливих. У зв'язку з цим, створення водовідштовхуючих покриттів із використанням наночастинок діоксиду кремнію є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі (№ держреєстрації 0122U002645).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розробка методів створення водовідштовхуючих органо-мінеральних покриттів з використанням наночастинок SiO_2 .

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні задачі:

- аналіз передумов отримання водовідштовхуючих покриттів;
- встановлення зв'язку між умовами синтезу та геометричною конфігурацією нанорозмірних частинок Стобера;
- створення водовідштовхуючих покриттів з ієрархічною поверхневою структурою із використанням гідрофобізованого діоксиду кремнію адитивним методом;

- визначення критичної концентрації наповнювача отриманих водовідштовхуючих покриттів;
- отримання ієрархічної структури шляхом створення нанонерівностей, утворених введенням діоксиду кремнію на мікрорельєфну поверхню, одержану в ході лазерної абляції.

Об'єкт дослідження – взаємозв'язок між складом, поверхневою структурою та гідрофобними властивостями водовідштовхуючих покриттів.

Предмет дослідження – особливості отримання водовідштовхуючих покриттів із використанням наночастинок діоксиду кремнію.

Методи дослідження. Інфрачервона спектроскопія (ІЧ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), вимірювання статичного кута змочування (WCA), визначення поверхневої енергії методом Оуенса-Вендта, метод лазерної абляції.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше виявлено залежність між полярністю розчинника та розмірами наночастинок SiO_2 в ході синтезу Стобера. Встановлено, що введення розчинників з переважаючими дисперсійною та полярною термодинамічними складовими дозволяє збільшити розмір отриманих частинок діоксиду кремнію від 500 до 1400 нм.
2. Вперше визначено критичні концентрації гідрофобізованого нанорозмірного діоксиду кремнію для покриттів на основі стирол-акрилового співполімеру, ацетату бутриату целюлози та стирол-бутилметакрилату. Отримані значення становлять відповідно 6, 30 та 50 мас. % наповнювача по відношенню до маси полімеру.
3. Виявлено, що використання нанорозмірного діоксиду кремнію, обробленого диметилдихлорсиланом при використанні його як єдиного наповнювача не є ефективним методом отримання водовідштовхуючих покриттів, кути змочування яких становлять $127-134^\circ$. Натомість поєднання в композиції мікророзмірного мінерального наповнювача (наприклад меленої крейди) разом з нанорозмірним SiO_2 дає можливість отримати

покриття з досконалою поверхневою структурою, і як наслідок – високими гідрофобними властивостями у вигляді кута змочування 160° , і кута скочування 2° .

4. Вперше отримано водовідштовхуючу поверхню шляхом поєднання попередньо одержаної методом лазерної абляції мікроструктури на поверхні оксиду алюмінію з наноструктурою отриманою використанням діоксиду кремнію. Кут змочування такої поверхні сягає 160° .

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено основи створення водовідштовхуючих покриттів з ієрархічною поверхневою структурою з використанням поширеного в природі і гнучкого в контексті модифікації матеріалу – діоксиду кремнію.

Встановлено взаємозв'язок між термодинамічними параметрами розчинників і розмірами наночастинок діоксиду кремнію отриманих в ході синтезу Стобера. Отриману інформацію можна використовувати для прогнозування і контролю гранулометрії частинок Стобера при плануванні синтезу в залежності від поставленої задачі.

Особистий внесок здобувача. Автором дисертації було проведено інформаційний пошук щодо існуючих методів отримання водовідштовхуючих покриттів, найбільш часто використовуваних матеріалів для їх створення та перспективності використання діоксиду кремнію в якості основного реагенту. Усі експериментальні роботи були заплановані та виконані здобувачем з подальшим аналізом та інтерпретацією результатів. Зокрема здобувачем було проведено синтез наночастинок діоксиду кремнію, вивчено гранулометрію отриманих частинок, визначено взаємозв'язок між термодинамічними показниками розчинників та розміром утворених частинок SiO_2 , приготовано та нанесено водовідштовхуючі покриття на основі стирол-акрилу, ацетату бутирату целюлози та стирол бутілметакрилату, виміряно кути змочування та поверхневу енергію отриманих покриттів, визначено критичну концентрацію діоксиду кремнію для цих покриттів, прийнято участь у процесі лазерної абляції та поверхневої обробки металевих субстратів.

Постановка наукової задачі та супутніх завдань, обговорення результатів, формулювання головних акцентів та висновків дисертації проведено з науковим керівником. Співавторами здобувача у наукових роботах виступають науковий керівник та дослідники суміжних з темою дисертації дисциплін.

Апробація результатів. Результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи були обговорені на трьох наукових конференціях, зокрема: 2020 NanoConference (м. Львів), OpenReadings 2022 (Вільнюс) та VIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2020 р.).

Публікації. За темою дисертації було опубліковано 5 наукових праць, серед них: 2 статті у наукових фахових виданнях України; 2 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах WoS і Scopus; 1 стаття у виданні віднесеному до 1-3 кuartилів.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел, додатку. Загальний обсяг роботи складає 151 сторінку, з них 114 – основного тексту. Дисертація містить 13 таблиць та 44 рисунки, Список використаних джерел містить 196 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ ВОДОВІДШТОВХУЮЧИХ ПОКРИТТІВ. МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ ТА СФЕРИ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Основи водовідштовхувальних властивостей

1.1.1 Поверхневий натяг

Основним параметром, що визначає водовідштовхувальну здатність покриттів є поверхнева енергія, або – поверхневий натяг.

Як правило [7] водовідштовхувальними властивостями володіють матеріали, які володіють низькою поверхневою енергією, наприклад полімери, парафіни, жири та олії. Потрапивши на поверхню одного з перелічених матеріалів крапля води не розтікається нею, а зберігає округлу форму. Така поведінка свідчить про неможливість води змочити, тобто провзаємодіяти з конкретною поверхнею, оскільки вода характеризується високим значенням поверхневого натягу. Форму краплі визначає результат взаємодії поверхневих енергій трьох фаз (твердого тіла, рідини і повітря) у точці контакту.

Явище поверхневого натягу полягає в прагненні поверхні рідини при сталому об'ємі прийняти таку форму, що матиме найменш можливе значення площі поверхні [8]. Оскільки в більшості випадків водовідштовхувальні покриття взаємодіють з водою у рідкому стані, то й аспекти поверхневого натягу буде слушно розглянути на її прикладі. Варто зазначити, що на зовнішній поверхні молекули води менше взаємодій між молекулами, ніж у внутрішньому об'ємі. За рахунок цього будь-яка крапля води в стані невагомості приймає сферичну форму як таку, що володіє найменшою площею поверхні. Потрапивши на тверду поверхню крапля рідини втрачає свою сферичну форму, піддаючись впливу гравітації. Для невеликих розмірів рідких крапель домінує поверхневий натяг, тоді як для крапель великих розмірів поверхневий натяг поступається дії гравітаційної сили [9]. Це пояснюється тим, що поверхневий натяг залежить від розміру краплі тоді як сила тяжіння залежить від маси краплі рідини. Це співвідношення вказує на те, що коли розмір

краплі рідини великий, то її форма буде спотворюватися через домінування сили тяжіння над поверхневим натягом, тоді як у випадку малого розміру краплі її форма буде сферична через переважання поверхневого натягу над силою тяжіння [10].

1.1.2. Вільна поверхнева енергія

Як правило, у речовині хімічні зв'язки виникають між молекулами і для розриву таких зв'язків потрібно прикласти певну кількість енергії. Молекули, які не беруть участь у хімічних зв'язках і розташовані на поверхні, виявляють високу потенційну енергію порівняно з молекулами які беруть участь у хімічному зв'язку всередині об'єму речовини. Ці поверхневі молекули з більшою енергією відповідають за генерацію вільної поверхневої енергії [11].

З точки зору термодинаміки такі відомі терміни як поверхнева вільна енергія, сила поверхневого натягу, густина поверхневої енергії, поверхневий натяг мають певні відмінності [12-13]. У випадку дослідження водовідштовхувальних поверхонь, за умови термодинамічної рівноваги, тобто за постійних температури й тиску всі ці параметри стають майже однаковими [14]. В умовах відсутності адсорбції на поверхні розділу фаз поверхневий натяг також можна вважати тотожним вільній поверхневій енергії. Зазвичай суха поверхня має меншу поверхневу енергію порівняно з мокрою. Через те, що водовідштовхувальне покриття характеризується низькою поверхневою енергією крапля води при контакті з нею приймає сферичну форму для зменшення площі контакту розділу фаз рідина-повітря. Крім того, шорсткість поверхні додатково зменшує поверхневу енергію. Таким чином, крапля води демонструє вищий крайовий кут змочування на шорсткій поверхню (низька поверхнева енергія) і менший крайовий кут змочування на гладкій поверхні (висока поверхнева енергія) [15].

1.1.3. Міжфазний натяг

У ширшому розумінні межфазний натяг визначається як робота, яку потрібно витратити, для збільшення розміру поверхні розділу між двома контактуючими фазами, які не змішуються одна з одною. У вузькому сенсі цей термін стосується

меж фаз рідина/рідина та рідина/тверда фаза, тоді як для межі розділу рідина/газ ми маємо на увазі поверхневий натяг, а для межі розділу тверда/газоподібна речовина ми маємо на увазі вільну енергію поверхні (1) [16-17]. У випадку коли крапля води лежить на твердій підкладці, тобто взаємодіють такі поверхні розділу як тверде тіло-газ та тверде тіло-рідина баланс сил описує міжфазний натяг.

$$P_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} > 0 \quad (1)$$

де P_s – розподілення сили міжфазної взаємодії.

Результуючим ефектом від усіх трьох видів міжфазного натягу (тверде тіло-рідина, тверде тіло-газ, рідина-газ) буде форма краплі рідкої води на твердому тілі (Рис 1.1).

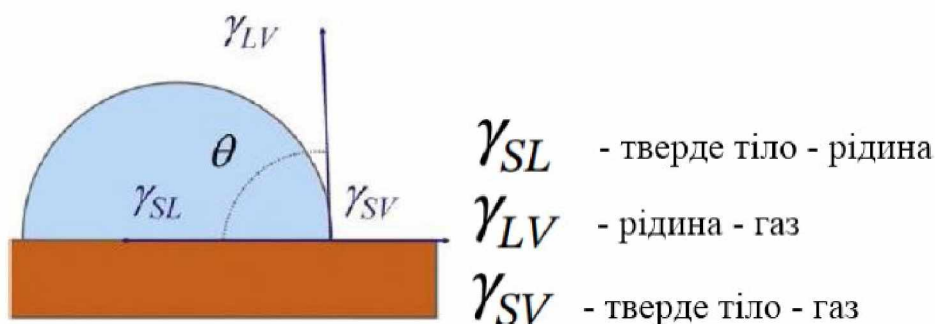


Рис. 1.1 Схематичне зображення вимірювання рівноважного кута змочування рідиною твердою поверхні на межі розподілу трьох фаз: (тверде тіло – газ; тверде тіло – рідина; газ – рідина) [18]

На шорсткій поверхні краплі води прийматимуть несферичні форми з метою зменшення їх поверхневої вільної енергії. Така поведінка призводить до зміни площі всіх трьох міжфазних взаємодій, зберігаючи об'єм постійним [7]. В залежності від розміру краплі води буде змінюватися вплив гравітаційної сили на її форму. Як правило, невелика крапля води на гладкій поверхні намагатиметься залишатися у формі кулі, тоді як порівняно більша крапля води спробує розтіктися поверхнею.

1.1.4. Явище гідрофільності, гідрофобності і супергідрофобності

Кількісним показником результату взаємодії поверхневої енергії трьох фаз у випадку контакту краплі рідкої води з твердою поверхнею на повітрі є кут

змочування θ . Цей параметр вказує на те чи відбувається змочування водою твердої поверхні чи ні й визначається за рівнянням Юнга (2).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

де θ – крайовий кут змочування водою.

В залежності від значення кута змочування тверду поверхню можна ідентифікувати як гідрофільну чи гідрофобну. Якщо γ_{SV} менше, ніж γ_{SL} , тоді контактний кут краплі рідини зменшиться до $< 90^\circ$, так що поверхня може бути визначена як гідрофільна за своєю природою. У випадку коли γ_{SV} більше, ніж γ_{SL} , то контактний кут краплі рідини збільшиться до $> 90^\circ$, тому поверхню можна позначити як гідрофобну. Якщо γ_{SV} дорівнює γ_{SL} , то контактний кут краплі рідини стає 90° , що вважається межею між гідрофільною та гідрофобною поверхнею [19]. Крім того, виділяють особливі стани поверхні під час змочування, як от супергідрофільний та супергідрофобний. Характеристиками супергідрофобного стану є значення кута змочування від 150 до 180° та наявність мікро- та нанорельєфу на поверхні [20]. В результаті взаємодії рідкої води з такою поверхнею змочування не відбувається і крапля води миттєво відстрибує від неї. Супергідрофільні поверхні навпаки дуже інтенсивно змочуються водою, яка миттєво розтікається плівкою. Теоретично граничний кут змочування такої поверхні сягає менше 10° , хоча на практиці його виміряти майже неможливо.

Приклади поверхонь, які демонструють найбільш характерні види змочування зображені на Рис. 1.2.



Рис. 1.2 Класифікація типу поверхні в залежності від значення крайового кута змочування:

a – супергідрофільність; *б* – гідрофільність;
в – гідрофобність; *г* – супергідрофобність

1.2. Технології виготовлення водовідштовхувальних покриттів

Існує багато різноманітних технологій виготовлення водовідштовхувальних покриттів [21]: електрохімічне осадження; електропрядіння та електронапилення; хімічне осадження з парової фази; пошарове осадження; метод поділу фаз; метод літографії; золь-гель метод та біоінспірована технологія. Наведені приклади мають як свої переваги так і недоліки та різняться між собою за: вартістю, якістю, екологічністю, підвищеними вимогами до умов синтезу та отримання, контролем товщини покриття, міцності адгезії, прозорості тощо. Також важливою відмінністю між технологіями є проблема з масштабуванням та запуском технологій в промислових масштабах з постійною відтворюваністю та однорідною якістю нанесення покриттів.

Електрохімічне осадження визначається як процес осадження йонів металу на катоді з подальшим утворенням твердої фази. Обов'язковою умовою протікання даного процесу є достатня сила електричного струму, що протікає через розчин електроліту, в який занурений катод. Даний спосіб є одним із найперспективніших, оскільки використовуючи його легко контролювати кінетику росту поверхні і зручно створювати різні морфології поверхні на великих площах [22]. До переваг електрохімічних процесів варто віднести відносну простоту у відтворенні та багатий перелік форм, яких можна надавати об'єктам такого «синтезу», а саме: трубки, голки, дендрити, волокна, листи тощо [23]. Відомо багато технологій отримання матеріалів даним методом, які також можуть бути використані для виготовлення водовідштовхуючих покриттів: електрохімічне осадження, зокрема анодне окислення, осадження гальванічних елементів, полімеризація та електрохімічне анодування [24]. Однак такі методи дорогі і не можуть забезпечити прозорості водовідштовхуючих покриттів за рахунок залучення металів в своєму складі. Основне призначення таких покриттів – протикорозійний захист металів і сплавів [25].

Метод електропрядіння (electrospinning) використовується для виробництва волокон діаметром у сотні нанометрів за рахунок витягування полімерних ниток або розплавів під дією електричного поля [26]. Електронапилення (electrospraying) в

свою чергу дозволяє формувати різні об'єкти, зокрема плівки, із розплавів полімерів, які подаються через форсунки в середовище із високим електричним потенціалом [27].

Як правило, технологія електропрядіння асоціюється зі створенням волокон, а електронапилення - з глобулами [28]. Ці методи мають невисоку вартість, але використовуючи їх важко отримати водовідштовхуючі покриття великого розміру. Відмінність цих методів полягає в тому, що електронапиленням можна одержати прозорі супергідрофобні покриття.

Метод хімічного осадження з парової фази (chemical vapor deposition, CVD) полягає в конденсації реагентів із газової фази за рахунок чого утворюється твердий матеріал із заданими функціями та властивостями [29-30]. CVD є високоточним методом і часто використовується для створення різноманітних наноструктур, таких як нанотрубки, наночастинки, нановолокна, наногребінці, нанострижні, нанокульки тощо. Основним недоліком є те, що за його допомогою складно отримати зразки великого розміру, а також це досить дорогий процес синтезу [31].

Пошарове осадження (layer-by-layer deposition, LBL) — це періодична техніка, в ході якої створюється тонкий шар зарядженого матеріалу, адсорбуючи його на твердій/напівтвердій підкладці. Послідовні шари можуть бути нанесені поверх іншого шару, що складається з матеріалу протилежного заряду, і призводять до утворення багатошарової єдиної структури, що має товщину нанорівня. Покроковим пошаровим нанесенням можна отримати передбачувану товщину покриття. На сьогоднішній день метод LBL є одним із найдосконаліших методів отримання водовідштовхуючих покриттів з великою різноманітністю мікро- та нано- структур покриття [22]. Основною перевагою техніки LBL є ідеальний контроль товщини плівок та покриттів [32-36]. Основним недоліком цієї методики є трудомісткість і застосування обмеженої кількості матеріалів, які можуть бути використані в даній технології.

В основі методу поділу фаз (phase separation technique) лежить осадження полімеру із низько- або висококончисеної фази. Найчастіше для цього використовують метилхлорсилан. Даний метод є одним із найпростіших і

найдешевших шляхів виготовлення водовідштовхуючих покриттів за рахунок невеликої кількості необхідних для відтворення реагентів та простоти самої процедури. Цим методом можна виготовляти наноструктури різної форми, розміру та морфології [37-38]. В той же час обмежене коло матеріалів для використання постає істотним недоліком даного методу. Морфологічні особливості синтезованих наноструктур в основному залежать від концентрації метилтрихлорсилану, вологості, температури та часу реакції [39-40]. Завдяки можливості контролювати умови реакції при синтезі, можливо створити наноструктури у формі нановолокон і наносфер в яких буде розвинені різні розміри – тобто ієрархічна структура, яка може послугувати основою для супергідрофобного покриття.

Методика літографії заснована на розмножуванні повторюваної структури поверхні. Ця техніка може забезпечити багатократне нанесення точної репліки, яка обирається в залежності від умов. Основними типами методу літографії є фотолітографія та оптична літографія, м'яка літографія, рентгенівська літографія, електронно-променева літографія та нанолітографія тощо [41-44]. До недоліків даної технології слід віднести використання небезпечних травників (плавикова кислота, суміш фтороводневої, нітратної та оцтової кислот). Для одержання водовідштовхувальних покриттів цим методом часто використовують галогензаміщені силани та силоксани різної будови.

Золь-гель є методом синтезу різноманітних наноструктур шляхом розчинення вихідних речовин (в ролі яких дуже часто виступають алкооксида) у воді чи спирті за рахунок реакцій гідролізу, що активуються при нагріванні або перемішуванні. Він є швидким, низькотемпературним та екологічно чистим і підходить для виробництва різноманітних наноструктур із численними морфологічними особливостями в об'ємних наноструктурах водовідштовхуючих покриттів та плівок [45]. Класичним в контексті одержання водовідштовхуючих покриттів є синтез частинок діоксиду кремнію різного розміру, що дозволяє «побудувати» ієрархічну структуру на поверхні плівки. Метод має деякі недоліки, такі як точний контроль товщини та проблема з розтріскуванням нанесених плівок внаслідок термічної

обробки. Зазвичай для нанесення плівок використовуються такі шляхи: нанесення розпиленням, нанесення центрифугуванням і нанесення покриття зануренням [46].

Біоінспірована технологія (MIS), є трендовою стратегією для контролю матеріалів та їх характеристик [47-48]. Основою для неї постало вивчення адгезії протеїнів м'язів ноги моллюсків, до яких належать лізин та дигідроксіфеніламін. MIS почали стрімко досліджувати та використовувати в галузі інженерії матеріалів через можливість багатоцільової модифікації поверхонь [49-54]. MIS є одним із найзручніших методів нанесення водовідштовхувальних покриттів за рахунок високої адгезії отримуваних покриттів до субстратів будь-якого типу [55-60].

1.3 Перспективні сфери застосування водовідштовхуючих покриттів

З урахуванням вищенаведеного переліку технологій отримання водовідштовхуючих покриттів та особливостей їх плівок можна розглянути широкий спектр областей застосування: покриття з властивостями самоочищення; захист від біонарощування за допомогою функціональних покриттів; покриття з антибактеріальними властивостями; протиліодові покриття; масловідштовхувальні (суперолеофобні) покриття; покриття для обслуговування сонячних елементів. В цьому підрозділі будуть перераховані сфери застосування в яких вже відпрацьована експлуатація функціональних водовідштовхувальних покриттів в складних кліматичних, біологічних, атмосферних, погодних, мікробіологічних, противірусних умовах [61-65].

Покриття, які можуть самоочищатися вважаються досить перспективними з практичної і технічної точки зору. Такий вид покриттів повинен самостійно позбавлятися бруду шляхом видалення його зі своєї поверхні. Існує декілька основних шляхів для досягнення властивостей самоочищення. Перша стратегія полягає у використанні фотокаталітичних добавок, які можуть розкласти органічні забруднювачі за допомогою ультрафіолету від сонячних променів. Найпоширенішими фотокаталізаторами є діоксид титану та споріднені до нього сполуки. Другий підхід полягає в проектуванні поверхні покриття з ярко вираженими гідрофобними властивостями [66-68]. Збільшення шорсткості поверхні

має критичне значення для властивостей самоочищення. Фотокаталітичні та водовідштовхувальні стратегії можуть бути одночасно використані для збільшення ефективності наноструктурованих матеріалів такого типу.

Захист від біонарощування проявляється при зануренні будь-якого об'єкту в морську воду, коли мікроорганізми (бактерії та найпростіші), бентос (діатомові водорості) та наночастинки прикріплюються до його поверхні і як наслідок утворюють біоплівку. Збитки від наслідків біонарощування в морських умовах та інших галузях промисловості сягають мільярдів доларів щороку [69-70]. Захист від обростання покриття можна розділити на два класи: такі як самополірувальні покриття (SPC) і покриття на основі фтору (FRC). Ефективне покриття проти обростання має володіти такими властивостями, як довговічність, хороша адгезія, інгібування корозії, гладкість, легке нанесення, швидке висихання, низька вартість і легка доступність. Останнім часом водовідштовхуючі покриття розглядають як найперспективніший варіант вирішення цієї проблеми [71]. Покриття на основі фтору не запобігає колонізації біоплівки, але перешкоджає адгезії забруднення в майже всіх можливих динамічних умовах [72].

Актуальність в потребі антибактеріальних покриттів стала дуже високою, після появи вірусу Ковід-19. Цей вид покриттів має потенційне застосування особливо в громадських місцях, де присутній високий бактеріальний ризик. Відомим і дієвим методом антибактеріального покриття є використання наночастинок срібла та його похідних [73]. Нещодавно також з'явився спосіб отримання багатофункціонального покриття на основі шовку. Шовк був покритий водовідштовхувальним шаром функціональних груп та наночастинок кремнезему [74]. Таким чином було отримано багатофункціональний матеріал з антимікробними, водовідштовхуючими та олеофобними властивостями, який не змочується водою та жирами. Захисне покриття на основі модифікованого водовідштовхувального та олеофобного шовку перешкоджає розвитку бактерій і мікроорганізмів на субстраті [75-76].

Захист від ожеледі є однією з варіацій використання властивостей водовідштовхувальних покриттів, яка може допомогти усунути багато ефектів

пов'язаних з цим явищем, зокрема обмерзання літаків та інших дороговартісних конструкцій, що експлуатуються в умовах низьких температур. У літературі ці покриття також називають айсфобними [77-79]. Для розробки такого виду покриттів необхідно враховувати багато факторів: взаємодію між водою та твердою поверхнею, механізми зародження льоду та параметри адгезії льоду до твердої поверхні [80]. Водовідштовхуючі покриття демонструють низьку міжфазну енергію та знижують адгезію льоду. Останнє важливо для легкого прибирання льоду з поверхні механічним шляхом [81].

Водовідштовхуючі поверхні часто змочуються маслом та іншими рідинами з меншим поверхневим натягом (поверхневий натяг води становить 72 мН/м порівняно з 30-35 мН/м для масла) [82]. Суперолеофобні поверхні в природі зустрічаються рідко. Їх особливість полягає в тому, що вони мають контактний кут змочування масла вище, ніж 90° або іноді навіть 150° і характеризуються малим гістерезисом [83]. Покриття, які володіють як водовідштовхувальними, так і масловідштовхувальними властивостями мають великі перспективи, тому їх розробці приділяють багато уваги [84]. Як приклад набуття властивостей водо-та масловідштовхування можна привести каолін, який при обробці у стеариновій кислоті та етанолі має водовідштовхувальні властивості, в свій час при обробці перфтороктановою кислотою та гідроксидом натрію його поверхня стає масловідштовхувальною. Масловідштовхувальні покриття також можуть мати властивості антибактеріального захисту, стійкості до корозії, захоплення та транспортування нафти, відділення нафти/води, самоочищення та інші [85].

Покриття для обслуговування сонячних батарей здатні істотно збільшити ефективність роботи системи сонячних елементів, яка значною мірою залежить від кількості випромінювання, що падає на поверхню панелей. Масив кремнієвих сонячних елементів розміщений під захисним склом, поверхня якого зазнає забруднення через різні екологічні фактори, які сильно впливають на ефективність потрапляння сонячних променів на поверхню цих самих елементів [86-87]. Зрозуміло, що чим чистіша поверхня сонячних панелей тим більше вона виробляє енергії в порівнянні з забрудненими панелями. Дрібні частинки пилу знижують

ефективність фотоелектричних елементів в меншій мірі ніж грубі. Вчені і дослідники відмічають, що при нанесенні водовідштовхуючих та супергідрофобних покриттів на сонячні елементи, вони здатні до самоочищення. Коли краплі води падають на водовідштовхуючу поверхню, вони скочуються вниз, збираючи частинки пилу [88-89]. Збір частинок пилу відбувається завдяки згортанню краплі води і її скочуванню по скляній поверхні, під час якого крапля збирає забруднення, збільшуючи ефективність роботи сонячної установки без ручного миття чи створення засобів за типом автомобільних двірників. Очевидно, що однією з основних вимог до таких покриттів є надзвичайно висока прозорість їх поверхні, що в свою чергу істотно перешкоджає масовому інтегруванню цих покриттів.

1.4. Супергідрофобні покриття створені за адитивною технологією, зокрема нанесенням композитів, зокрема таких, що містять діоксид кремнію.

Не дивлячись на велике різноманіття способів одержання водовідштовхувальних покриттів, проблема створення покриття великої площі з такими властивостями лишається невирішеною. Справа в тому, що майже всі описані раніше методи є лабораторними, тобто потребують дорогого обладнання і дають можливість отримувати покриття невеликого масштабу. Крім того, матеріали, що використовуються для створення таких покриттів часто містять атоми або радикали фтору, що роблять ці речовини, а відповідно і покриття, небезпечними для здоров'я людини та довкілля. З цієї причини існує чималий інтерес до розробки водовідштовхувальних покриттів з використанням безфторовмісних сполук, серед яких чільне місце займає діоксид кремнію. Даний матеріал є широко поширеним в природі, безпечним для людського організму та навколишнього середовища, таким, що легко піддається модифікації з метою надання йому заданих властивостей.

Тема використання частинок SiO_2 у складі водовідштовхуючих покриттів досі ще не вивчена на достатньому рівні і потребує напрацювання масивної експериментальної бази для формування основ експлуатації цього матеріалу як наповнювача таких покриттів. В даному підрозділі розглянуто останні та

найвизначніші приклади створення водовідштовхуючих покриттів з використанням діоксиду кремнію. Більшість з них демонструють суто лабораторні методи отримання покриттів, однак зустрічаються і досить перспективні рішення.

Одним з таких було опубліковане Liu та ін. у статті [90], в якій було повідомлено про простий та інноваційний золь-гель шлях для створення водовідштовхуючого здатного до самоочищення покриття на скляній підкладці з використанням малиноподібних наночастинок кремнезему. Покриття було синтезовано за допомогою фторалкоксисилану, якому дозволили конденсуватися в етанолі при температурі навколишнього середовища. Краплі води на розробленому покритті мали сферичну форму і демонстрували кут змочування $152 \pm 2^\circ$, а кут скочування дорівнював $10 \pm 0,5^\circ$, що дає підстави вважати, що отримане покриття проявляє супергідрофобний характер. Частинки бруду, що осіли на поверхні покриття, були ефективно очищені ковзними краплями води.

В іншому дослідженні Mahato та ін. [91] повідомили про виготовлення екологічно чистого високогідрофобного покриття на скляній підкладці з використанням полістиролу (PS) як базової матриці. Силан 3-меркаптопропілтриметокси використовувався як акумулюючий агент для отримання очікуваної шорсткості поверхні. Інший силан, хлор-триметилсилан, використовувався для приготування покриття. Показано, що введення 1% частинок SiO_2 дає можливість отримати наноструктуру висотою у 5 нм. Ще значніше збільшення шорсткості поверхні досягається при додаванні 5% SiO_2 . Це все свідчить про те, що шорсткість поверхні збільшується до моменту досягнення оптимальної концентрації наночастинок кремнезему. Гідрофобність таких поверхонь склала 140° .

В роботі Zhao та ін. [92] повідомили про міцні антикорозійні водовідштовхуючі покриття для металів. Щоб створити композитні наночастинки з позитивним зарядом, було використано кілька критеріїв ультрафільтрації. Гладку поверхню сталеві підкладки було перетворено на шорстку поверхню з мікрорельєфом за допомогою техніки золь-гель електродекомпозиції. Для створення поверхні, дослідники використовували реагент стеаринову кислоту, що не містить фтору, зі зменшеним значенням поверхневої енергії. Металева поверхня без

покриття проявляла кут змочування 69° , тобто була гідрофільною. Однак металева поверхня, покрита модифікованим $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--KH560--SiO}_2$, продемонструвала кут змочуванням зі значенням $158,3^\circ$, що вказує на її супергідрофобний характер.

В іншій цікавій роботі Ху та ін. [93] повідомили про виготовлення, стабільного супергідрофобного покриття з високим рівнем прозорості за допомогою легкого золь-гель покриття зануренням. Колоїдні частинки кремнезему розміром 60 нм агрегували за допомогою спеціальної добавки γ -амінопропілтриетоксисилану (APS). Таким чином, вдалося отримати супергідрофобні покриття з високою прозорістю та хорошою термостійкістю ($20\text{--}90^\circ\text{C}$). Характеристики поверхні, прозорість і водовідштовхуючі властивості покриття регулювали шляхом контролю концентрації APS. Оптимальна кількість APS (0,36%) дала можливість досягнути значень кутів змочування 155° , з кутом скочування $<2^\circ$ і максимального пропускання світла 88%. Результати вказують на хорошу термічну стабільність прозорих супергідрофобних покриттів, корисних для різних оптичних застосувань.

З даного підрозділу стає зрозумілим, що останнім часом спостерігається підвищений інтерес до технологій введення частинок діоксиду кремнію до складу водовідштовхуючих покриттів. Це пояснюється рядом переваг згаданих частинок над іншими відомими матеріалами: рівномірність складу, розміру та форми, екологічною чистотою по відношенню до довкілля та організму людини, простотою в модифікації. Одним з найпоширеніших та легких в реалізації методів отримання частинок SiO_2 стабільного розміру є синтез Стобера, змінюючи параметри проведення якого можна кнтрольовано впливати на результуючі характеристики отриманих частинок, які в подальшому можуть бути використані для одержання водовідштовхуючих покриттів.

1.5 Опис впливу різних факторів на результати синтезу Стобера

Досліджено різноманітні способи отримання монодисперсного діоксиду кремнію [94], але загальноприйнятим та розповсюдженим методом синтезу наночастинок став гідроліз та конденсація тетраетилортосилікату (ТЕОС) з водою у присутності каталізатору, зазвичай іонів амонію [95].

Умови синтезу, такі як температура, концентрація та кількість реагентів та тип розчинника безпосередньо впливають на розмір отриманих частинок діоксиду кремнію у ході синтезу Стобера. Зміна цих факторів дозволяє регулювати розміри частинок діоксиду кремнію в діапазоні від 150 до 1000 нм.

Встановлено, що швидкість нуклеації збільшується з підвищенням температури і виходячи з цього розмір частинок зменшується через високу швидкість нуклеації [96-98].

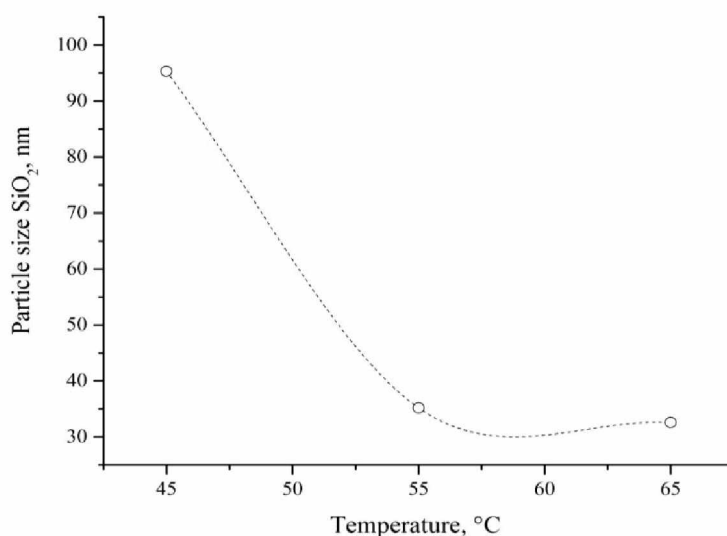


Рис. 1.3 Залежність розміру частинок від температури проведення реакції Стобера

З графіку залежності розміру частинок від температури (Рис. 1.3) видно, що при підвищенні температури з 45 до 55 °C розмір частинок знизився з 95 до 30 нм. Подальше підвищення температури не приносить вагомої зміни і не спостерігається зменшення розмірів частинок на відрізку від 55 °C до 65 °C. При температурі вище 60 °C розмір частинок починає збільшуватися, що може свідчити про початок процесу агрегації. Виділяється, що процес агрегації може бути пов'язаним з підвищеною розчинністю та збільшенням ймовірності зіткнень частинок при високих температурах [99].

Також, зменшення розміру частинок при збільшенні температури пов'язано з прискоренням реакції конденсації та гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) і зниженням частоти теплових коливань олігомерів. Так, монодисперсні частинки з розмірами в діапазоні 920-940 нм можуть бути одержані для системи з

концентрацією тетраетоксисилану 1,24 М при температурі 5 °С, але для такого вмісту реагенту вже при температурі 20 °С можлива інтенсифікація агрегації [100]. У роботі [101] наведено залежність (Рис. 1.4) впливу на розмір частинок температури реакції у Стобер процесі при різних концентраціях ТЕОС.

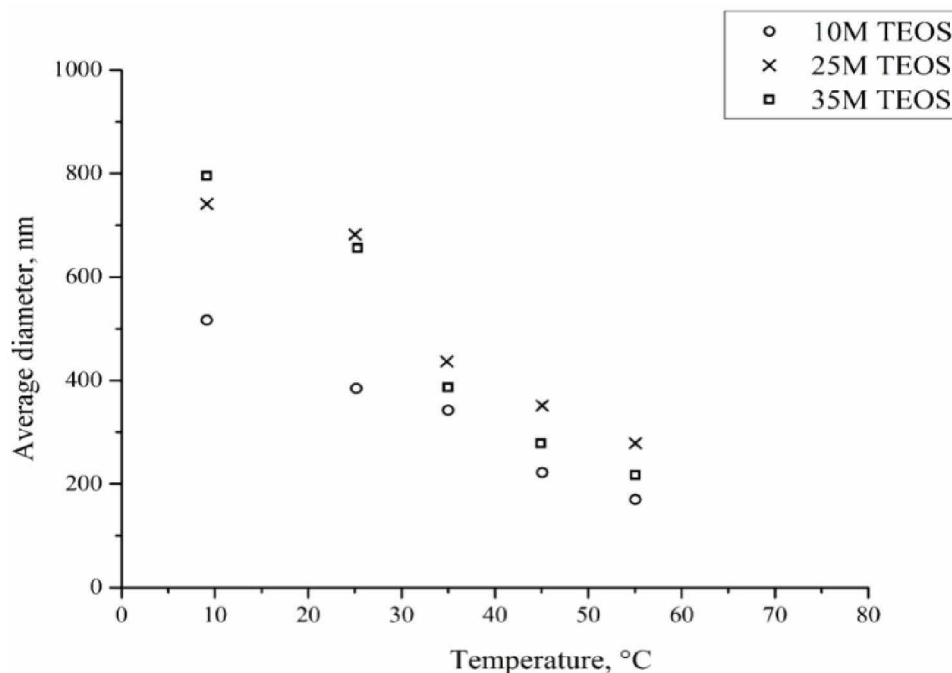


Рис. 1.4 Залежність розміру наночастинок діоксиду кремнію від температури проведення реакції Стобера при різних концентраціях ТЕОС

З рис. 1.4 випливає, що з підвищенням температури середовища відбувається багатократне зниження розміру частинок діоксиду кремнію з 500-800 до 200-300 нм. Нижня межа розміру частинок визначається концентрацією ТЕОС, ця межа пояснюється встановленням рівноваги між рухливістю олігомерів та стійкістю системи до агрегативних і коагуляційних змін.

Розмір частинок тетраетоксисилану пов'язаний з розміром частинок продуктів реакції, що підтверджується рядом експериментальних результатів. Залежність розміру отриманих наночастинок діоксиду кремнію від концентрації ТЕОС наведена на рис. 1.5 [102-104].

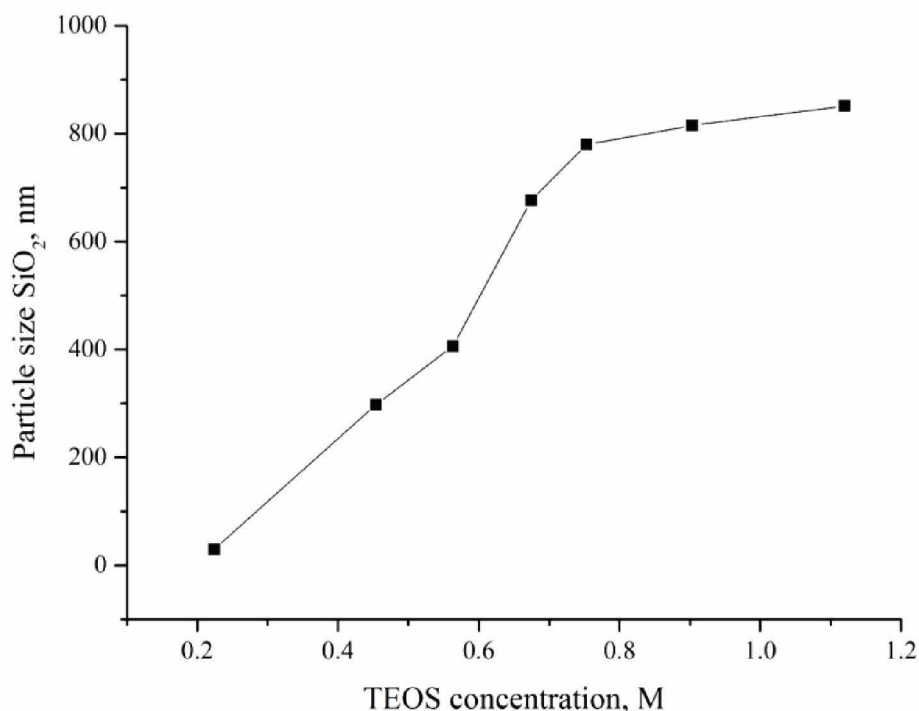


Рис. 1.5 Залежність розміру частинок діоксиду кремнію, одержуваних методом Стобера від концентрації ТЕОС

Гідроліз ТЕОС є саме джерелом мономеру для старту протікання наступних конденсаційних реакцій і його концентрація визначає концентрацію первинних частинок, які присутні в системі. Якщо відбувається агрегація цих первинних частинок, то це призводить до утворення більш стабільних вторинних частинок [105]. Після періоду індукції всі первинні частинки, що були утворенні, розчиняються і далі повторно конденсуються вже на вторинних частинках за допомогою механізму дозрівання Оствальда [106], що призводить до збільшення їх розміру. Цей процес продовжується до того моменту, доки всі первинні частинки не будуть розчинені або не буде досягнуто стабільного стану.

Звідси, коли концентрація ТЕОС стає більшою, у просторі між об'ємами при гідролізі, мономер утворює більшу кількість проміжних продуктів реакції, що призводить у результаті до збільшення кількості частинок, які можуть утворюватися при осадженні цих проміжних продуктів. У роботі [95] вказується, що це явище присутнє при температурах більших за 55 °С, розмір часток, що були отримані

збільшився з 150 до 250 нм, при збільшенні молярної концентрації ТЕОС з 0,1 до 0,35 М.

При синтезі Стобера з фіксованими концентраціями аміаку (NH_3) 0,08 моль/л та води (H_2O) 0,04 моль/л, розмір отриманих частинок діоксиду кремнію збільшується при збільшенні концентрації ТЕОС до 0,8 моль/л. При таких умовах стабілізація відбувається на величині розміру частинок близько 90 нм. Це також підтверджує, що збільшення розміру частинок діоксиду кремнію відбувається за рахунок збільшення концентрації первинних частинок в період індукції, але в результаті синтезу вихід продукту падає більше ніж на 50% через наявність неповних або незакінчених реакції, і через це розмір частинок залишається майже постійним. Залежність розміру частинок діоксиду кремнію отриманого в процесі Стобера і вихід продукту від вмісту ТЕОС в системі наведено на рис. 1.6 [99].

Особливої уваги заслуговує те, що застосування у синтезі Стобера дуже перенасиченого розчину тетраетоксисилану сильно уповільнює витрату первинних частинок. Через це первинні частинки починають спонтанно агрегуватися і утворюють стабільні вторинні частинки діоксиду кремнію, що, в свою чергу, призводить до збільшення полідисперсності у розподілі частинок продуктів синтезу за розмірами. Розподіл отриманих частинок за розмірами в залежності від концентрації ТЕОС [107] наведено на рис. 1.7.

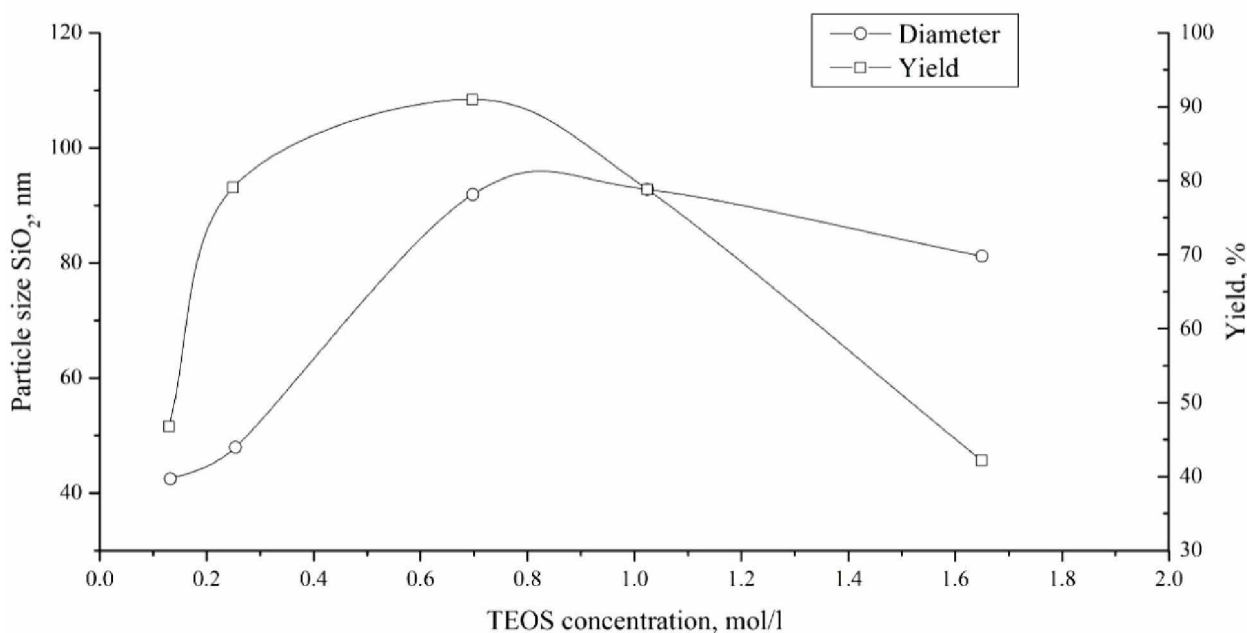


Рис. 1.6 Залежність розміру частинок продукту процесу Стобера та виходу від вмісту ТЕОС в системі

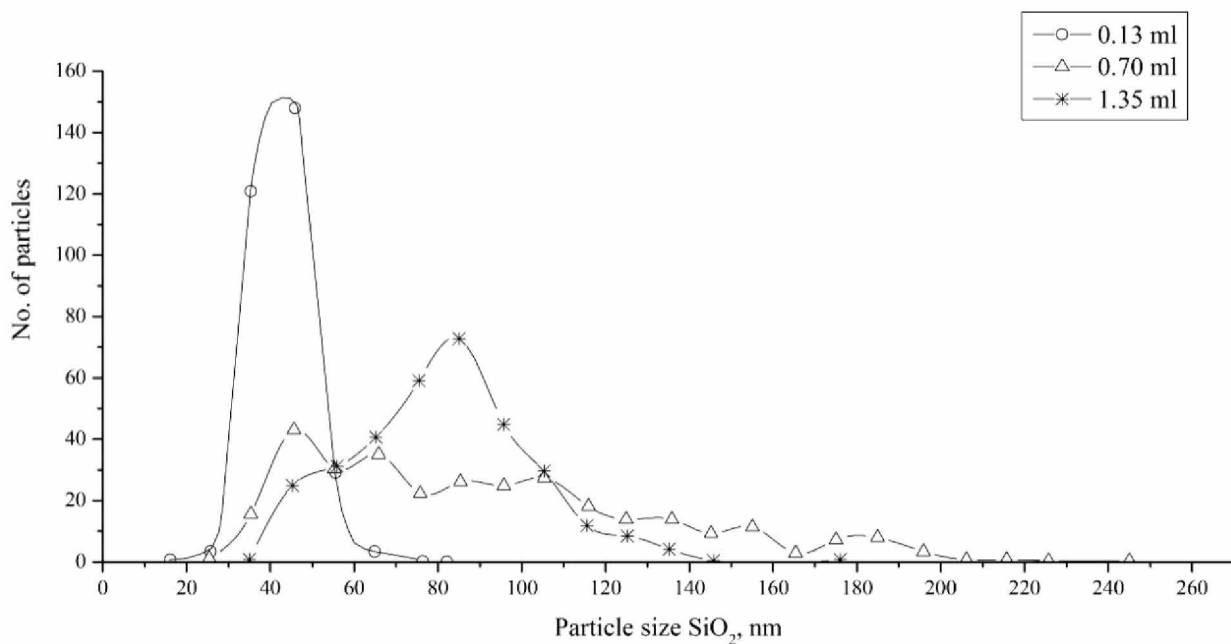


Рис. 1.7 Диференційні криві розподілу отриманих частинок діоксиду кремнію при синтезі Стобера в залежності від концентрації ТЕОС у реакційному середовищі

У синтезі Стобера аміак використовується як регулятор рН середовища. Стверджується, що середній розмір частинок збільшується при збільшенні концентрації NH_3 в системі [108]. Залежність розміру частинок при застосуванні

різних розчинників наведена на рис. 1.8. В обох випадках концентрація ТЕОС становила 0,087 моль/л. Збільшення розміру частинок при збільшенні концентрації аміаку сильніше у метанолу. Частинки, що були синтезовані в етанолі є більшими, ніж частинки синтезовані в метанолі. Різниця між розчинниками поступово зменшується при збільшенні рН (концентрації аміаку), але при подальшому збільшенні концентрації аміаку частинки зростають до порівнянних розмірів. Зазначається, що присутність аміаку збільшує швидкість гідролізу ТЕОС [109, 99]. Також, присутність аміаку збільшує швидкість конденсації гідролізованих мономерів [110-111], що призводить до збільшення розміру частинок кремнезему.

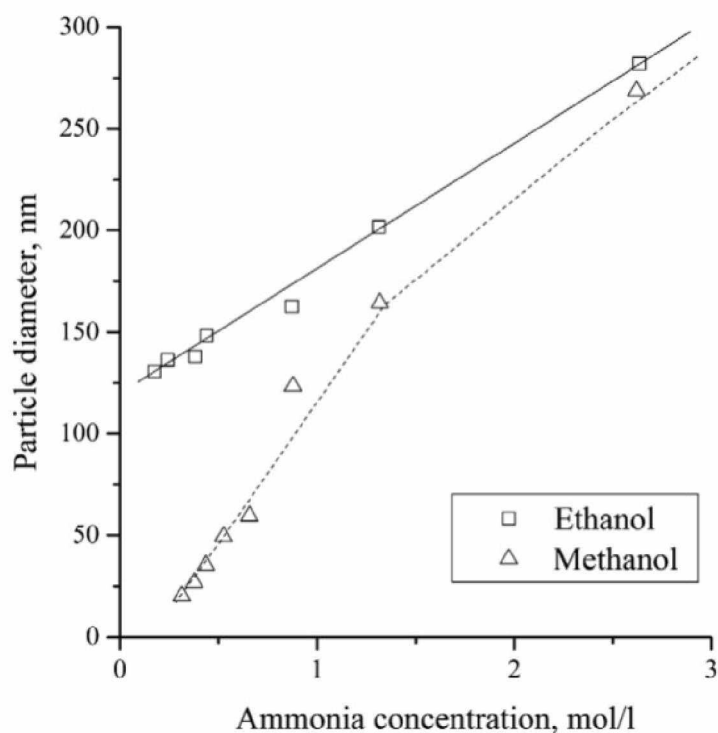


Рис 1.8 Залежність середнього розміру частинок діоксиду кремнію отриманих при синтезі Стобера в залежності від концентрації аміаку у реакційному середовищі

Вихід продукту, також збільшується до певного максимуму, що складає 95% при збільшенні концентрації NH_3 до 3 моль/л, що свідчить про майже повне завершення реакції. Частинки, які були отримані при концентраціях NH_3 вище 3 моль/л, мають більш гладку поверхню, сферичну форму і без наявності агрегації.

Також, присутні роботи, що вказують на наявність точки максимуму в розмірі частинок в залежності від концентрації аміаку (Рис 1.9) [100, 104].

У цьому випадку присутнє різке збільшення швидкості зростання розмірів частинок при концентраціях аміаку 0,6 – 0,7 моль/л, що може бути пояснено явищем агрегації. В такому випадку однією з умов агрегації є певне співвідношення швидкості гідролізу та конденсації. Тобто, агрегація може відбуватися якщо швидкість гідролізу ТЕОС є нижчою ніж швидкість конденсації.

Залежність впливу кількості води в системі на розмір частинок діоксиду кремнію має точку екстремуму. При збільшенні кількості води розмір отриманих наночастинок збільшується до певного піку, що знаходиться приблизно на концентрації 5 - 6 моль/л (рис. 1.10 а), далі при збільшенні концентрації води розмір частинок починає повільно зменшуватися.

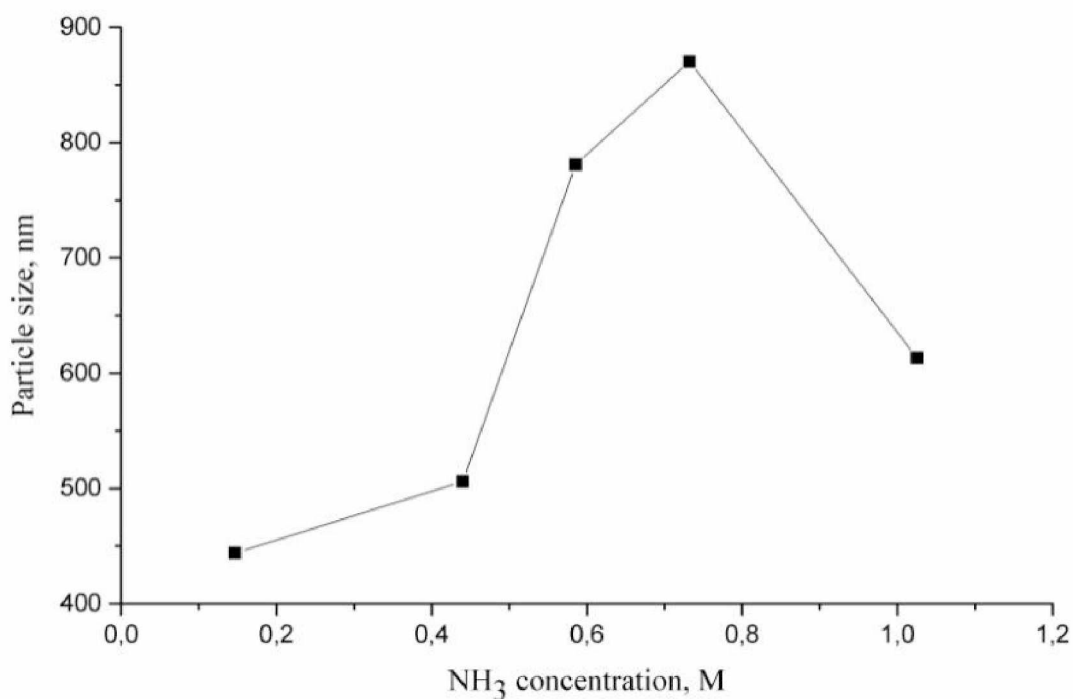
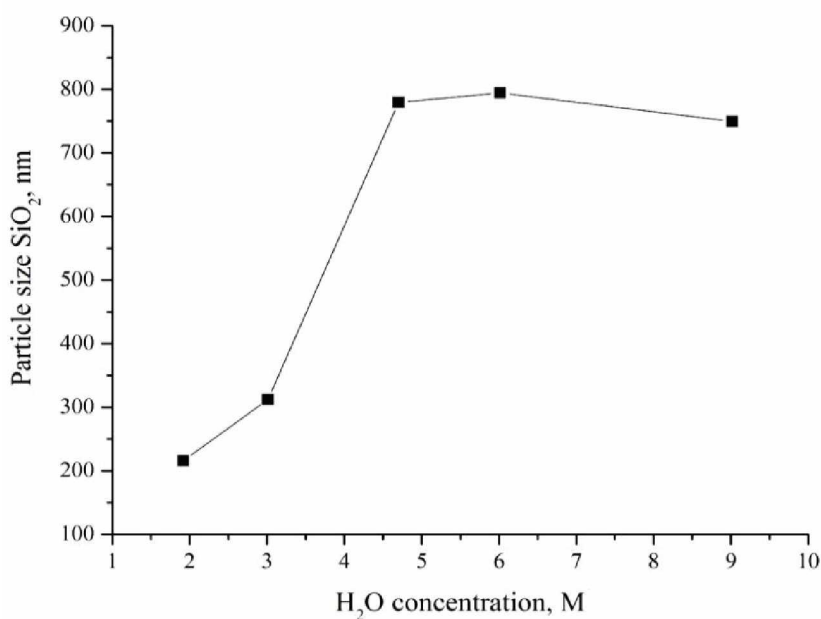


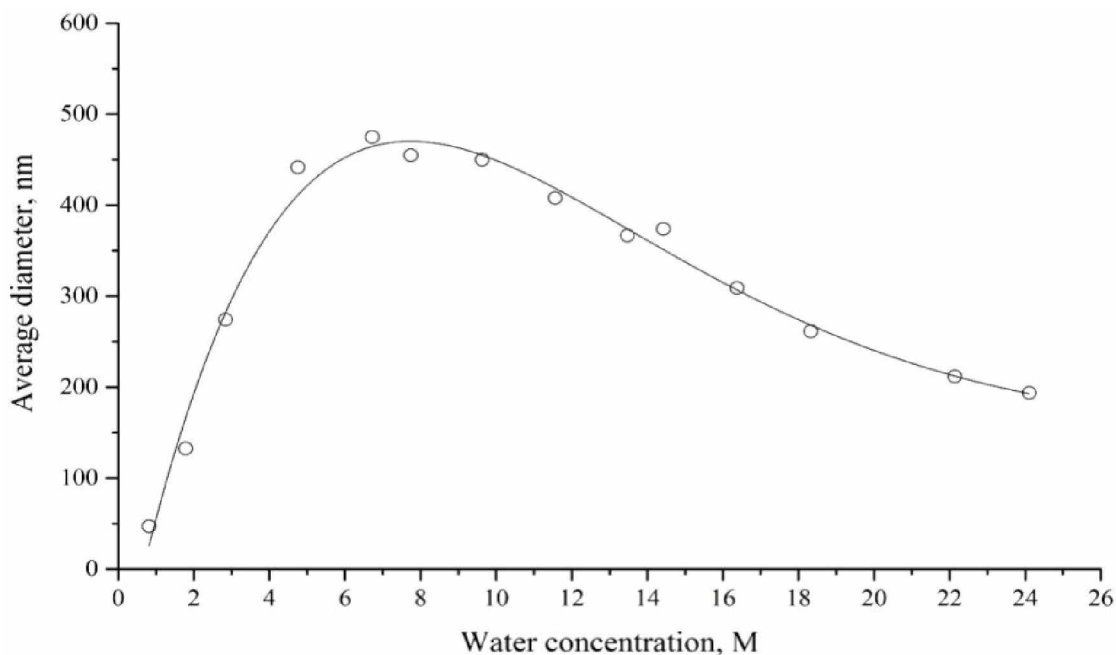
Рис 1.9 Доповнена залежність середнього розміру частинок діоксиду кремнію отриманих при синтезі Стобера в залежності від концентрації аміаку в системі

З рис. 1.10 а. також видно, що вплив кількості води на середній розмір частинок є схожим на вплив концентрації NH_3 . Тобто, середній розмір частинок збільшується при збільшенні концентрації води і досягає максимального значення, а далі присутнє зниження розміру при підвищенні концентрації. Це підтверджується результатами інших робіт [112]. Вода також може каталізувати гідроліз ТЕОС, сприяючи утворенню більших частинок, але при високих концентраціях вода у реакційному середовищі вже знижує концентрацію олігомерів розбавляючи їх, що в свою чергу призводить до зменшення кількості частинок, які утворюються.

Доповнена крива залежності впливу кількості води на середній розмір частинок (рис. 1.10 б) має також чітко виражений максимум, але у даному випадку були використані інші співвідношення ТЕОС та аміаку, тому середній розмір частинок діоксиду кремнію відрізняється від даних на рис. 1.10 а [101].



а



б

Рис 1.10 Залежність середнього розміру частинок діоксиду кремнію отриманих при синтезі Стобера в залежності від концентрації води у реакційному середовищі:

а – спрощена версія; б – розширена.

У деяких роботах зазначається, що оптимальний час проведення реакції для процесу Стобера знаходиться приблизно в межах 3 – 12 год. (рис. 1.11) для закінчення «дозрівання» наночастинок до кінцевого розміру [113-115]. Але, також, зазначається у роботі [116], що майже повне завершення процесів утворення і зростання частинок відбувається протягом 1,5–3 години реакції. При цьому досягається рівень конверсії більше 90% вже за 30 хвилин проведення реакції. Швидкість реакції залежить від вмісту розчинника, у цьому випадку, етанолу в системі. Швидкість зменшується при збільшенні концентрації розчинника.

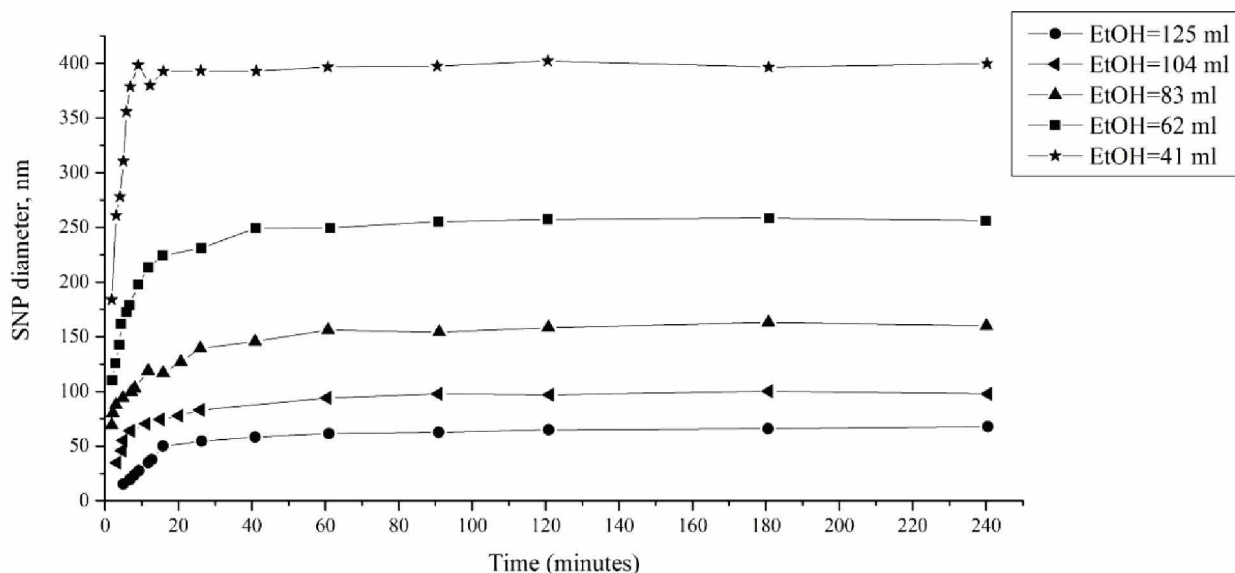


Fig. 12. The effect of the reaction time in the Stober process on the particle size of silica according to the data of [48]

Рис. 1.11 Залежність середнього розміру частинок діоксиду кремнію отриманих при синтезі Стобера в залежності від концентрації розчинника (етанолу) в системі та часу проведення реакції

1.6 Визначення мети та постановка задач

Усі з наведених прикладів використання наночастинок діоксиду кремнію в складі водовідштовхуючих покриттів демонструють доволі оптимістичні прогнози щодо забезпечення мінімального контакту з водою. Деякі з них також володіють додатковими корисними характеристиками, як то захист від корозії, самоочищення чи високий рівень пропускання світла. Однак кожна з розглянутих розробок на фоні беззаперечних переваг також наділена серйозними недоліками, які частіше за все проявляються у вигляді незадовільних показників зносостійкості чи довговічності. Також жоден із розглянутих методів не відповідає нормам промислового виробництва водовідштовхуючих покриттів, що спонукає дослідників, в тому числі й автора цієї дисертації, й надалі шукати прийнятні та універсальні способи отримання таких покриттів.

Метою даної роботи є розробка методів створення водовідштовхуючих органо-мінеральних покриттів з використанням наночастинок SiO_2 .

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні задачі:

- аналіз передумов отримання водовідштовхуючих покриттів;
- встановлення зв'язку між умовами синтезу та геометричною конфігурацією нанорозмірних частинок Стобера;
- створення водовідштовхуючих покриттів з ієрархічною поверхневою структурою із використанням гідрофобізованого діоксиду кремнію адитивним методом;
- визначення критичної концентрації наповнювача отриманих водовідштовхуючих покриттів;
- отримання ієрархічної структури шляхом створення нанонерівностей, утворених введенням діоксиду кремнію на мікрорельєфну поверхню, одержану в ході лазерної абляції.

Висновки до розділу 1

1. Проаналізовано наявну наукову літературу на предмет пояснення процесів та явищ, які забезпечують феномен водовідштовхування. Розкрито поняття вільної поверхневої енергії, поверхневого натягу та міжфазного контакту, та зв'язок між ними.

2. Перераховані умови набуття матеріалами супергідрофобного стану, зокрема кут змочування більше 150° , кут скочування менше 10° , низькі значення поверхневої енергії та наявність нерівностей на поверхні. Продемонстровано, що найефективнішими є покриття з ієрархічною просторовою структурою поверхні, тобто такою, що представлена нерівностями як мікро- так і наномасштабу.

3. Наведено існуючі технології отримання водовідштовхуючих покриттів, такі як електроосадження, пошарове нанесення, золь-гель метод та інші. Проаналізовано переваги та недоліки методів отримання досліджуваних функціональних покриттів з точки зору вартості, складності, якості, серійної відтворюваності, можливості контролювати товщину, екологічності, тощо.

4. Представлено перспективні сфери застосування водовідштовхуючих покриттів як функціональних плівок з можливістю вирішувати складні задачі по захисту субстратів різної природи від складних кліматичних, біологічних, вірусних, бактеріальних факторів. Проаналізовані перспективи застосування покриттів як функціональних з властивостями самоочищення, регенерації, масловідштовхування та ін.

5. Розглянуто приклади вирішення обмежень, які виникають при спробі зробити однорідні водовідштовхуючі покриття великої площі. Як варіант вирішення задачі представлено адитивні технології отримання покриттів з використанням наночастинок пірогенного діоксиду кремнезему в складі ієрархічних структур.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Науково-теоретичне обґрунтування вибору об'єктів дослідження

Водовідштовхуючі властивості поверхонь можуть досягатись декількома різними способами. Один із способів – це обробка спеціалізованим покриттям, яке має на своїй поверхні неполярні групи, здатні відштовхувати воду. Інший спосіб полягає у використанні рельєфу поверхневого шару покриття та створення ієрархічної структури поверхні, на якій не буде розтікатися крапля рідини. При комбінації цих двох способів можливо отримати окремий випадок водовідштовхування – супергідрофобну поверхню, кут змочування якої дорівнює більше 150° і вода буде відскакувати від неї у вигляді пружної кульки. Сама ієрархічна поверхня може бути досягнута спеціальною підбраною комбінацією частинок наповнювача (нано- та мікрорівень), або методом лазерної обробки поверхні металевго субстрату.

Для отримання наночастинок оксиду кремнію було обрано метод синтезу Стобера. При плануванні проведення синтезу було ретельно підбрані компоненти, як сам носій кремнію так і допоміжні компоненти, від комбінації та концентрації яких буде залежати форма і розмір синтезованих наночастинок.

В даній роботі представлені дослідження по створенню водовідштовхуючих покриттів адитивним та екстрактивним методом.

Адитивний метод полягає у використанні наночастинок гідрофобного діоксиду кремнію для першого рівня ієрархічної наноструктури. В роботі наночастинки представлені двома зразками. Перший був отриманий за допомогою синтезу Стобера, другий це промисловий продукт Aerosil R972. Для отримання покриттів цим методом окрім наповнювачів необхідно підібрати плівкоутворювач. В роботі за допомогою інструментальних методів дослідження кількісно та якісно досліджено взаємодію наночастинок зі зв'язуючими різної природи для отримання оптимальних властивостей водовідштовхуючого покриття. Для створення мікро-

рівня використовуються широкоживані мінеральні наповнювачі карбонатного та силікатного походження.

Екстрактивний метод полягає у попередньому текстуруванні поверхні за допомогою лазера для створення мікрорівня з подальшим нанесенням діоксиду кремнезему у якості нанорівня. Для оціночного порівняння ефективності створеної ієрархічної структури (нано— і мікрорівень) за допомогою наночастинок та текстурування поверхні на створений мікрорельєф наносився ряд гідрофобізаторів і водовідштовхувальних речовин різної природи з подальшим аналізом крайового кута змочування та показників поверхневої енергії.

2.2 Матеріали для дослідження, їх основні фізико-хімічні властивості

2.2.1 Плівкоутворювачі

В якості плівкоутворювачів для виконання роботи було обрано наступні речовини: стирол-акриловий співполімер Pliolite AC-80 (Omnova solutions, США); Ацетат бутират целюлози CAB-381-0.5 (Eastman, США); стирол бутилметакрилат NeoCryl B-880 (DSM NeoResins, Нідерланди).

Перший досліджуваний плівкоутворювач це стирол-акриловий співполімер (Рис. 2.1 а) марки Pliolite AC-80 від компанії Synthomer. Даний продукт було обрано через здатність утворювати міцні, довговічні, стійкі до абразивної та хімічної дії плівки, які мають відмінну адгезію, стійкість до ультрафіолету та зовнішніх атмосферних чинників. Також він забезпечує бар'єрні властивості проти води та вуглекислого газу, що має вирішальне значення при одержанні водовідштовхуючих покриттів.

Крім того, плівки, отримані на основі цього полімеру характеризується відмінною механічною стійкістю, водо- і лугостійкістю. AC-80 сумісний з модифікаторами у вигляді смол та пластифікаторів, таких як вуглеводні, похідні стиролу, каніфолі, силікони, рослинні олії, складні ефіри, хлорований парафін, похідні сечовини та ароматичні олії. Основні фізико-хімічні характеристики представлені в таблиці (Табл. 2.1).

Продукти на основі Pliolite AC-80 можна наносити на мінеральні та металеві поверхні, покрівлі. Дисперсія також використовується для захисту бетону та в якості антикорозійних і зовнішніх фарб.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні властивості стирол-акрилу Pliolite AC-80

Характеристика	Значення
Колір	Білий
Агрегатний стан	Гранули
Густина, г/см ³	1,03
В'язкість по Брукфільду (25 °C), мПа*с	1200

Ацетат бутират целюлози (Рис 2.1 б) представляє собою аморфний, прозорий термопласт. Цей матеріал був обраний з міркувань відмінності хімічної будови та таких фізичних показників від AC-80 як температура склування, густина, молекулярна маса та в'язкість, які наведено у Табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Фізико-хімічні властивості ацетобитирату целюлози

Характеристика	Значення
Молекулярна маса, г/моль	$M_n \sim 70,000$
Агрегатний стан	порошкоподібний
Колір	білий
Вміст води, %	$\leq 3 \%$
Вміст вільних кислот, %	$\leq 0,03$
Вміст радикалів замісників, %	12% - 15% вміст ацетилу 35%-39% вміст бутирилу 1,2%-2,2% вміст гідроксили
В'язкість по Брукфільду (25 °C), мПа*с	640

До недоліків відносяться такі властивості – більш висока ціна ніж у прямих конкурентів (ацетат целюлози) та те, що він набухає під дією багатьох розчинників, включаючи хлоровані і ароматичні вуглеводні, спирти і кетони.

Для розширення ряду досліджуваних плівкоутворювачів і вивчення їх властивостей в рецептурах водовідштовхуючих покриттів було додатково включено стирол бутилметакрилат (SBM) у вигляді продукту з торговою назвою NeoCryl B-880, виробництва компанії DSM NeoResins. Структурна формула полімеру зображена на Рис 2.1 в.

Дослідження на цьому плівкоутворювачі було вирішено проводити через його низьку температуру склування, що позитивно впливає на зручність отримання покриттів на його основі та високу стійкість до дії вологи повітря.

Цей продукт представляє собою твердий співполімер акрилу і стиролу, може використовуватись як для внутрішніх так і для зовнішніх робіт. Володіє високим блиском і хорошими механічними властивостями. Типові властивості наведені в Табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

Властивості стирол бутилметакрилату NeoCryl B-880

Характеристика	Значення
Тип полімеру	Ізобутилметакрилат/стирол
Зовнішній вигляд	Дрібні білі гранули
Вміст сухих речовин, мас. %	≥ 98
Середня молекулярна маса, (M_w)	90 000
Кислотне число (мг KOH)	6
Температура склування, °C	52
Температура розм'якшення, °C	135
В'язкість по Брукфільду (25 °C), мПа*с (38,5% розчин в суміші розчинників Solvesso 900/100 толуол/уайт-спірит)	900
Густина (20 °C), г/см ³	1,05

Може використовуватись для глясових фарб на основі органічних розчинників для конструкційної сталі, дорожніх фарб, фарби для суден та конструкцій, які експлуатуються у морських умовах, для бетонних та бітумних субстратів. В якості розчинників рекомендується використовувати уайт-спірит, ароматичні розчинники, прості ефіри і кетони. Сумісний з полімерними загусниками, акрилатами і пластифікаторами.

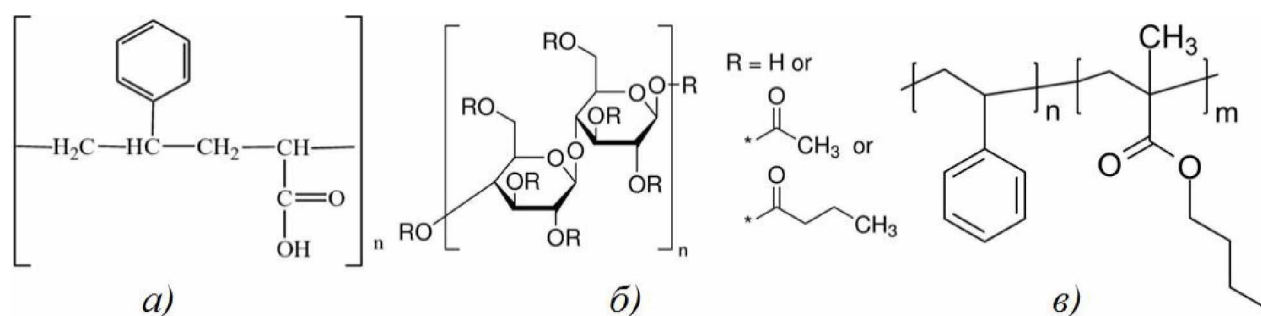


Рис. 2.1 Структурні формули зв'язуючих:

- а) стирол-акрилового співполімеру АС-80; б) ацетобутирату целюлози;
 в) стирол бутилметакрилату

2.2.2 Структуруючий елемент

Для створення ієрархічної наноструктури водовідштовхуючих покриттів у якості наночастинок було вибрано пірогенний діоксид кремнію з середнім розміром частинок 16 нм. В даній роботі був використаний пірогенний діоксид кремнію марки Aerosil R972 виробництва компанії Evonik.

Цей продукт представляє собою пірогенний діоксид кремнію (гідрофільний), поверхню якого гідрофобізовано диметилдихлорсиланом. Він являється багатофункціональною добавкою, легко диспергується та підходить для багатьох напрямів застосування. Властивості Aerosil R972 наведені в таблиці 2.4.

Також Aerosil R972 можна додавати в продукти як на водній основі так і на основі органічних розчинників. Є ефективним компонентом для контролю реології та запобіганню седиментації пігментів і наповнювачів в лакофарбових матеріалах.

Підвищує гідрофобні та антикорозійні властивості. Покращує фізико-механічні властивості покриттів.

Таблиця 2.4

Фізико-хімічні властивості Аеросилу марки R 972

Характеристика	Значення
Розмір частинок середній, нм	16
Питома поверхня (BET), м ² /г	110 ± 20
Значення водневого показнику pH	3,6 - 5,5
Втрати під час висушування протягом 2 годин за 105 °С, мас. %	≤ 0,5
Щільність трамбування (згідно DIN EN ISO 787/11), г/л	≈ 50
Насипна густина, г/л	≈ 50
Вміст SiO ₂ , %	≥ 99,8

2.2.3 Реактиви для синтезу Стобера

Для проведення синтезу Стобера були використані наступні реактиви: ТЕОС, аміак, дистильована вода та ряд органічних розчинників.

Тетраетоксисилан представляє собою олігомер етоксисилоксану, довжина ланцюга якого в середньому містить біля десяти кремнекисневих ланок. Має в своєму складі підвищений вміст кремнію у кількості 47-48,5 мас. %. Добре розчиняється в толуолі, бензолі, етиловому спирті та інших розчинниках.

Тетраетоксисилан являється матеріалом для проведення тонкого синтезу аморфного кремнезему (чистого реактивного діоксиду кремнію), в якості реагенту для органічного синтезу, як дегідратуючий агент. Фізико-хімічні характеристики наведені у Табл. 2.5.

У промисловості використовується як функціональна добавка при виробництві лакофарбових матеріалів, які мають високу адгезію до скла, як зв'язуючий компонент для виробництва жаростійких, хімічно- і атмосферостійких покриттів. Також використовується у лакофарбовій промисловості як агент, який

надає гідрофобність, механічну та хімічну стійкість і властивості розсіювання світла покриттям.

Таблиця 2.5

Фізико-хімічні властивості тетраетоксисилану

Характеристика	Значення
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина, із характерним запахом
Молекулярна маса (за даними ексклюзійної хроматографії)	208
Масова доля діоксиду кремнію, мас. %	47,0 - 48,5
Масова доля етилового спирту, мас. % не більше	6,0
Густина (25°C), г/см ³	1,14
В'язкість (25°C), мПа*с	20,0

Аміак при проведенні синтезу Стобера застосовують у якості морфологічного каталізатору, який формує частки сферичної форми. Також кількість аміаку в реакції регулює рН середовища при проведенні синтезу, що впливає на розмір частинок. Є декілька різних способів проведення синтезу. В одному із них використовується насичений розчин аміаку в спирті, для цього аміак пропускають через спирт. В іншому випадку, якщо потрібна висока концентрації аміаку, використовується водний розчин NH_4OH , але тоді треба враховувати вміст води. Також можливе додавання органічних розчинників в різних концентраціях для регулювання розміру синтезованих частинок кремнезему.

Аміак представляє собою безбарвний газ з різким запахом і температурою плавлення 80°C, температурою кипіння – 36°C. Він добре розчиняється у воді, спирті та багатьох органічних розчинниках.

2.2.4 Розчинники

Для варіювання розміру частинок діоксиду кремнію при проведенні синтезу Стобера використовувались наступні органічні розчинники: ізопропанол, ізобутанол, тетрагідрофуран, етилацетат, ксилол, бутилацетат (Рис. 2.2).

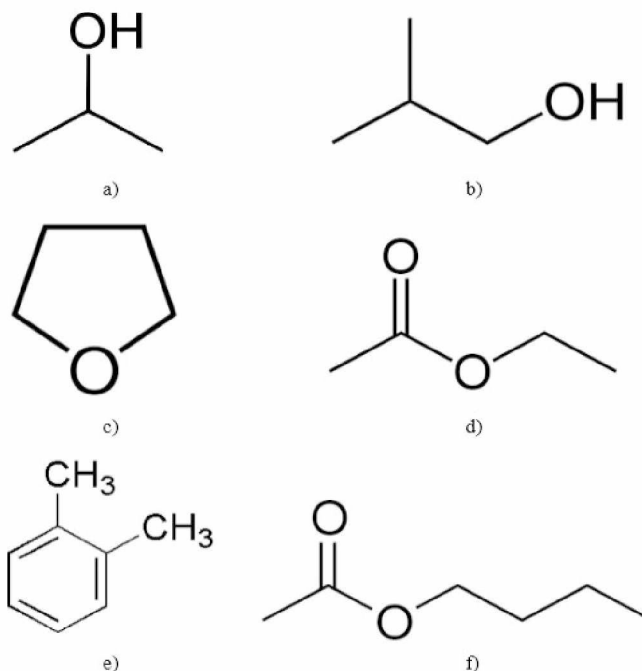


Рис. 2.2 Структурні формули розчинників:

a) Ізопропанол; b) ізобутанол; c) тетрагідрофуран;
d) ети ацетат; e) ортоксилол; f) бутилацетат

Вибір розчинників в даній роботі був заснований на термодинамічних показниках згідно теорії Хансена. В основу цієї теорії полягає положення про те, що загальна енергія випаровування E для рідини складається з трьох окремих частин, які включають дисперсійну когезійну енергію E_D , полярну когезійну енергію E_P і водневий зв'язок E_H і можуть бути виражені як:

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (3)$$

Показник Хансена δ є тривимірним параметром, який пов'язує параметри розчинності Гільдебранда з повною енергією E . Він виражається як відношення енергії кожного компонента до молярного об'єму. Таким чином, основне рівняння теорії Хансена має вигляд

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (4)$$

де δ_D – енергія від дисперсійної взаємодії між молекулами; δ_P – енергія від полярної взаємодії між молекулами; δ_H – енергія від водневої взаємодії між молекулами.

Чим ближче дві молекули розчинника і розчиненої речовини знаходяться одна від одної в координатах Хансена, тим більша ймовірність розчинення одна в одній. Параметр відстані R_a можна розрахувати за допомогою наступного рівняння

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (5)$$

Константа «4» вказує на дані розчинності у вигляді сфери із центром у точці δ , що є зручним способом відображення даних характеристик. Щоб визначити, чи знаходяться їхні параметри Хансена у межах діапазону розчинення, іншими словами чи буде одна речовина розчинятись в іншій використовують параметр RED (relative energy difference або відносна різниця енергії), який знаходять із рівняння:

$$RED = \frac{R_d}{R_0} \quad (6)$$

де R_0 – радіус сфери взаємодії речовин у координатах Хансена.

Якщо $RED < 1$, то обидві речовини розчиняються одна в одній; якщо $RED = 1$, відбувається часткове розчинення; і якщо $RED > 1$, речовини не розчиняються.

Вибір розчинників в даній роботі був заснований на термодинамічних показниках згідно теорії Хансена. Виходячи із хімічної структури та фізико-хімічних властивостей було створено чотири комбінації розчинників враховуючи їх хімічну взаємодію (Табл. 2.6).

Табл. 2.6

Пари розчинників у рецептурах

Пара розчинників	
Спирти	Розчинники різної полярності
Ізобутанол	Тетрагідрофуран
Ізобутанол	Етил ацетат
Ізобутанол	Ксилол
Ізопропанол	Бутил ацетат

Комбінуючи різні пари розчинників за теорією Хансена, їх концентрацію і час протікання реакції згідно літературних джерел [117] можна варіювати середній розмір частинок діоксиду кремнію під час проведення синтезу Стобера.

2.2.5 Мікронаповнювачі

Водовідштовхуючі покриття мають будову ієрархічної структури, яка поділяється на мікро- та нанорівень. Якщо за нанорівень в роботі відповідає діоксид кремнію, то мікрорівень в покриттях на основі стирол бутилметакрилату будуть представляти відомі в лакофарбовій промисловості мінеральні наповнювачі: мармур, тальк та воластоніт. Цей ряд наповнювачів вибраний через відповідність розмірів та форми їх частинок поставленим задачам дослідження. Подрібнений мармур відноситься до карбонатних порід, а тальк та воластоніт до силікатів магнію та кальцію відповідно. Вибрані мінерали мають ряд відмінностей з точки зору основних характеристик: форми частинок, середнього розміру частинок, гранулометрії, кута змочування водою та питомої поверхні (Табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Фізико-хімічні властивості мінеральних наповнювачів

Показник	Подрібнений мармур Normcal-20	Тальк MT-0399	Воластоніт MB-0397
Формула	CaCO_3	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	CaSiO_3
Форма частинок	Кубічна	Пластинчаста	Ниткоподібна
Співвідношення сторін, d/l	1,2	28	7,3
Середній розмір частинок, мкм	5,5	8,5	100,0
Кут змочування водою, °	30	65	40
Питома поверхня БЕТ, $\text{м}^2/\text{г}$	1,5	3,5	1,2

У ряду використовуваних наповнювачів найбільш правильну форму часток має крейда, вона кубічна. Тальк та воластоніт мають форму пластинок та ниток відповідно. Щодо гідрофільності, то крейда і тальк значно краще змочується водою ($30-40^\circ$) у порівнянні з воластонітом (65°). Найбільший показник значення питомої поверхні має тальк ($3,5 \text{ м}^2/\text{г}$). Йому значно поступаються крейда ($1,5 \text{ м}^2/\text{г}$) та воластоніт ($1,2 \text{ м}^2/\text{г}$).

2.2.6 Підложки та гідрофобізатори їх текстурованої поверхні

Для одержання на поверхнях металів мікро- та наноструктури застосовують екстрактивні методи такі як хімічне травлення та імпринтинг. Також відомим є метод лазерного текстурування поверхні, який використовується на поверхнях металів для отримання на них нано- і мікроструктур.

В якості підложки було обрано алюмінієві пластини з маркою сплаву 7050. Цей термооброблений сплав представляє собою матеріал, який у своєму складі має 5,7-6,7 мас. % цинку і він відрізняється високою міцністю і стійкістю до корозії. Алюмінієві плити після протравлювання сірчаною кислотою піддавалися обробці лазером для текстурування поверхні, а потім оброблялися у різних концентраціях поліметилгідридом силоксану марки Xiameter MNX 1107 представлений компанією DOW (Рис. 2.3 а) для гідрофобізації текстурованої поверхні.

Поліметиленгідридсилоксан широко застосовується як гідрофобізуюча речовина, яка має активні водневі групи Si-H- у кількості 1,4-1,75 мас. %. В'язкість даного реagenta становить 30 сСт. Може застосовуватися як гідрофобізатор, який наноситься на поверхню мінеральних будівельних матеріалів, тканин, металів, скла, тощо.

При створенні текстурованої поверхні на металі і застосуванні екстрактивного методу – у вигляді фемтосекундного лазера були застосовані наступні модифікатори поверхні силани: н-октилтриетоксисилан (OCTEO) та 1H,1H,2H,2H-перфтороктилтриетоксисилан (POTS) та вуглеводневі модифікатори: олеїнова кислота (OLA) та мікрокристалічний поліетиленовий віск (PEW).

Октилтриетоксисилан (ОСТЕО) являє собою алкілфункціональний силан з середньою довжиною вуглеводневого ланцюга (Рис. 2.3 б). Він зазвичай використовується як модифікатор поверхні та для надання гідрофобних і водовідштовхуючих властивостей поверхні неорганічним наповнювачам, пігментам, мінеральним поверхням, поверхні металів та скла тощо. Його високі функціональні властивості пояснюються середньоланцюговою алкілфункціональністю. Цей продукт представляє собою безбарвну рідину, яка розчинна у неполярних розчинниках (сольвент, толуол та інші). Динасилан ОСТЕО має об'ємну густину $0,876 \text{ г/см}^3$ та розчинність у воді на рівні $0,79 \text{ мг/л}$ при 20°C .

1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктилтриетоксисилан (POTS) Sigma-Aldrich також відноситься до класу силанових гідрофобізаторів. Цей продукт представляє собою фторований алкілсилан (Рис. 2.3 в), який переважно використовується для покращення змочування субстрату шляхом зниження поверхневої енергії. Кінцева група на ланцюзі $-\text{CF}_3$ посилює гідрофобні властивості водовідштовхуючих покриттів до крайового кута зі значенням більшим 150° . Цей продукт має високу атмосферостійкість завдяки фторвуглецевим зв'язкам та гідролізується у вологому середовищі з утворенням плівки на основі силану. Плівка, яка отримується після гідролізу і поліконденсації даного силану є гідрофобною. Густина перфтороктилтриетоксисилану має значення $1,33 \text{ г/мл}$ при 25°C , а молекулярна маса $510,36$.

Олеїнова кислота (Рис. 2.3 г) представляє собою вуглеводневий модифікатор поверхні, відноситься до групи ненасичених (мононенасичених) карбонових кислот. Цей модифікатор нерозчинний у воді, але розчинний в органічних розчинниках, немає запаху, представляє собою безбарвну рідину. Відомо, що в якості модифікаторів поверхні металів застосовують олеїнову кислоту, як в протонованій формі так і у вигляді солей [118].

Завдяки своїй фізико-хімічній структурі та властивостям олеїнова кислота може мати хорошу адгезію до поверхні металу полярною групою, а завдяки неполярним групам ефективно відштовхувати воду. Олеїнова кислота відома як

розповсюджений компонент різних за складом і призначенням водовідштовхуючих і гідрофобізуючих засобів.

Поліетиленовий віск – наднизькомолекулярний поліетилен, який володіє високим ступенем кристалічності і лінійності. Може бути в окисленому і не окисленому стані. В першому випадку містить кисневмісні функціональні групи та піддається емульгації. Загалом - це поліетиленовий полімер (Рис. 2.3 д) з низькою молекулярною масою, у якого внаслідок цього проявляються воскоподібні фізичні характеристики. Поліетиленовий віск може бути в різних агрегатних станах: у вигляді порошку, пластівців, грануляту. Зазвичай його використовують в якості матеріалу для змащування або загусника. За марками поліетиленовий віск варіюється в залежності від молекулярної маси, в'язкості, точки конденсації та інших важливих технологічних характеристик.

Поліетиленовий віск володіє високими водовідштовхуючими, гідрофобними та ковзаючими властивостями. Покриття на його основі широко застосовують в промисловості для гідроізоляції різних типів поверхонь, завдяки його хорошій адгезії до різних типів поверхонь.

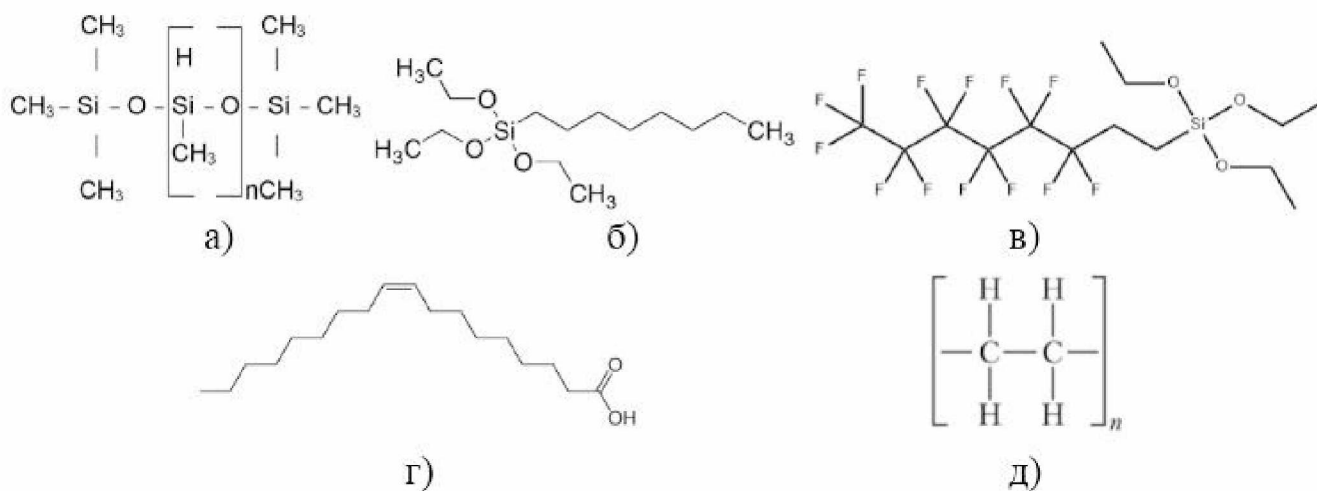


Рис. 2.3 Структурні формули гідрофобізаторів:

а) Поліметиленгідридсилоксан; б) н-октилтриетоксисилан; в) 1H,1H,2H,2H-перфтороктилтриетоксисилан; г) олеїнова кислота; д) поліетиленовий віск

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Синтез Стобера

Найбільш відомим та часто використовуваним методом отримання частинок SiO_2 регульованого розміру є синтез SFB (Stöber, Fink and Bohn), запропонований групою вчених на чолі з В. Штобером у 1968 році [119]. Даний метод полягає у гідролізі тетраетоксисилану (ТЕОС) в спиртово-водному розчині з подальшою конденсацією утворених силанолів. Зазвичай в якості регулятора рН середовища (яке має дорівнювати 11-13 [119]) в реакційній суміші використовується аміак, який крім того ще й виконує каталітичну функцію [120]. Проте, інколи даний синтез приводиться і в кислому середовищі при рівні рН 1-4 за рахунок додавання HCl та NaF . Завдяки цьому можна регулювати не тільки розмір і форму частинок діоксиду кремнію, а й розмір їх пор [121].

Змінюючи умови та параметри проведення синтезу можна отримувати частинки розміром від 20 до 800 нм.

З ряду оптимальних варіацій синтезу Стобера [122-123], було взято спосіб приведення синтезу, який описано в публікації [124]. Відповідно, для синтезу наночастинок діоксиду кремнію до реакційного середовища було додано 1,5 мл ТЕОС, 1,7 мл аміаку, 1 мл деіонізованої води та 50 мл розчинника (суміш спирту та розчинника). Реакційні компоненти змішувалися на магнітній мішалці протягом 3 годин при температурі 40 °С, після чого додатково додано 1 мл ТЕОС і реакція продовжувалася за тих же умов ще 2 години.

Необхідність додавання 1 мл ТЕОС обумовлена збільшенням виходу реакції [95], що призводить до більшої кількості утворених частинок SiO_2 . У ході експерименту було помічено, що застосування додаткової порції ТЕОС призводить до збільшення середнього розміру наночастинок, але морфологія та ширина розподілу розмірів не змінюються. Це явище пояснюється агрегаційним механізмом утворення частинок кремнезему при реакції відновлення гідролізу та конденсації. Таким чином, при постійній кількості ядер (первинних частинок) збільшення

кількості ТЕОС призводить до укрупнення вже існуючих частинок у реакційній суміші, які практично будуть характеризуватися більшою масою продукту реакції.

2.3.2 СЕМ мікроскопія

Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) в даній роботі використовувався для визначення форми і розміру синтезованих частинок SiO_2 і для дослідження морфології отриманих водовідштовхуючих покриттів та текстур на алюмінієвих підложках.

Морфологія покриттів, наповнених наночастинками діоксиду кремнію вивчалася на мікроскопі Quanta 650 FEG (FEI, USA). Зображення покриттів були отримані за робочої напруги 3-5 кВ, збільшення становило 1000-10000 разів у режимі фіксації вторинних електронів.

Одержані в ході синтезу Стобера частинки діоксиду кремнію та текстуровані лазерною абляцією поверхні оксиду алюмінію досліджувалися на мікроскопі SELMI REM-106И. Робоча напруга становила 20 кВ, для зйомки частинок діоксиду кремнію використовувався режим відбитих електронів, а для вивчення текстурованої поверхні алюмінію - режим фіксації вторинних електронів. Фотографії синтезованих частинок SiO_2 мали збільшення у 5000 разів, зображення алюмінієвих пластин – 1000.

2.3.3 Аналіз мікроскопічних зображень

Для аналізу мікроскопічних частинок було обрано наступну методику аналізу цифрових мікроскопічних зображень (ISO 13322-1.2014) – Аналіз розміру частинок. Дана методика складається з двох частин: 1 - Методи аналізу статичних зображень та 2 – Методи динамічного аналізу зображень [125].

Аналіз зображень – це популярна і широкоживана методика, яка має чіткий алгоритм дій. В даній ІСО методиці є опис та методологія роботи із зображенням для точного аналізу розміру частинок.

Для освоєння методики аналізу розміру частинок із зображень достньо ознайомитись з наступною схемою (Рис. 2.4):

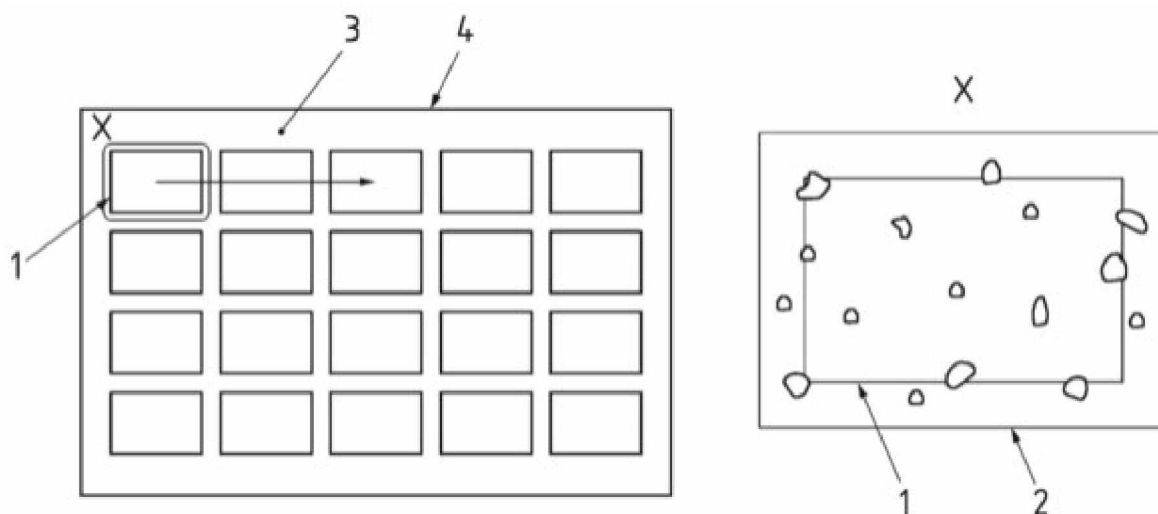


Рис. 2.4 Аналіз розміру частинок

1 – досліджувана ділянка; 2 – поле зору (кадр дослідження); 3 – растровий шаблон для проведення досліджень; 4 – поле вимірювання/дослідження; X – збільшена розглянута досліджувана ділянка

2.3.4 Вимірювання кутів (гоніометрія)

Вимірювання кута змочування покриттів проводилися методом сидячої краплі. Цей метод є широкоживаним через його достовірність, зручність і доступність. Для його застосування необхідно нанести краплю води на рівну горизонтальну поверхню, сфотографувати і за допомогою спеціальної гоніометричної приставки (програма на комп'ютері) визначити крайовий кут змочування водою, на границі поділу трьох фаз (тверде тіло – рідина – газ) (Рис. 2.5).

Для збільшення достовірності даних дослідник повинен дотримуватись певних правил під час реєстрації та обробки результатів дослідження. При плануванні дослідження необхідно запланувати серію ітерацій вимірювань одного виду комбінації покриттів та рідини змочування і розраховувати середнє арифметичне значення показників (5-7 крапель). Дані які статистично випадають в більшу чи

меншу сторону (велика похибка) слід виключити з розрахунку середнього арифметичного значення.

Для знехтування дії сил тяжіння на результати експерименту – краплі повинні бути однакові за об'ємом. Для знехтування сил капілярного змочування та розтікання на дані експерименту - необхідно робити фотографію через однаковий час з моменту висадки краплі на поверхню. Кожну наступну краплю слід наносити на суху ділянку (не можна наносити краплю на те місце де була висаджена попередня).

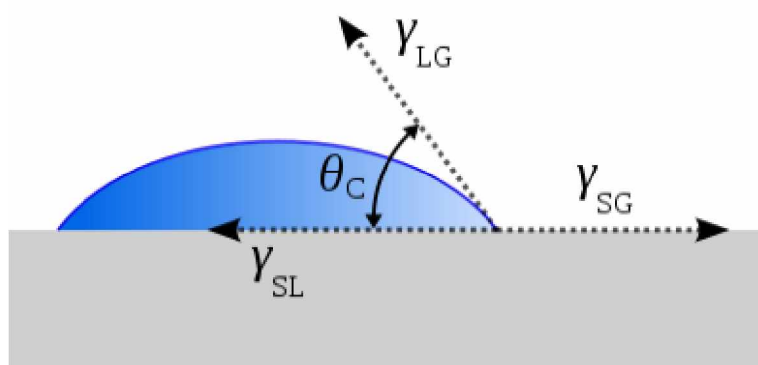


Рис. 2.5 Вимірювання крайового кута змочування твердої поверхні краплею води:

θ_c – крайовий кут змочування на границі трьох фаз (тверде тіло – рідина – газ); γ_{SL} , γ_{LG} , γ_{SG} – питомі вільні поверхневі енергії на границі розподілу фаз; (SL – тверде тіло – рідина; LG – рідина – газ; SG – тверде тіло – газ.)

Визначення крайового кута змочування дисперсних матеріалів (крейда (кальцит), тальк, воластоніт) проводилось за модифікованою методикою Уошберна [126-127], описаною в роботі [128].

Визначення кутів змочування покриттів, отриманих аддитивним методом проходило на установці KyowaDM-701 (Japan) з використанням програмного забезпечення WinDrop. Вимірювання проводилися на 3-х зразках кожної з досліджуваних рецептур. Результуючим значенням кута змочування було розраховане середнє арифметичне з 5-ти вимірів на кожному із зразків.

2.3.5 ІЧ-спектроскопія

Метод інфрачервоної спектроскопії використовувався в даній роботі для дослідження синтезованих частинок діоксиду кремнію, а саме з метою визначення хімічного складу отриманого продукту.

Усі спектри записували за допомогою спектрометра SPECORD 75 IR. При записі спектрів використовувався режим пропускання, у діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$, з роздільною здатністю – 4 см^{-1} .

Підготовка зразків для ІЧ спектроскопії проходила наступним чином. Невелика кількість діоксиду кремнію завантажувалася в аерограф у вигляді дисперсії в присутності досліджуваної пари розчинників. Після відбувалося нанесення на скельце дисперсії тонким шаром товщиною 5-10 мкм методом пневморозпилення. Висушування проводилось у сушильній шафі протягом 10 хвилин за температури 60°C . Для отримання ІЧ спектрів було використано KRS-5 скельця.

2.3.6 Вимірювання поверхневої енергії за методикою Оуенса-Вендта

Поверхнева енергія зазвичай визначається як термодинамічна функція, яка характеризує енергію міжмолекулярної взаємодії частинок на поверхні поділу фаз з частинками кожної із контактуючих фаз. Але коли справа доходить до визначення поверхневої енергії за допомогою методу сидячої краплі, визначення поверхневої енергії не має чітких визначень. Тому, що значення, які вимірюються за допомогою методу сидячої краплі, залежать не тільки від досліджуваного твердого тіла, але в рівній мірі і від властивостей рідини, яка використовується для нанесення краплі а також від конкретної теорії, яка об'єднує ці параметри математично один з іншим.

Існує декілька теорій для визначення поверхневої енергії. Ці теорії розроблені різними дослідниками і вони відрізняються по декільком параметрам, такими як виведення та умовності, але найголовніше вони відрізняються за кількістю компонентів або параметрів, які вони дозволяють аналізувати. За типом їх можна поділити на: однокомпонентні, двокомпонентні та трикомпонентні.

Теорія Оуенса-Вендта відноситься до двокомпонентних теорій і ділить поверхневу енергію на дві складові: поверхневу енергію, яка обумовлена дисперсійними взаємодіями та поверхневу енергію, яка обумовлена полярними взаємодіями. Ця теорія отримана із комбінації співвідношення Юнга (2), яке пов'язує крайовий кут з поверхневими енергіями твердого тіла та рідини, і рівняння Гуда (7), яке зв'язує міжфазний натяг з полярним і дисперсійним компонентами поверхневої енергії.

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2(\sqrt{\sigma_S^D - \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P - \sigma_L^P}) \quad (7)$$

Основне рівняння теорії Оуенса-Вендта має наступний вигляд:

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (8)$$

де $\cos \theta$ – рівноважний крайовий кут змочування; σ – коефіцієнт поверхневого натягу; P – полярна складова; D – дисперсійна складова; S – тверда поверхня; L – рідина.

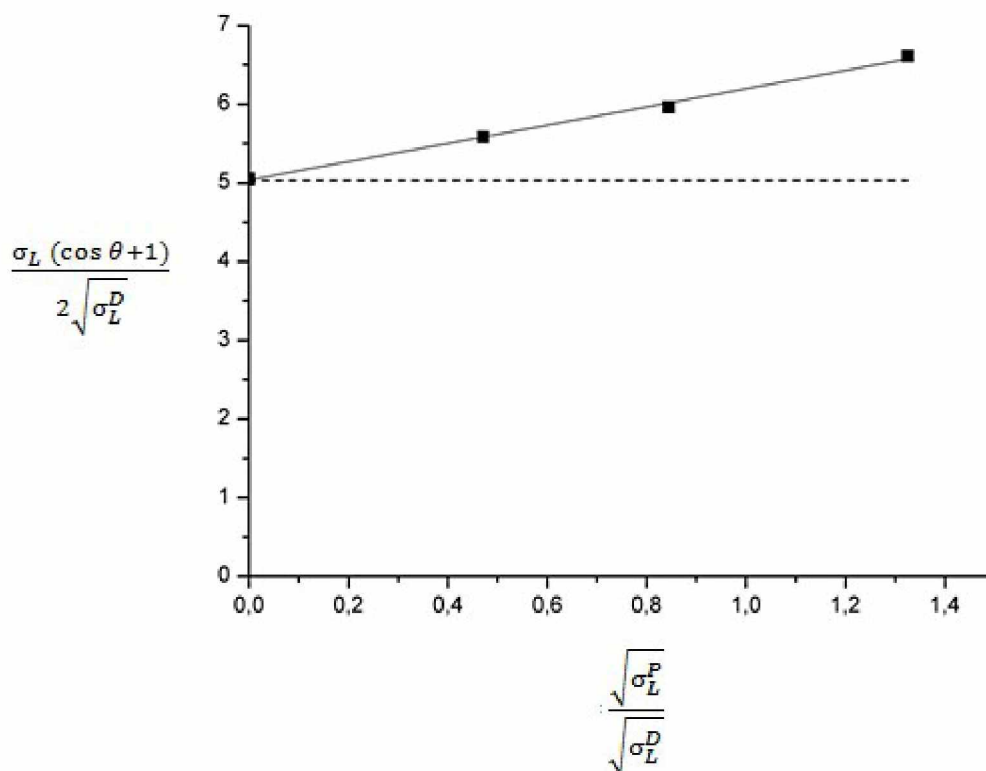


Рис. 2.6 – Графік визначення складових поверхневої енергії за методом Оуенса-Вендта

Визначення складових поверхневої енергії в даній методиці визначається за графіком (Рис. 2.8), оскільки рівняння (8) має вигляд $y=mx+b$, де:

$$y = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}}$$

$$m = \sqrt{\sigma_S^P}$$

$$x = \frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}$$

$$b = \sqrt{\sigma_S^D}$$

Значення b на графіку визначається як ордината перетину прямої апроксимації з віссю y , а m – як тангенс кута нахилу прямої по відношенню до вісі абсцис.

Для визначення складових поверхневої енергії рідин було використане змінене рівняння (8), що має вигляд:

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_S^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P}}{\sqrt{\sigma_S^D}} \cdot \sqrt{\sigma_L^P} + \sqrt{\sigma_L^D} \quad (9)$$

Точність даного методу залежить в значній мірі від достовірності результатів для відповідних комбінацій тверде тіло – рідина. Теорія Оуенса-Вендта зазвичай застосовується для поверхонь з низьким зарядом і помірною полярністю.

2.3.7 Методика випалювання лазером

Лазерне мікроструктурування є сучасною і перспективною технологією обробки металів та створення рельєфу на поверхні металів. Відомо, що виконання робіт за допомогою піко- і фемтосекундних лазерів є дорогим і складним в управлінні. Для промислового застосування існує більш дешева і проста в застосуванні технологія волоконних лазерних джерел з наносекундною довжиною імпульсів.

Лазерну обробку здійснювали при використанні фемтосекундного лазера при прямому фокусуванні на базі установки Carbide-01, Evanatech.

З метою отримання мікротекстури в першу чергу було виконане анодування поверхні пластини алюмінію сплаву 7050. В якості травника виступила 0,5 М сірчана кислота. Процес анодування проходив за температури 10°C, завдяки чому на поверхні металу вдалося одержати достатньо щільний шар оксидної плівки алюмінію. Головною перевагою цього шару є забезпечення стабільності геометричних параметрів матеріалу під час випалювання фемтосекундним лазером, так як у разі відсутності анодування є високий шанс утворення нерегулярних статистичних структур.

Висновки до розділу 2

1. Представлено хімічну структуру, описано основні фізико-хімічні властивості та сфери застосування використаних полімерних плівкоутворювачів: стирол бутилметакрилату, ацетобутират целюлози та стирол-акрилового співполімеру.

2. Наведено основні фізичні та хімічні характеристики структуроутворюючого елементу, а саме – пірогенного діоксиду кремнію Aerosil R 972, обробленого гідрофобізатором диметилдихлорсиланом; реактивів для проведення синтезу Стобера – тетраетоксисилану та аміаку; гідрофобізаторів алюмінієвих текстурованих пластин: поліметилгідридсилоксану (Xiameter MNH 1107), октилтриетоксисилану (OSTEO), 1H,1H,2H,2H-перфтороктилтриетоксисилану (POTS), олеїнової кислоти та поліетиленового воску.

3. Представлено ряд органічних розчинників, які були підібрані для синтезу Стобера. Вони підібрані згідно теорії розчинності Хансена і розділені на чотири пари з наступною комбінацією: полярний спирт (різна довжина ланцюга) - розчинник (різна полярність). Комбінації були наступними: ізобутанол – тетрагідрофуран, ізобутанол – етилацетат, ізобутанол – ксилол, ізопропанол – бутилацетат.

4. Обрано неорганічні мікронаповнювачі природного походження для створення мікрорівня в ієрархічній структурі водовідштовхуючого покриття. Вони представлені карбонатом та силікатами з різними формами і розмірами частинок: дроблений мармур з кубічною формою; тальк – пластини та воластоніт – нитки. Найбільшим значенням середнього розміру частинок характеризується воластоніт (100 мкм), середні розміри частинок мармуру та тальку становлять відповідно 5,5 та 8,5 мкм.

5. Описані використані в роботі методи дослідження, порядок підготовки зразків та особливості модифікованих під конкретні задачі дослідження методик. Серед таких: синтез Стобера, SEM мікроскопія, ІЧ-спектроскопія, гоніометрія,

визначення поверхневої енергії та лазерна обробка алюмінієвих субстратів. Надана характеристика параметрів та робочих режимів обладнання, задіяного у виконанні дослідження.

РОЗДІЛ 3

ОПИС ВЛАСТИВОСТЕЙ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ

Одним з напрямків застосування наночастинок діоксиду кремнію є отримання ієрархічних супергідрофобних поверхонь [129-130]. В ієрархічних покриттях мікрошаром, як правило, є мінеральний наповнювач, у той час як наносар це гідрофобізовані частинки кремнезему. Застосування такої структури дозволяє значно підвищити водовідштовхувальні властивості покриттів, а також, збільшити їх механічну міцність [131-132]. Але для отримання певних властивостей ієрархічного покриття необхідно мати частинки діоксиду кремнію визначеного розміру, з вузьким діапазоном розподілу. Ця необхідність є причиною пошуку шляхів до отримання продуктів з конкретним та регульованим розподілом частинок за розміром. Одним з методів синтезу наночастинок кремнезему є синтез Стобера. Цей процес має ряд параметрів, змінюючи які, можна змінювати розмір одержуваних наночастинок. Існуючі методики регулювання розмірів частинок включають варіювання температури, концентрацій активних компонентів у Стобер-процесі, а саме тетраетоксисилану (ТЕОС), води і аміаку, часу реакції. Існує підхід зі зміною діелектричної проникності реакційного середовища з використанням різних розчинників, що змішуються з водою. Також, суттєвий вплив має варіювання полярності розчинника [133-135].

3.1 Опис впливу полярності розчинників на розмір частинок SiO_2

Окрім параметрів температури, часу витримки та концентрацій реагентів значний вплив на властивості отриманих частинок кремнезему при синтезі Стобера мають термодинамічні характеристики розчинника, а також його концентрація. Застосування теорії розчинності Хансена [136], що розглядає дисперсійні, полярні та водневі міжмолекулярні взаємодії дозволяє отримати додаткові можливості для варіювання умов синтезу і параметрів отриманих наночастинок.

У роботі [116] була досліджена залежність зростання середнього діаметра частинок діоксиду кремнію від зменшення кількості розчинника – етанолу у системі (рис. 3.1).

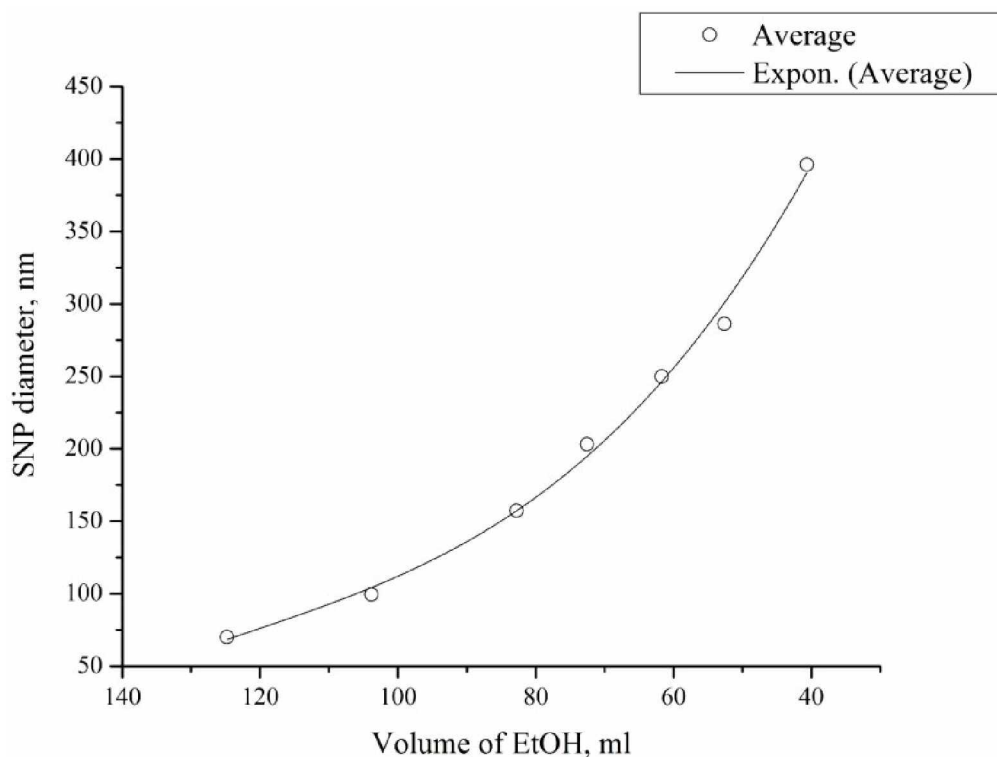


Рис. 3.1 Залежність впливу вмісту розчинника на середній розмір частинок продукту синтезу Стобера

У роботі [137] було проведено синтез Стобера при застосуванні ряду розчинників з одного гомологічного ряду, але з різними значеннями діелектричної проникності (Табл. 3.1).

З отриманих результатів видно, що середній розмір частинок у процесі утворення зародка визначається за рахунок зміни балансу між Ван дер Ваальсівськими силами та електростатичними силами відштовхування. Електростатичні сили збільшуються при збільшенні значення діелектричної проникності середовища, що, у свою чергу, призводить до зниження середнього розміру частинок [116].

Таблиця 3.1

Порівняння діелектричної проникності розчинників

Розчинник	Діелектрична проникність, ϵ
Метанол	32,6
Етанол	24,3
Пропанол	20,1
Бутанол	17,8

В даному дисертаційному дослідженні для отримання наночастинок різних розмірів було використано 4 пари розчинників, де у кожній парі був спирт, а зміна термодинамічних параметрів системи відбувалася через зміну іншого розчинника у парі. Далі наведені пари розчинників: ізобутанол + тетрагідрофуран, ізобутанол + етилацетат, ізобутанол + ксилол, ізопропанол + бутилацетат. Використання спирту в усіх парах зумовлено необхідністю оцінки впливу зміни термодинамічних характеристик на геометрію (середній розмір) отриманих частинок. Також, було використано різні співвідношення спирту та співрозчинника – 3:1, 2:1, 1:2, 1:3, 0:4, відповідно концентрація співрозчинника (тетрагідрофуран, етилацетат, ксилол, бутилацетат) становить 25, 33, 66, 75, 100 мас. %.

Параметри розчинності Хансена: дисперсійний (δ_D), полярний (δ_P) та водневий (δ_H) розчинників, що були використані в дослідженні, наведено в таблиці 3.2 [138].

Таблиця 3.2

Параметри розчинності Хансена розчинників

Розчинник	δ_D	δ_P	δ_H
Ізобутанол	15,1	5,7	15,9
Ізопропанол	15,8	6,1	16,4
Тетрагідрофуран	16,8	5,7	8,0
Етилацетат	15,8	5,3	7,2
Бутилацетат	15,8	3,7	6,3
Ксилол	17,8	1,0	3,1

З табл. 3.2 видно, що серед використовуваних розчинників є сильно полярні рідини – тетрагідрофуран і етилацетат, і відносно неполярні – ксилол. Згідно табл. 3.2 було розраховано термодинамічні параметри пар розчинників за формулою (10) відповідно до їх концентрації за параметрами Хансена [139]:

$$\delta_i = \frac{a \times \delta_{i1} + b \times \delta_{i2}}{a + b} \quad (10)$$

де $i = D$ (дисперсійна), P (полярна), H (аоднева) компоненти; 1 - спирт, 2 - співрозчинник, а і b - концентрація спирту і співрозчинника відповідно, мас. %.

ІЧ-спектри складу отриманих при синтезі продуктів наведено на Рис. 3.2. Отриманий матеріал являє собою відносно чистий кремнезем без помітних слідів вихідних або побічних речовин. ІЧ-спектр ТЕОС наведено на Рис. 3.2 (А) і містить смуги при $2985\text{--}2890\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням зв'язку С-Н етилового замітника, а коливання на 1446 і 1386 см^{-1} є асиметричним і симетричним коливанням CH_3 , Також, пік на 1322 см^{-1} відповідає коливанню CH_2 [140]. Ці смуги відсутні на спектрах наночастинок кремнезему (рис. 3.2. В, С, D), але замість них присутні смуги асиметричного коливання зв'язку Si-O при 1090 см^{-1} , Si-OH на 950 см^{-1} та Si-O на 795 см^{-1} . Коливання на $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ і на 1635 см^{-1} вказують на присутність молекулярної води в зразках [141]. Таким чином, можна зробити висновок, що отриманий продукт в результаті реакції Стобера є повністю перетвореним кремнеземом без непрореагованих органічних залишків та побічних продуктів.

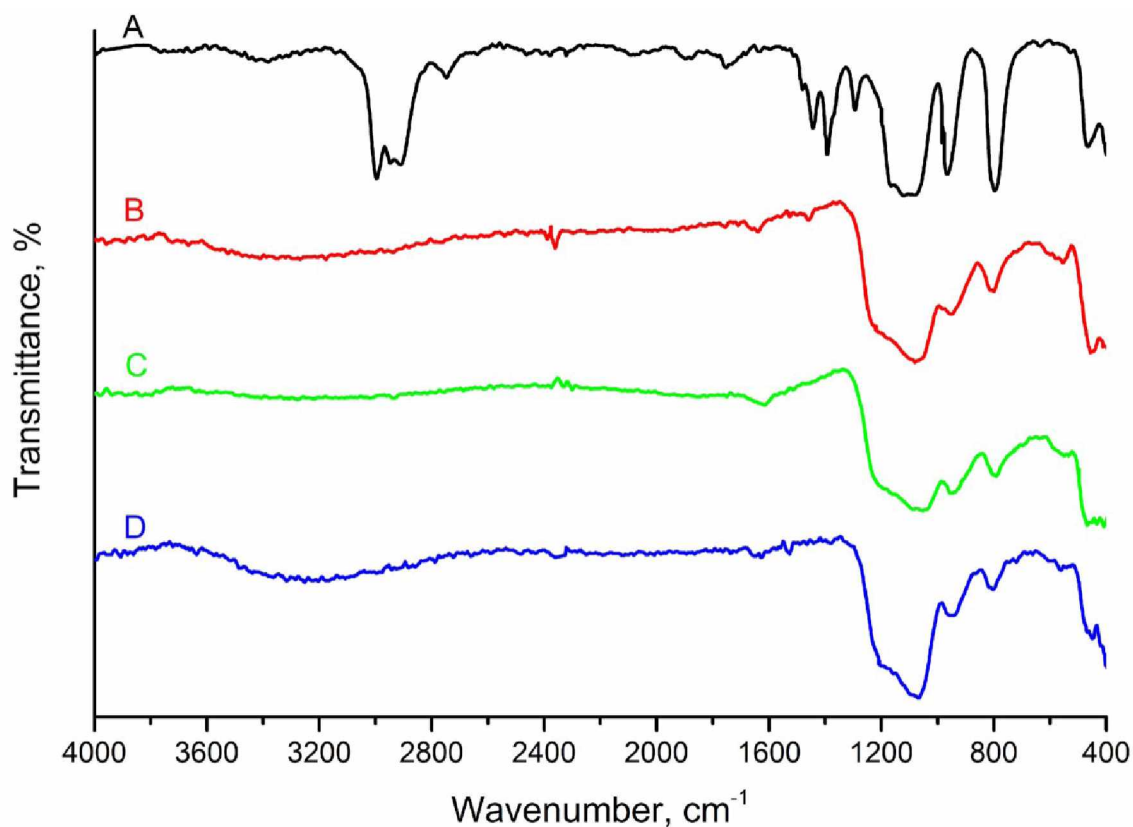
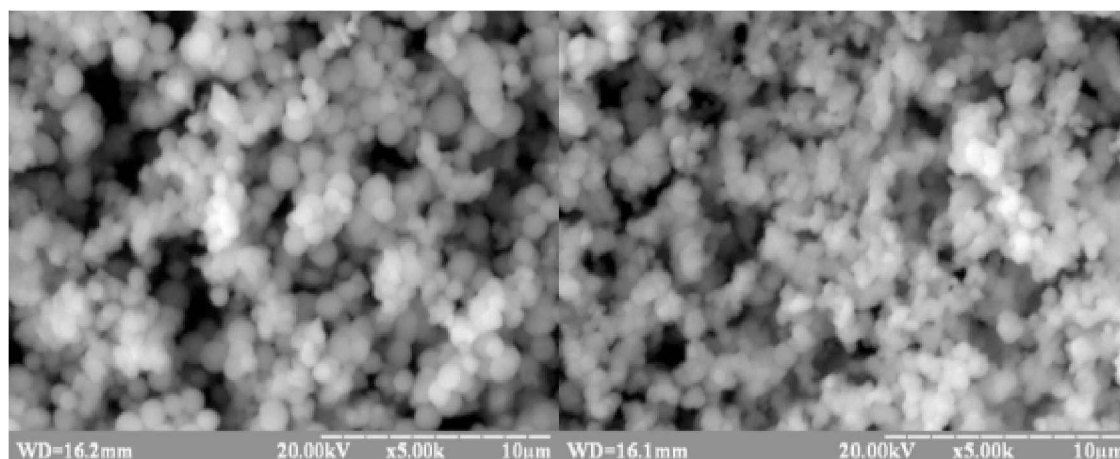


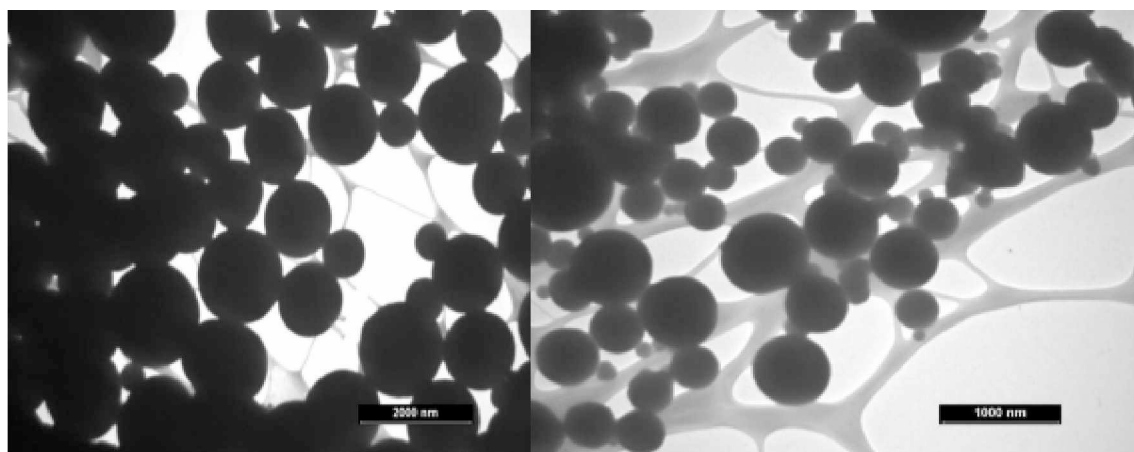
Рис. 3.2 ІЧ-спектри: А – ТЕОС; В - частинки SiO_2 в системі ізобутанол + тетрагідрофуран; С - частинки SiO_2 в системі ізобутанол + ксилол; D - частинки SiO_2 в системі ізопропанол + бутилацетат

Вимірювання середнього розміру наночастинок SiO_2 , отриманих за допомогою синтезу Стобера, було виконано аналізом фотографій електронного мікроскопа. Приклади цих фотографій для всіх систем, що містять 66 мас. % співрозчинника наведено на Рис. 3.3



а

б



в

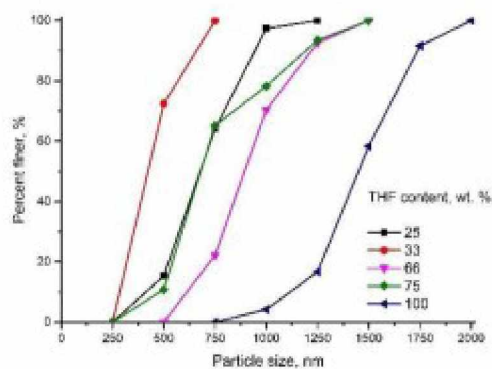
г

Рис. 3.3 Мікрофотографії частинок SiO_2 експериментальних систем: *а* – ізобутанол + тетрагідрофуран; *б* - ізобутанол + етилацетат; *в* - ізобутанол + ксилол; *г* -ізопропанол + бутилацетат

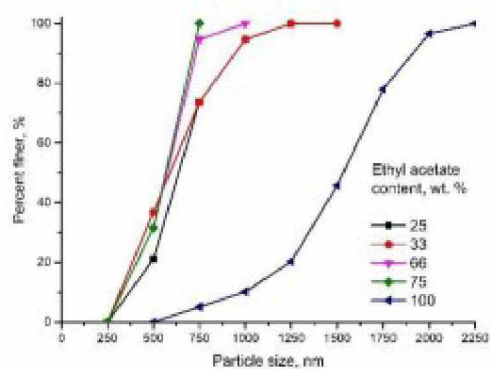
З Рис. 3.3 (в) видно, що частинки системи ізобутанол + ксилол сильно відрізняються за розміром, який змінюється від 485 до 1658 нм. Те саме стосується гранулометричного складу продукту синтезу Стобера в системі на основі ізопропанол + бутилацетат (Рис. 3.3 г), де розміри коливаються від 49 до 821 нм, що частково підтверджується даними, отриманими в інших роботах [142]. Таким чином, діапазон розмірів частинок створених на основі пар ізобутанол + ксилол та ізопропанол + бутилацетат, становить 1173 і 772 нм відповідно.

З іншої сторони, показані на Рис. 3.3, а і б наночастинки більш рівномірні. Частинки системи ізобутанол + етилацетат (б) змінюються за розміром від 311 до 758 нм, різниця між якими становить лише 447 нм. Система а характеризується трохи менш однорідними розмірами частинок, оскільки вони варіюються від 545 до 1306 нм, але близько 70% цих частинок мають розміри в діапазоні від 500 до 1000 нм, як показано на графіку на рис. 3.4, а. Слід зазначити, що частинки систем а і б схильні до агрегації, що спостерігається в дослідженнях інших авторів, проведених за аналогічних умов [143-145].

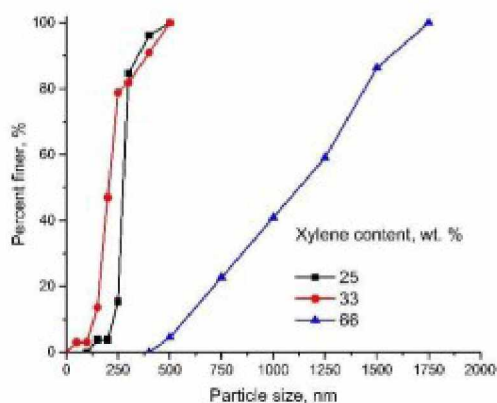
На основі отриманих значень розмірів наночастинок було побудовано інтегральні гранулометричні криві для кожної рецептури. Ці криві наведені на Рис. 3.4.



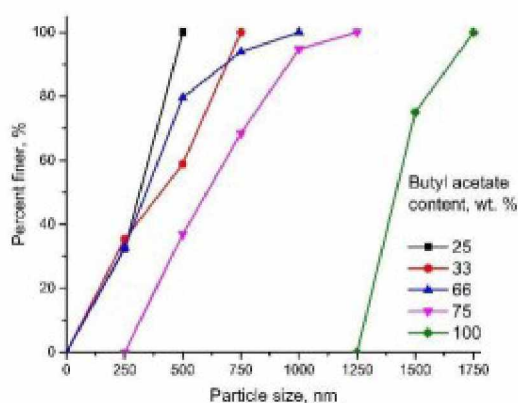
а



б



в

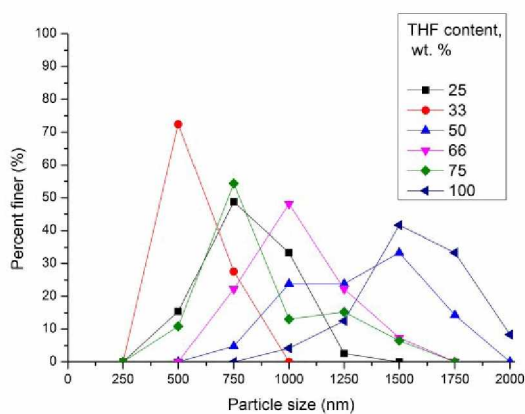


г

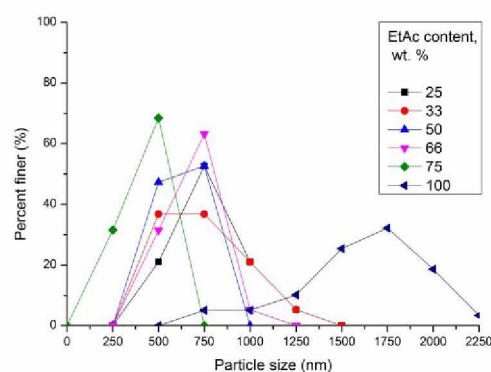
Рис. 3.4 Інтегральні криві розподілу частинок SiO_2 за розмірами в системах: а – ізобутанол + тетрагідрофуран; б - ізобутанол + етилацетат; в - ізобутанол + ксилол; г - ізопропанол + бутилацетат

Згідно інтегральних кривих, наведених на Рис. 3.4, можна зробити висновок про рівномірність розподілу частинок діоксиду кремнію за розмірами та їх середній розмір в експериментальних системах. Таким чином, за цими кривими, частинки систем ізобутанол + тетрагідрофуран та ізобутанол + етилацетат мають більшу однорідність у порівнянні з системами ізобутанол + ксилол та ізопропанол +

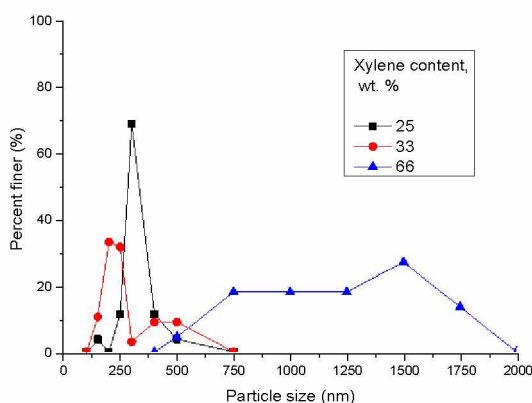
бутилацетат, але частинки, отримані в тетрагідрофурани, мають найбільшу однорідність. При аналізі середнього розміру наночастинок має місце аналогічна ситуація: найбільші частинки характеризуються парами ізобутанол + тетрагідрофуран (500-875 нм) та ізобутанол + етилацетат (500-650 нм), частинки системи ізопропанол + бутилацетат (250-600 нм) менші. Подібна тенденція зміни розмірів спостерігається й в інших роботах із синтезу наночастинок за методом Стобера [146-148]. Ймовірно, зменшення довжини вуглеводневого ланцюга спирту, який використовується як розчинник, призводить до зменшення розміру отриманих частинок SiO_2 . Найдрібніші частинки розміром 200–250 нм складають основну масу діоксиду кремнію, отриманого в присутності ксилолу (рис. 3.4, в).



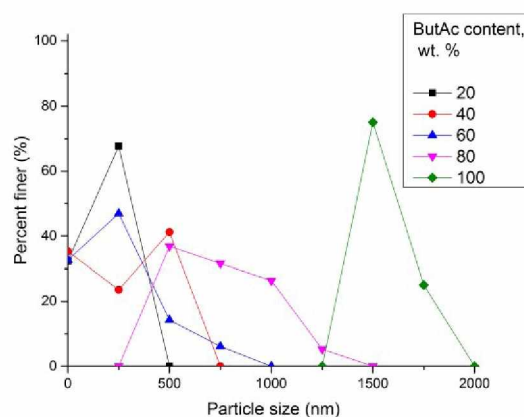
а



б



в



г

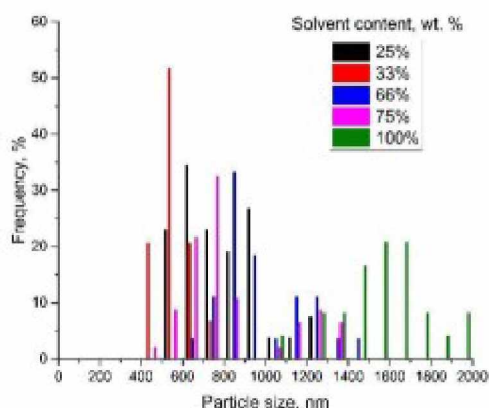
Рис. 3.5 Диференціальні криві розподілу частинок SiO_2 за розмірами в системах: а – ізобутанол + тетрагідрофуран; б - ізобутанол + етилацетат; в - ізобутанол + ксилол; г - ізопропанол + бутилацетат

Інформація щодо рівномірності розподілу частинок SiO_2 за розміром в експериментальних системах підтверджується графіками дифереційних кривих, наведених на Рис. 3.5. Дійсно, композиції а і б виглядають мономодальними, чого не можна сказати про частинки, отримані в парі розчинників (в) ізобутанол – ксилол, яку умовно можна назвати бімодальною. Розподіл діоксиду кремнію, отриманий в присутності бутилацетату (Рис. 3.5 г) можна охарактеризувати як тримодальний.

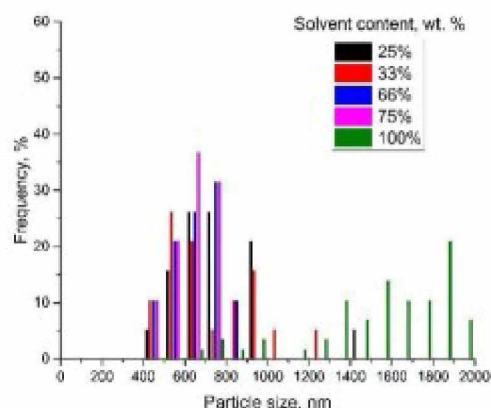
Також з даних графіків на Рис. 3.5 помітно, що переважаюча кількість частинок SiO_2 була отримана в системі а з тетрагідрофураном як і згадувалося раніше, на що вказує видима насиченість даними правої сторони даного графіку, чого не можна з такою впевненістю сказати про інші системи проілюстровані на даному рисунку.

Крім того, з аналізу мікрофотографій було отримано дані про розподіл частинок і створено гістограми розподілу частинок для кожної з композицій. Отримані дані представлені на Рис. 3.6.

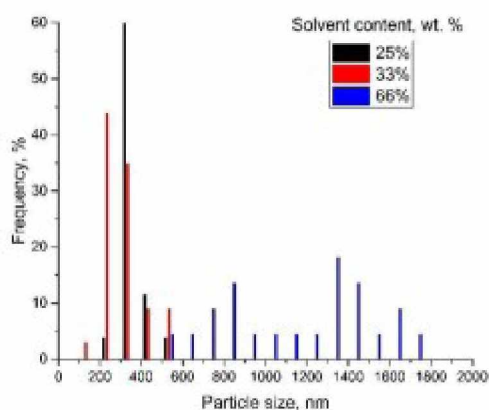
З наведених гістограм на Рис. 3.6 видно, що збільшення концентрації співрозчинника призводить до зростання середнього розміру частинок діоксиду кремнію отриманих при синтезі Стобера. Порівнюючи дані з результатами, знайденими в літературі, можна побачити подібні тенденції збільшення розміру частинок SiO_2 зі зменшенням концентрації спирту [149]. У той же час існують протилежні дані [150-151], згідно з якими збільшення співвідношення спирт/вода призводить до укрупнення отриманих частинок Стобера. Причинами цього можуть бути як зменшення кількості води, що призводить до зменшення полярності системи, так і використання під час синтезу ПАР або 3-амінопропілтриетоксисилану (АПТЕС) замість ТЕОС. Також, в роботі [152] було показано, що концентрація NH_3 , тобто рН середовища, відіграє важливу роль у динаміці росту частинок SiO_2 під час зміни співвідношення спирт/вода. Такі параметри, як концентрація ТЕОС, температура, швидкість і тривалість перемішування також впливають на розміри частинок [153].



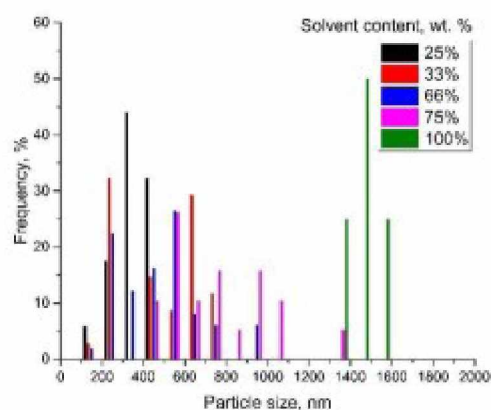
а



б



в



г

Рис. 3.6 Гістограми гранулометричного складу SiO_2 : а – ізобутанол + тетрагідрофуран; б - ізобутанол + етилацетат; в - ізобутанол + ксилол; г - ізопропанол + бутилацетат

Частинки, що утворюються в системі ізобутанол + тетрагідрофуран, характеризуються найбільшим розміром, і це судження справедливо для композицій з будь-яким співвідношенням, на відміну від систем з ксилолом і бутилацетатом. Пара ізобутанол + етилацетат показує схожі результати, але з меншим мінімальним і середнім розмірами частинок. Слід також зазначити, що ця пара характеризується найбільшими розмірами частинок з концентрацією співрозчинника 25, 33 і 100 мас. %.

Проведення синтезу Стобера в присутності ксилолу при низьких концентраціях дозволило отримати частинки з найменшим середнім розміром. Спостерігається, що надлишок співрозчинника в системі (при концентрації більше 50 мас. %) призводить до швидкого росту розміру частинок діоксиду кремнію, про що свідчать показники розміру частинок при вмісті 66 мас. % ксилолу на Рис. 3.6 в. Аналогічна зміна тенденції до збільшення розміру наночастинок SiO_2 спостерігається у випадку ізопропанолу з бутилацетатом, але ця зміна відбувається і за відсутності спирту. Ймовірно, причиною такої поведінки є просторова структура молекул розчинника. Так, повідомляється про вплив орієнтації функціональних груп розчинника на морфологію наночастинок [154-156]. Крім того, наявність одного розчинника, а саме бутилацетату, може бути необхідною умовою для синтезу частинок розміром більше 1 мкм. Про це свідчать дані на Рис. 3.6 г щодо розміру частинок при концентрації 100 мас. % співрозчинника.

Найбільш інформативною ілюстрацією залежності розміру частинок діоксиду кремнію від термодинамічних характеристик розчинників є побудова трикутника залежності розмірів від складу трьохкомпонентної системи. Особливістю є можливість використовувати кожен бік трикутника як вісь, що відповідає одному з трьох параметрів Хансена. Таким чином, це дає змогу відобразити на графіку динаміку зміни розмірів наночастинок діоксиду кремнію в термодинамічних координатах усіх використаних розчинників. За методикою, описаною в [157], для середнього розміру наночастинок побудовано трикутник, що зображений на Рис. 3.7.

На Рис. 3.7 наведену залежність розміру частинок діоксиду кремнію від термодинамічних параметрів розчинників можна пояснити за допомогою даних табл. 3.2. Таким чином, зміна розміру частинок, утворених на основі систем з тетрагідрофураном і етилацетатом, ілюструється сегментом ВС на Рис. 3.7. Причиною такої практично однакової поведінки може бути велика подібність кожного з трьох термодинамічних параметрів цих розчинників. Розміри частинок, що відповідають парі ізобутанол + ксилол, позначені на сегменті FE, розташованому в нижній частині Рис. 3.7, оскільки молекули ксилолу характеризуються найменшими значеннями полярних і водневих взаємодій. Далі, розміри частинок

отриманих у розчині бутилацетату із середніми термодинамічними параметрами на фоні інших розчинників, представлені відрізком AD у середині виділеної ділянки трикутника на Рис. 3.7.

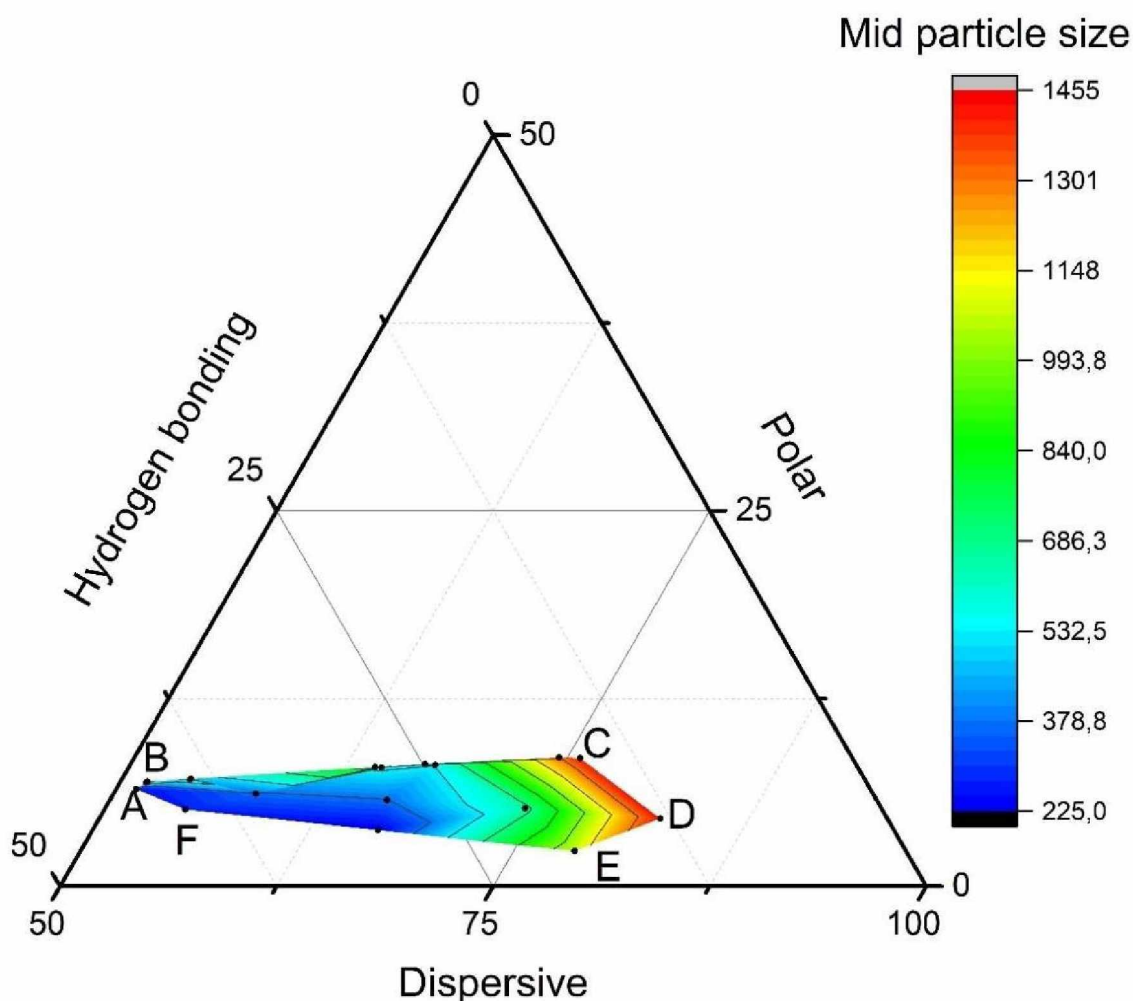


Рис. 3.7 Графік залежності середнього розміру наночастинок SiO_2 від термодинамічних параметрів розчинників

Збільшення дисперсійного параметра прямо пропорційно збільшенню розміру частинок діоксиду кремнію. Цю тенденцію можна спостерігати в трикутнику, де збільшення розміру відбувається в бік зростання даного параметра. Про це, також, свідчать показники середнього розміру частинок, що утворюються в системі ізобутанол + тетрагідрофуран, що відповідає лінії BC на трикутнику. Дисперсійні компоненти цих розчинників згідно з табл. 3.2 становлять 15,8 і 16,8 відповідно, що свідчить про збільшення значення параметра цієї системи зі збільшенням вмісту ТГФ, що, в свою чергу, супроводжується збільшенням розміру частинок SiO_2 .

Оскільки дисперсійний компонент тетрагідрофурану є майже найбільшим серед усіх використовуваних розчинників, то і середній розмір частинок, що утворюються в цій системі, є найбільшим для кожного складу. Винятком є пара ізобутанол + ксилол, середній розмір частинок більше, ніж у композиції ТГФ, при концентрації співрозчинника більше 66 мас. %. Це пояснюється тим, що дисперсійний параметр Хансена у ксилолу вище, ніж у тетрагідрофурану, і становить 17,8. Можна припустити, що різке збільшення всіх розмірів частинок діоксиду кремнію, отриманих у присутності 66 мас. % ксилолу також пов'язано з переважанням цієї речовини в розчині, внаслідок чого дисперсійна взаємодія в ньому значно посилюється. Подібних висновків щодо позитивного впливу неполярних розчинників на збільшення розмірів частинок SiO_2 можна зробити, якщо до реакційної суміші під час синтезу Стобера додавати толуол [152]. Результати досліджень [158], в яких було порівняно розміри частинок кремнезему, отриманих в сумішах з етанолом різних спиртів, починаючи з метанолу і закінчуючи додеканолом, також свідчать про збільшення розміру частинок із збільшенням довжини спиртового ланцюга. Варто також зазначити, що збільшення довжини вуглецевого ланцюга спиртів призводить до зниження їх здатності утворювати водневі зв'язки, що підтверджує спостереження.

Полярна взаємодія між молекулами співрозчинника в цілому має аналогічний вплив на розміри наночастинок, отриманих під час синтезу Стобера. Це вказує на концентрацію великих частинок у верхній частині позначеної області трикутника на Рис. 3.7. Чисельно ця тенденція підтверджується значеннями розмірів частинок на Рис. 3.6, найменшими для пари ізобутанол + ксилол (сегмент FE). Дійсно, з усіх використаних розчинників ксилол має найнижчий полярний компонент 1,0, що, в свою чергу, призводить до розташування сегмента FE в нижній частині трикутника, що ілюструє системи з найменшою полярною взаємодією. Оскільки поступове зменшення полярності розчину супроводжується збільшенням утворених у ньому частинок SiO_2 , можна зробити висновок про відносно сильний вплив дисперсійного параметра на розмір частинок. Введення розчинників з високою полярністю

зменшує розмір частинок кремнезему, наприклад при використанні N-метилформаміду (NMF) або N,N-диметилацетаміду (DMAc).

Загальна тенденція до збільшення розміру частинок діоксиду кремнію зі зменшенням вмісту спирту в реакційній системі вказує на те, що зміна водневого параметра обернено пропорційна зміні розміру частинок. Такий же вплив водневих зв'язків на розмір наночастинок SiO_2 є при використанні NMF як співрозчинника. Такий висновок можна зробити виходячи з того, що ізобутанол і ізопропанол мають найбільші водневі термодинамічні параметри в порівнянні з іншими розчинниками.

Аналогічні трикутники для демонстрації залежності отриманих найменших та найбільших частинок в експериментальних системах представлені на Рис. 3.8 та 3.9 відповідно.

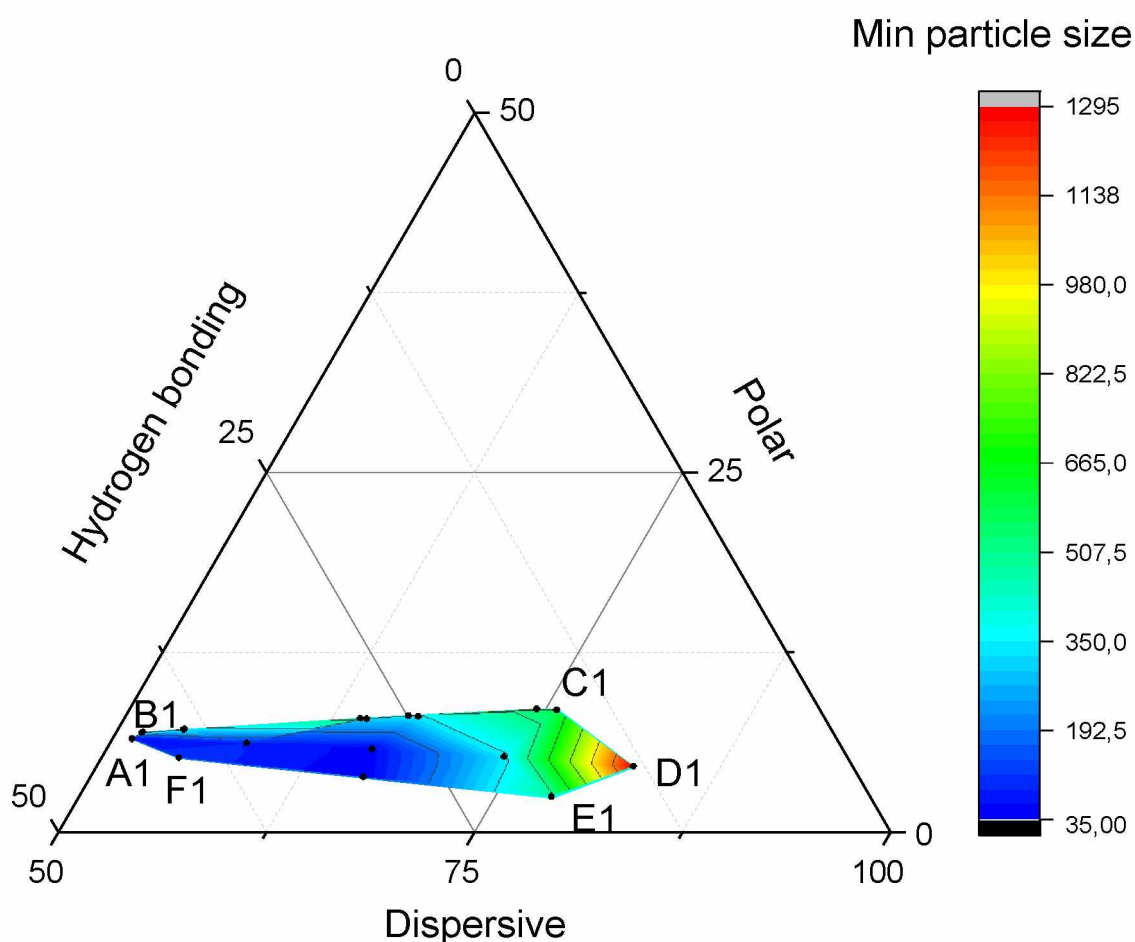


Рис. 3.8 - Графік залежності розміру найменших наночастинок SiO_2 від термодинамічних параметрів розчинників

Як видно з Рис. 3.8 загальна тенденція зміни розмірів частинок діоксиду кремнію з додаванням співрозчинника лишається сталою, хоча є певна відмінність. За шкалою, що демонструє порямок розмірів частинок на Рис. 3.7 легко з'ясувати, що найбільшими серед представлених на графіку частинок володіє система з додаванням бутилацетату (A1D1). Це дещо порушує загальну картину, згідно якої найбільшими частинками характеризуються пари ізобутанол-тетрагідрофуран та ізобутанол-етилацетат. Таку поведінку можна пояснити схильністю частинок останніх двох згаданих систем до агрегації за рахунок чого знижується як кількість поодиноких частинок так і можливість їх виявлення на СЕМ фотографіях. Динаміка росту частинок SiO_2 в системі з ксилолом аналогічна до тої, що зображена на Рис. 3.7.

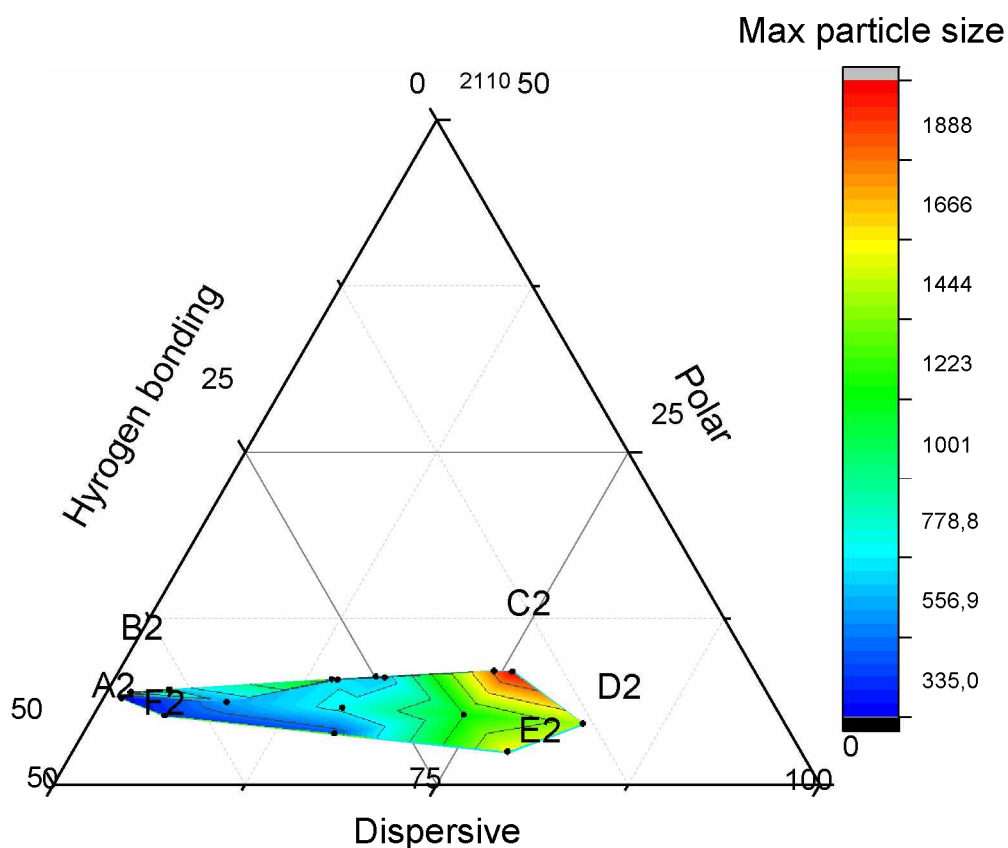


Рис. 3.9 - Графік залежності розміру найбільших наночастинок SiO_2 від термодинамічних параметрів розчинників

Залежність зміни розміру найбільших утворених частинок діоксиду кремнію зображена на Рис. 3.9 повністю відповідає даним, наведеним на гістограмі 3.6. Найбільшими серед представлених частинками володіють пари ізобутанол-тетрагідрофуран і ізобутанол-етилацетат (відрізок B2C2). Найменшими – представники пари ізопропанол-бутилацетат (відрізок A2D2), і дещо більшими – частинки, отримані в середовищі ксилолу (відрізок F2E2) за рахунок високої дисперсійної складової цього розчинника.

Загалом, поведінка частинок усіх експериментальних систем майже однакова для частинок усього діапазону отриманих розмірів: від найменших до найбільших за невеликим винятком у випадку найменших. Завдяки цьому можна зробити висновок про вплив кожного з параметрів Хансена на зміну розмірів частинок SiO_2 , отриманих в ході синтезу Стобера. Можна підсумувати, що наявність в реакційному середовищі розчинника з високим значенням дисперсійної міжмолекулярної взаємодії сприяє росту частинок; рідини з високим водневим показником навпаки будуть пригнічувати ріст частинок; високополярні розчинники проявляють схожий вплив, хоча наявність полярної взаємодії між молекулами розчинника до певної міри все ж позитивно відбивається на рості частинок, або, іншими словами: відсутність полярної взаємодії дуже сильно обмежує можливості росту частинок діоксиду кремнію, як це було показано на прикладі системи з ксилолом. Визначення того критичного значення полярної взаємодії, за якої може спостерігатися зміна динаміки росту утворених частинок Стобера може стати перспективною та цікавою темою для подальших досліджень в даній царині науки.

Висновки до розділу 3:

Показано вплив зміни концентрацій основних реагентів процесу, а також температури та тривалості проведення реакції. Характер концентраційних залежностей тетраетоксисилану, аміаку та води має чітко виражений екстремальний характер з максимумом для кожного окремого реагенту, що може бути пояснено балансом між процесами гідролізу, конденсації та агрегації частинок – продукту реакції. Показано, що температура також є важливим фактором регулювання розміру частинок. Збільшення температури дозволяє знижувати цей параметр до 4-5 разів, що пояснюється підвищенням теплової рухливості олігомерів під час конденсації. У той же час, існує певна межа температури, при якій система стикається з агрегативною нестійкістю продуктів, що утворюються.

Оптимальна тривалість реакції становить до 2 годин, при цьому основні процеси утворення частинок відбуваються протягом перших 30 хвилин. Показано, що зміна діелектричної проникності розчинника може служити інструментом для регулювання розмірів частинок діоксиду кремнію.

1. Сформульовано та описано основні методи регулювання розміру частинок діоксиду кремнію. Залежно від заданого розміру частинок кремнезему, варіюючи вище описані параметри розглянутими в роботі методами, можливий синтез частинок розміром від сотень нанометрів до мікрометрів.

2. Показано, що варіювання параметрів розчинності Хансена реакційного середовища є ефективним інструментом регулювання розміру та розподілу частинок. Усі отримані продукти являють собою відносно чисті наночастинки кремнезему із середніми розмірами від 220 до 1500 нм.

3. Незважаючи на те, що гранулометричний склад у більшості досліджених випадків став ширшим після заміни розчинника зі звичайного етанолу, було виявлено, що використання невеликих кількостей апротонного ТГФ і етилацетату призводить до його загострення.

4. Загалом встановлено, що збільшення розміру частинок діоксиду кремнію може бути досягнуто за рахунок використання розчинників з високими

значеннями дисперсійного та полярного параметрів Хансена та низьким показником водневої взаємодії.

5. Таким чином, їх варіація в перспективі може бути використана в лабораторних і промислових процесах синтезу наночастинок кремнезему як інструмент для тонкого регулювання властивостей продукту.

РОЗДІЛ 4

ОДЕРЖАННЯ ВОДОВІДШТОВХУЮЧИХ ПОКРИТТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ НАНОЧАСТИНОК ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ АДИТИВНИМИ МЕТОДАМИ

Створення водовідштовхуючих покриттів за допомогою наночастинок діоксиду кремнію в даній роботі було виконано з використанням різних методик наповнення цих покриттів, основою для яких слугували відмінні за будовою плівкоутворювачі. Використання різних полімерів в якості плівкоутворювача дало можливість порівняти гідрофобні властивості отриманих покриттів та дослідити процеси, що викликають їх відмінності. Основним наповнювачем в даній роботі виступає нанорозмірний гідрофобізований диметилдихлорсіланом пірогенний діоксид кремнію марки R 972 виробника Evonik (Німеччина). Також на прикладі деяких композицій був розглянутий вплив на водовідштовхуючі властивості покриттів інших мінеральних наповнювачів з розмірами частинок мікрорівня. Такий підхід дозволив порівняти ефективність ієрархічних поверхневих структур отриманих за допомогою одного та декількох наповнювачів з частинками різного масштабу.

Критична концентрація наповнювача – показник мінімальної кількості введеного наповнювача, необхідної для утворення повноцінної поверхневої структури водовідштовхуючого покриття. Значення цього параметру допомагає оптимізувати склад композиції, та опосередковано вказує на ефективність використання тієї чи іншої пари плівкоутворювач – наповнювач.

4.1 Формування покриттів з АС-80

В якості плівкоутворювача для створення водовідштовхувальних покриттів одним з обраних полімерів є стирол-акриловий співполімер марки АС-80. Такий вибір був обґрунтований його високою здатністю до адсорбції частинок діоксиду кремнію будь-якої фракції. Маючи за мету визначити мінімальну, тобто критичну

концентрацію наповнювача, необхідну для досягнення чітко вираженого гідрофобного стану поверхні, було отримано ряд наповнених композицій. Наповнення відбувалося наночастинками діоксиду кремнію, обробленого диметилдихлорсиланом з подальшим їх диспергуванням ультразвуком у розчиненому в ксилолі полімері. Концентрація наповнювача змінювалася від 0 до 6 мас. % з варіюванням в 1 мас. % по відношенню до маси плівкоутворювача [130]. Ефективність гідрофобізації стирол-акрилу діоксидом кремнію визначалася за значеннями кута змочування водою поверхні отриманого покриття (Рис. 4.1). Варто відмітити, що визначений таким чином кут змочування стирол-акрилового співполімеру сягає 78° , що підтверджується даними інших дослідників [159].

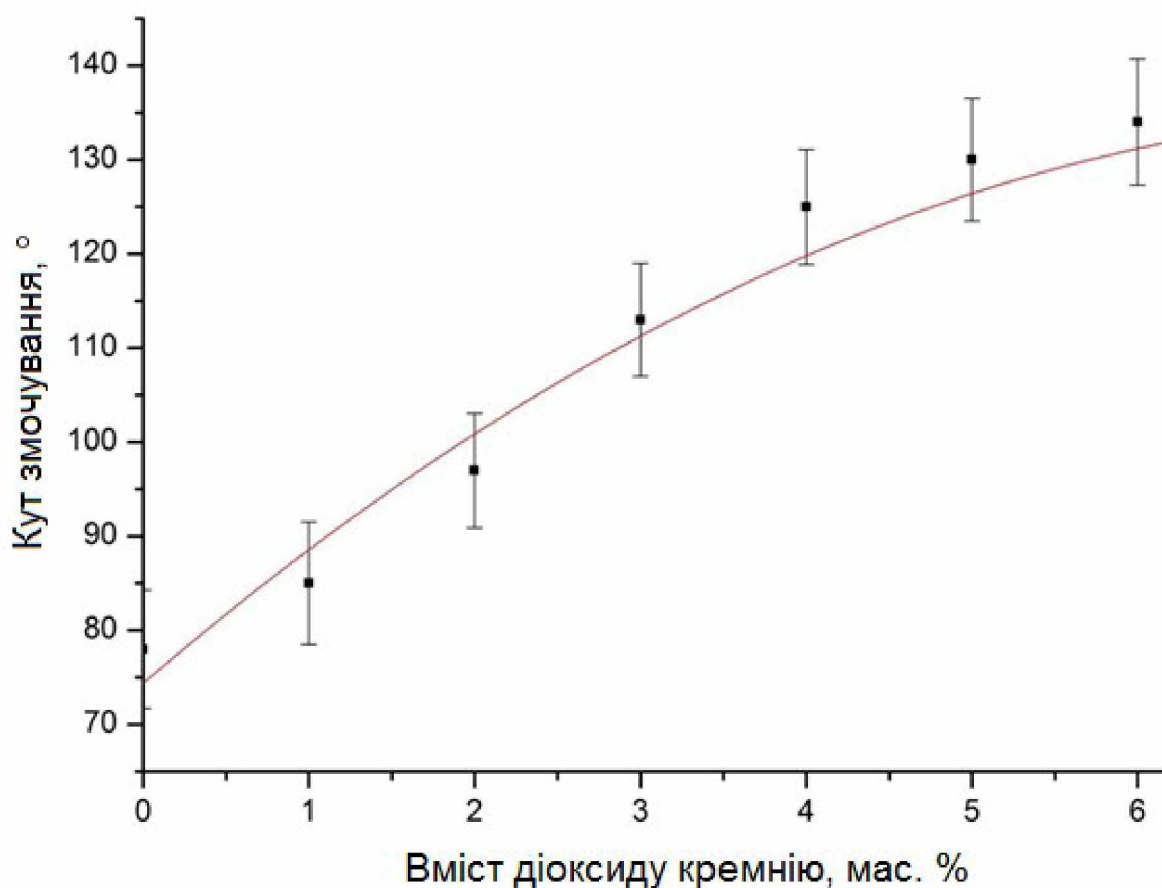


Рис. 4.1 – Залежність кута змочування водою покриття на основі стирол-акрилового співполімеру від ступеня наповнення діоксидом кремнію від 0 до 6 мас.

%

З Рис. 4.1 видно, що введення наночастинок діоксиду кремнію R 972 супроводжується поступовим зростанням кута змочування від 78° до 134° , що свідчить про збільшення гідрофобності покриття. Останнє досягається за рахунок вступу в дію двох основних атрибутів супергідрофобних поверхонь: власне хімія поверхні та рельєф. Під хімією поверхні мається на увазі її енергетичний стан, тобто величина поверхневої енергії досліджуваного матеріалу у мДж/м^2 . Як відомо, чим полярніша поверхня, тим більший її показник поверхневої енергії, а оскільки діоксид кремнію, введений до складу покриття, оброблений диметилдихлорсиланом – речовиною з вкрай низькою поверхневою енергією ($20,1 \text{ мДж/м}^2$ [160]), то і поверхня самого покриття в результаті такого наповнення істотно знизилася.

Окрім зниження поверхневої енергії також відбуваються зміни у поверхневій структурі стирол-акрилового покриття. Наявність частинок наповнювача в складі покриття призводить до утворення нерівностей на його поверхні. І, судячи з високого значення кута змочування у 134° ці нерівності достатньо масштабні, щоб утримувати на своїй поверхні краплю води з одного боку, і в той же час достатньо малі, щоб захопити незначну кількість повітря між рідиною і поверхнею покриття. Тобто в даному випадку спостерігається ієрархічна структура, утворена в першу чергу поодинокими наночастинами діоксиду кремнію R 972 (нанорівень), і, в другу чергу, агломератами цих наночастинок, які можуть досягати розмірів у кілька мікрометрів (мікрорівень). Поверхні з таким високим кутом змочування можна назвати умовно супергідрофобними, оскільки краплі води мають майже сферичну форму і зісковзують з них [161].

Судячи зі значень, представлених на графіку Рис. 4.1, вміст діоксиду кремнію у кількості 6 мас. % і є мінімальною критичною концентрацією наповнювача для стирол-акрилового співполімеру АС-80. Підтвердження даної тези може бути знайдене на Рис. 4.2, де зображена зміна водовідштовхувальних властивостей покриттів за подальшого введення діоксиду кремнію до їх складу.

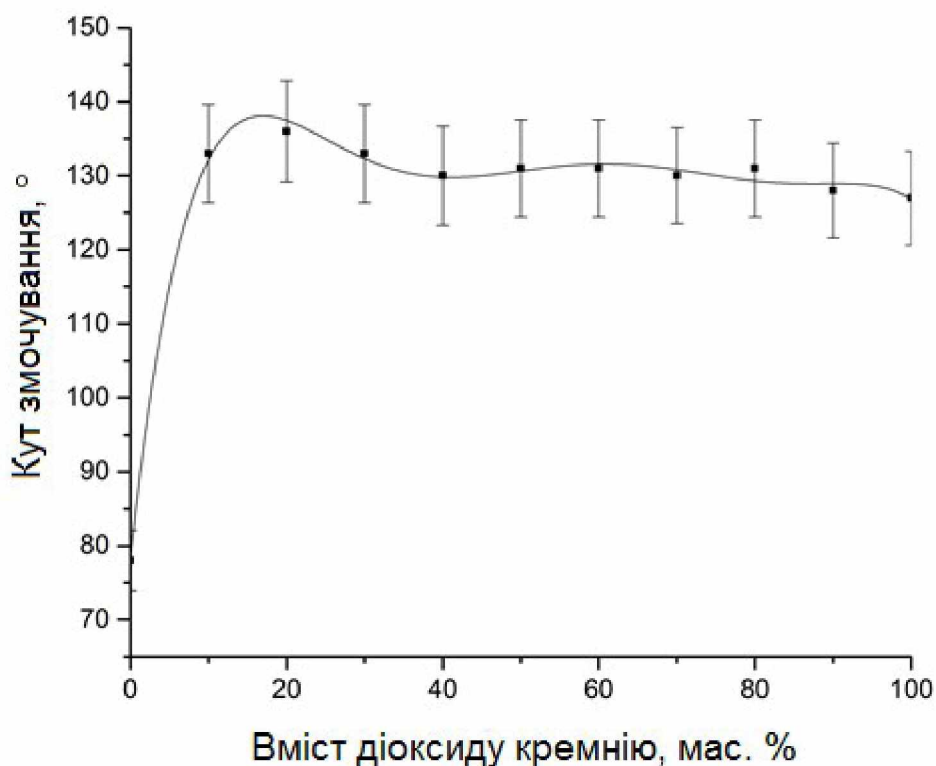


Рис. 4.2 - Залежність кута змочування водою покриття на основі стирол-акрилового співполімеру від ступеня наповнення діоксидом кремнію від 0 до 100 мас. %

Дійсно, як видно з Рис. 4.2 збільшення вмісту SiO_2 у складі покриттів на основі стирол-акрилового полімеру не супроводжується помітними змінами кута змочування. Це може бути пояснено утворенням досконалої геометричної текстури на поверхні покриття, яка полягає у досягненні оптимального співвідношення між кількістю і висотою нерівностей, утворених частинками діоксиду кремнію. Можна припустити, що подальше нарощування шару кремнезему призводить до збільшення рівня шорсткості поверхні, але співвідношення між елементами поверхневої структури або лишаються тими же, або взагалі втрачають той оптимальний стан, за рахунок чого водовідштовхувальні властивості таких покриттів не зростають.

Повертаючись до енергетичного стану покриттів на основі стирол-акрилу, то його зміну можна прослідкувати на Рис. 4.3.

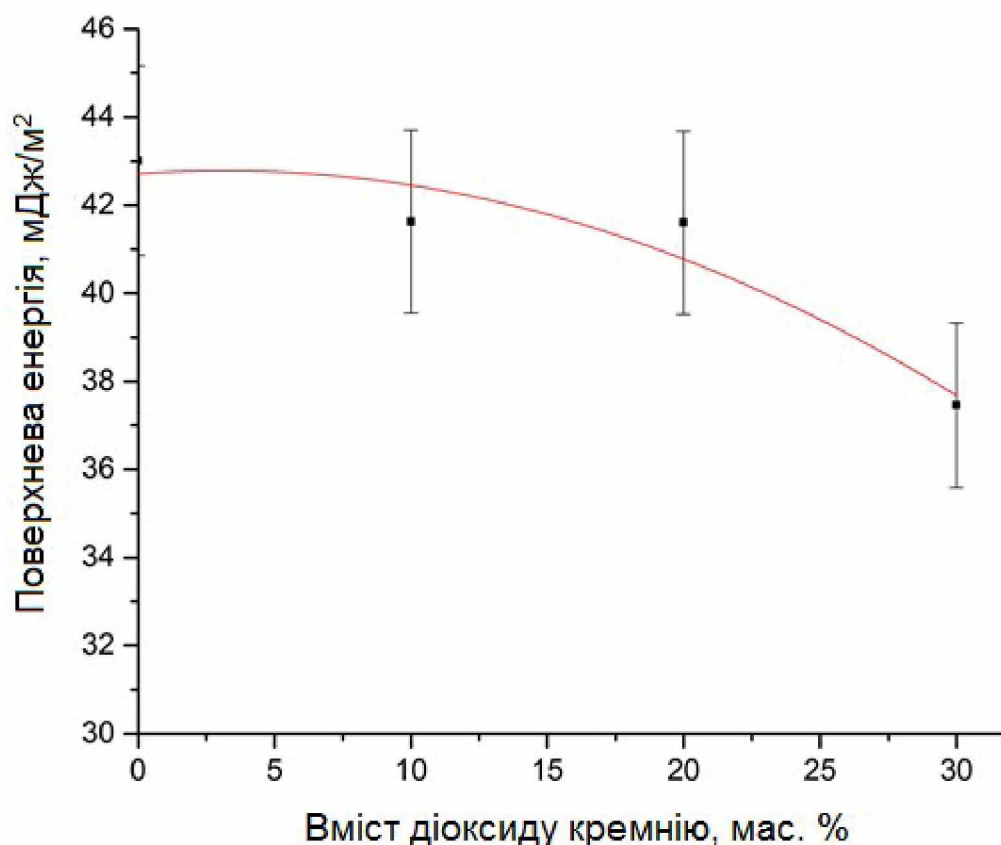


Рис. 4.3 – Залежність поверхневої енергії покриття на основі стирол-акрилового співполімеру від ступеня наповнення діоксидом кремнію від 0 до 30 мас.

%

Представлений на Рис. 4.3 графік демонструє зменшення поверхневої енергії стирол-акрилових покриттів при збільшенні вмісту діоксиду кремнію в їх складі. Значення поверхневої енергії отриманих покриттів визначалися методом Оуенса-Вендта на основі кутів змочування цих покриттів рідинами з різним розподілом компонентів їх поверхневої енергії. Такими рідинами були: вода (рідина з високою полярною складовою), гліцерин (дисперсійна і полярна складові якого приблизно однакові) та дійодометан (рідина з 0 полярною енергією). Характер зміни значень на графіку Рис. 4.3 дає підстави вважати, що зниження поверхневої енергії до позначки у 10 мас. % діоксиду кремнію завдячує в першу чергу утворенню стійкої ієрархічної структури на поверхні покриття. Такий висновок впливає з того, що визначена

критична концентрація наповнювача становить 6 мас. % для даної композиції. Тоді подальше спадання графіку пояснюється накопиченням низькополярних молекул диметилдихлорсилану в поверхневому шарі покриття.

Підтвердити викладені міркування про поверхню структуру стирол-акрилових покриттів можуть фото, зроблені за допомогою електронного мікроскопу, представлені на Рис. 4.4.

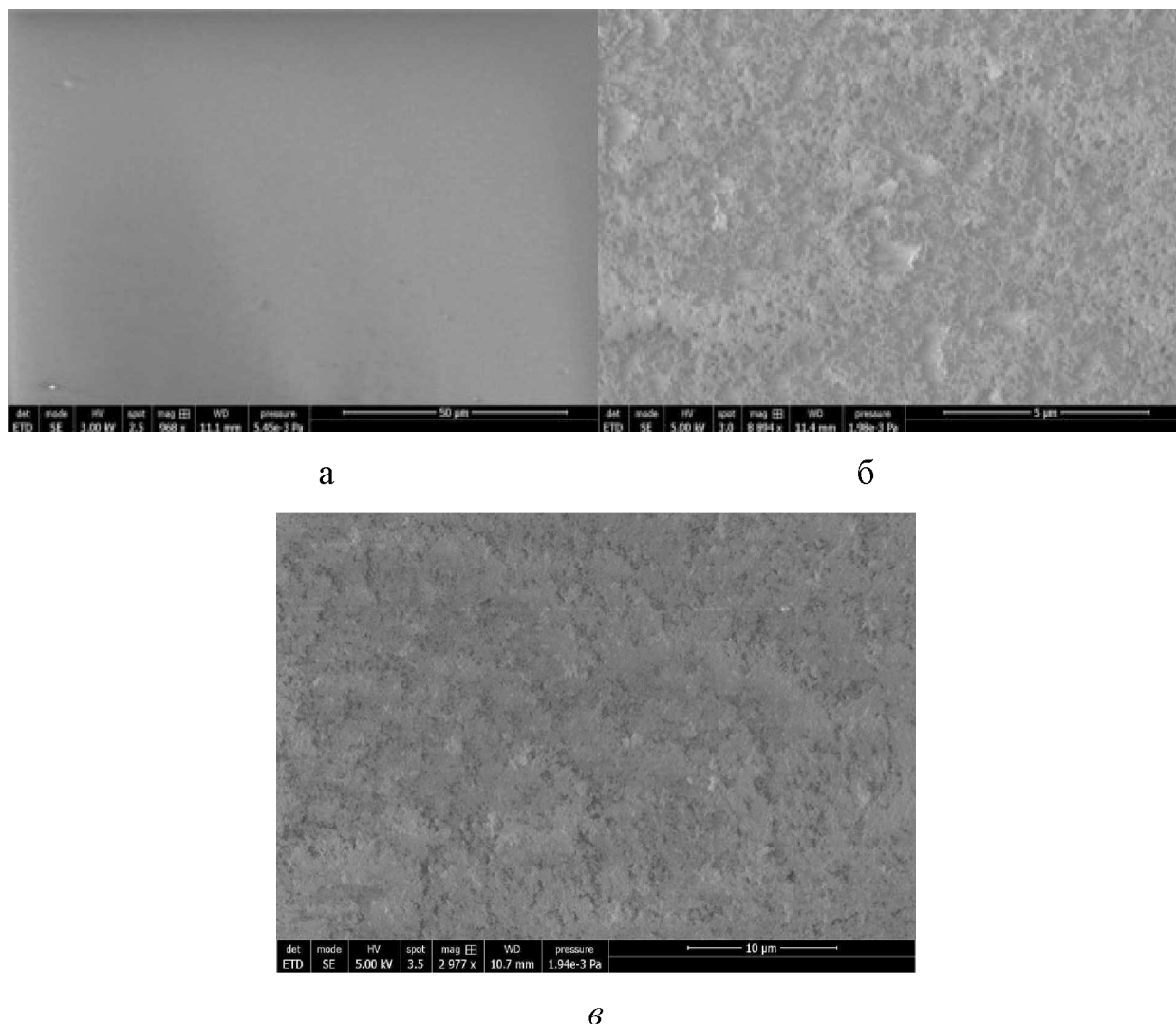


Рис. 4.4 – СЕМ фотографії поверхні покриттів на основі стирол-акрилового співполімеру: а – без обробки; б – наповненого 6 мас. % діоксиду кремнію; в – наповненого 80 мас. % діоксиду кремнію.

На фото на Рис. 4.4 фото для порівняння представлено зображення поверхні покриттів без додавання діоксиду кремнію (а) та з 6 мас. % останнього у складі

покриття (б). На фото видно, що покриття б має чітко виражену текстуру на поверхні, яка і зумовлює всі описані вище явища, пов'язані з високою водовідштовхуючою здатністю отриманих покриттів. На фото Рис. 4.4 (в) зображено поверхню високо наповненої композиції із вмістом 80 мас. % діоксиду кремнію. Порівняння рельєфу на фото (б) і (в) дає змогу відмітити різницю у насиченості поверхневих нерівностей цих покриттів. Не дивлячись на те, що поверхня зразка, зображеного на фото Рис. 4.4 (в) значно більше текстурована – це ніяк не впливає на гідрофобні властивості покриття. Така картина дає змогу зробити висновок, що в даному випадку вирішальним є не кількість та масштаб шорсткості поверхні, а якраз співвідношення її елементів, яке забезпечує оптимальні умови для утримання краплі води на поверхні такого покриття у стані Кассі.

4.2 Формування покриттів з САВ

Наступним полімером, обраним в якості плівкоутворювача для створення ієрархічних водовідштовхувальних покриттів на основі діоксиду кремнію був ацетат бутират целюлози (СAB). Вибір цього представника високомолекулярних сполук був обґрунтований принципово відмінною будовою від акрил-стиролу і низкою таких важливих для створення покриттів характеристик як висока прозорість плівки та хороша адгезія. Крім того, використаний в даній роботі ацетат бутират целюлози марки 381-0,5 характеризується значними відмінностями таких фізичних параметрів як густина, температура склування, в'язкість та молекулярна маса в порівнянні з акриловим плівкоутворювачем. Вказані відмінності дали можливість дослідити вплив діоксиду кремнію на водовідштовхувальні властивості покриттів, одержаних з принципово різних полімерів.

Пошук критичної концентрації наповнювача для даного полімеру був аналогічним до АС-80. Відмінними були лише концентрації введеного діоксиду кремнію та кроки введення. Так, наповнення ацетату бутирату почалося з 5 мас. % наночастинок SiO_2 по відношенню до маси полімеру і збільшувалося з таким же кроком у 5 мас. %. Результати наповнення представлені у вигляді графіку на Рис. 4.5.

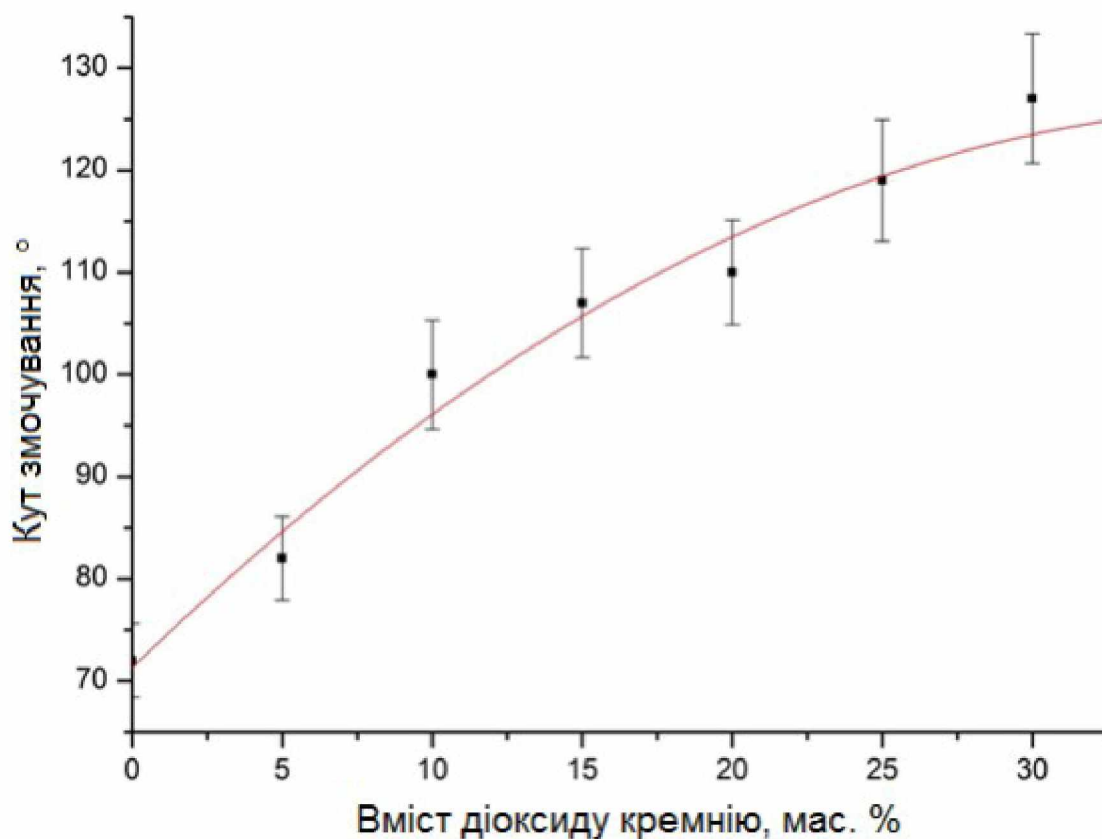


Рис. 4.5 - Залежність кута змочування водою покриття на основі ацетату бутирату целюлози від ступеня наповнення діоксидом кремнію від 0 до 30 мас. %

На Рис. 4.5 показано, що кут змочування водою покриттів на основі ацетату бутирату целюлози поступово збільшується від 72° , що, до речі, підтверджується даними інших досліджень [162] до 127° . Таким чином, критична концентрація діоксиду кремнію для цього полімеру становить 30 мас. %. Таке значення є дещо більшим показником у порівнянні зі стирол-акриловим полімером. Причиною цьому може бути значна відмінність у будові молекул порівнюваних полімерів. Так, молекули ацетату бутирату мають розгалужену просторову будову із целюлозним циклом в якості елементарної ланки ланцюга, в той час як стирол-акрил характеризується порівняно простою лінійною структурою. Ймовірно, така розвинена просторова будова плівкоутворювача ускладнює рух частинок діоксиду кремнію у поверхневий шар покриття. В результаті цього явища покриттям на основі ацетат бутирату целюлози необхідна більша кількість частинок аеросилу,

щоб утворилася стійка ієрархічна структура на їх поверхні. Різниця між самими значеннями кутів змочування для покриттів на основі ацетат бутирату та стирол акрилу, а саме 127 і 134° відповідно може бути пояснена тією ж причиною. Додатково можна відмітити, що ця різниця складає всього 7° , що не має принципової ваги для досліджуваних систем.

Прослідкувати за водовідштовхуючими властивостями покриттів на основі ацетату бутирату целюлози за ступеня наповнення вище критичної концентрації наповнювача можна на Рис. 4.6

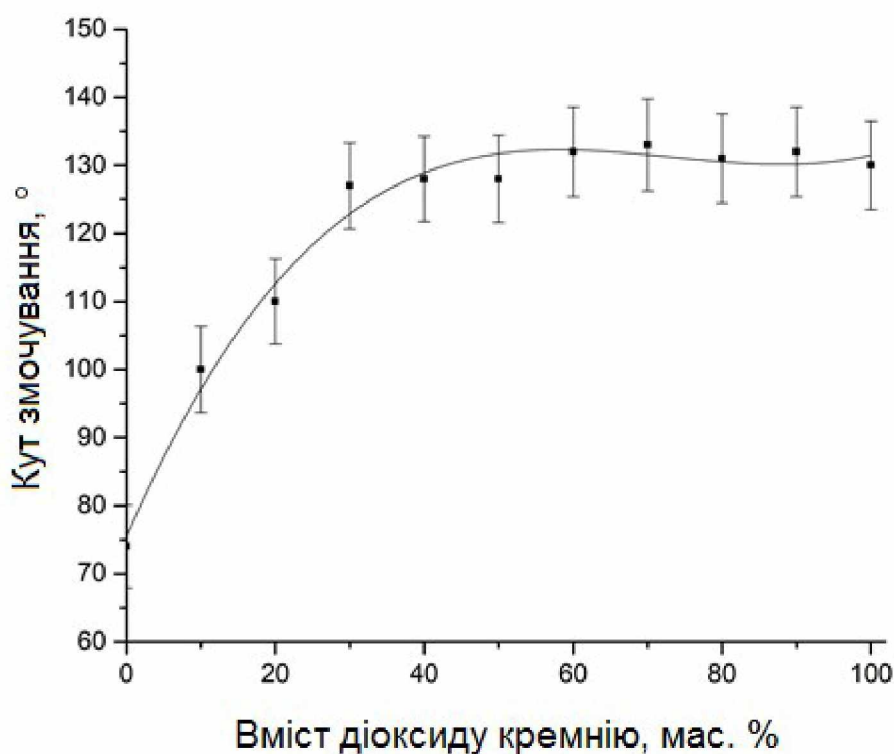


Рис. 4.6 - Залежність кута змочування водою покриття на основі ацетату бутирату целюлози від ступеня наповнення діоксидом кремнію від 0 до 100 мас. %

Графік на Рис. 4.6 демонструє гідрофобні властивості покриттів на основі ацетату бутирату в діапазоні вмісту діоксиду кремнію від 0 до 100 мас. % по відношенню до маси полімеру. Порівнявши даний графік з тим, що зображений на Рис. 4.2, можна помітити аналогічну поведінку кривих: від концентрації наповнювача у 0 мас. % йде поступове збільшення кута змочування, яке триває до

моменту досягнення критичної концентрації наповнювача (на Рис. 4.6 це концентрація у 30 мас. % наповнювача, на Рис. 4.2 – 6 мас. %) і після чого починається плато значень з різницею не більше $\pm 5^\circ$ одне від одного. Спираючись на це, досить очевидно, що у випадку використання ацетату бутирату целюлози в якості плівкоутворювача для водовідштовхуючих покриттів утворюється поверхнева структура, як на стирол-акрилових покриттях. Щодо енергетичного стану поверхні ацетат бутиратних покриттів, то його можна охарактеризувати за даними Рис. 4.7

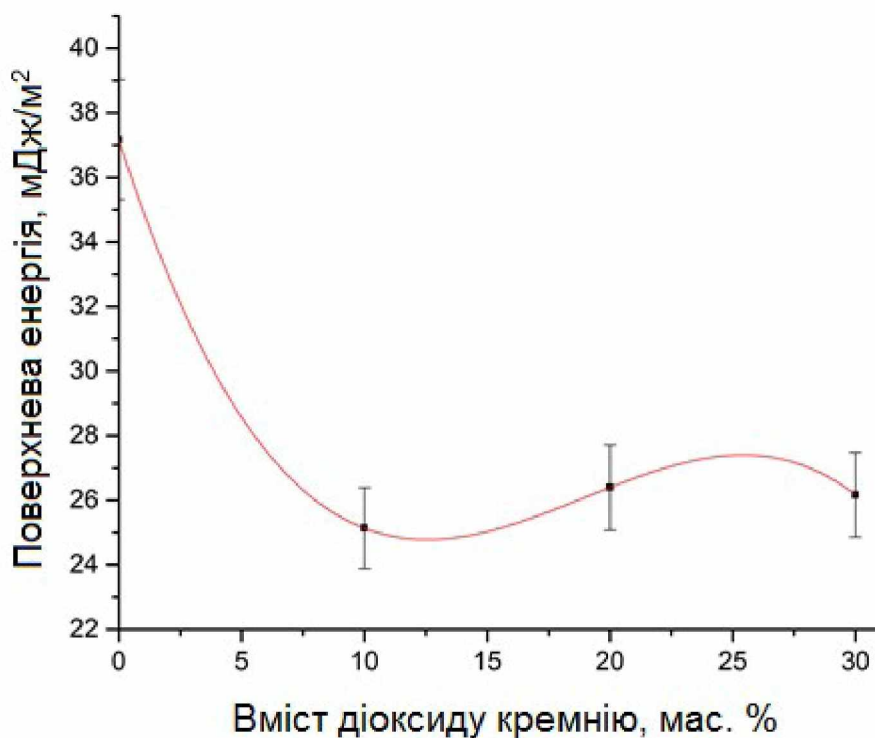


Рис. 4.7 – Залежність поверхневої енергії покриття на основі ацетату бутирату целюлози від ступеня наповнення діоксидом кремнію від 0 до 30 мас. %

Як видно з Рис. 4.7 поверхнева енергія ацетат бутиратних покриттів зменшується при додаванні діоксиду кремнію. Щоправда, варто зазначити, що характер кривої на Рис. 4.7 дещо відрізняється від аналогічної залежності для стирол-акрилових покриттів, яка зображена на Рис. 4.3. Відмінність полягає в не монотонності кривої на Рис. 4.7, що потребує додаткової уваги. Під час детального

розгляду даного графіку в першу чергу можна помітити стрімке зниження поверхневої енергії ацетат бутиратних покриттів від 37 до 25 мДж/м², що можна пояснити частковим виходом на поверхню гідрофобізованих диметилдихлорсиланом частинок діоксиду кремнію. Цей процес можна помітити і на Рис. 4.5, а саме – збільшення кута змочування покриттів від 72 до 100° при введенні до 10 мас. % діоксиду кремнію. Подальше додавання наповнювача більше 10 мас. % ймовірно призводить до появи перших поодиноких наношорстких утворень на поверхні покриття, що супроводжується коливаннями його поверхневої енергії. В момент досягнення критичної концентрації наповнювача, яка становить 30 мас. %, скоріше за все на поверхні покриття утворюється стабільна просторова структура, здатна забезпечити мінімально можливий контакт поверхні з водою, який виражається у значенні кута змочування у 127°.

Описані морфологічні зміни поверхні покриттів на основі ацетату бутирату целюлози можна побачити на СЕМ фотографіях відповідних зразків на Рис. 4.8. На фото (а) Рис. 4.8 видно поверхню самого полімеру ацетату бутирату целюлози без додавання діоксиду кремнію. На відміну від пласкої поверхні стирол-акрилу, зображеної на Рис. 4.4 (а), поверхня ацетату бутирату характеризується наявністю глобул, які, можливо, і перешкоджають руху гідрофобізованих частинок діоксиду кремнію при додаванні останніх до складу покриття. На Рис. 4.8 (б) помітні поодинокі текстурні утворення, а у верхньому лівому кутку фото можна побачити частину агломераційної структури SiO₂, що вказує на наявність ієрархічної структури на поверхні покриттів. Ще більш чітко виражену ієрархічну будову поверхні покриттів на основі ацетату бутирату целюлози видно на фото (в), на якому зображена поверхня заповнена агломератами діоксиду кремнію з окремо виступаючими нерівностями помітно меншого масштабу.

Загалом, аналіз як графічних залежностей змочування і поверхневої енергії, так і фото електронного мікроскопу поверхні отриманих покриттів на основі обох полімерів (стирол-акрилу та ацетату бутирату целюлози) наштовхує на висновок про значну схожість досліджуваних систем. Звичайно, є відмінності у будові вихідних полімерів та характері зміни їх поверхні при додаванні діоксиду кремнію

(Рис. 4.3 і Рис. 4.7), та загальна тенденція зміни водовідштовхувальних властивостей покриттів на їх основі майже ідентична. Тобто процеси і явища, які протікають при введенні діоксиду кремнію до складу композиції на основі досліджених полімерів ті самі, різняться лише кількість введенного наповнювача. Про це свідчать як схожість морфології поверхні покриттів, зображених на СЕМ фото, так і чисельно близькі значення їх кутів змочування при досягненні критичної концентрації діоксиду кремнію.

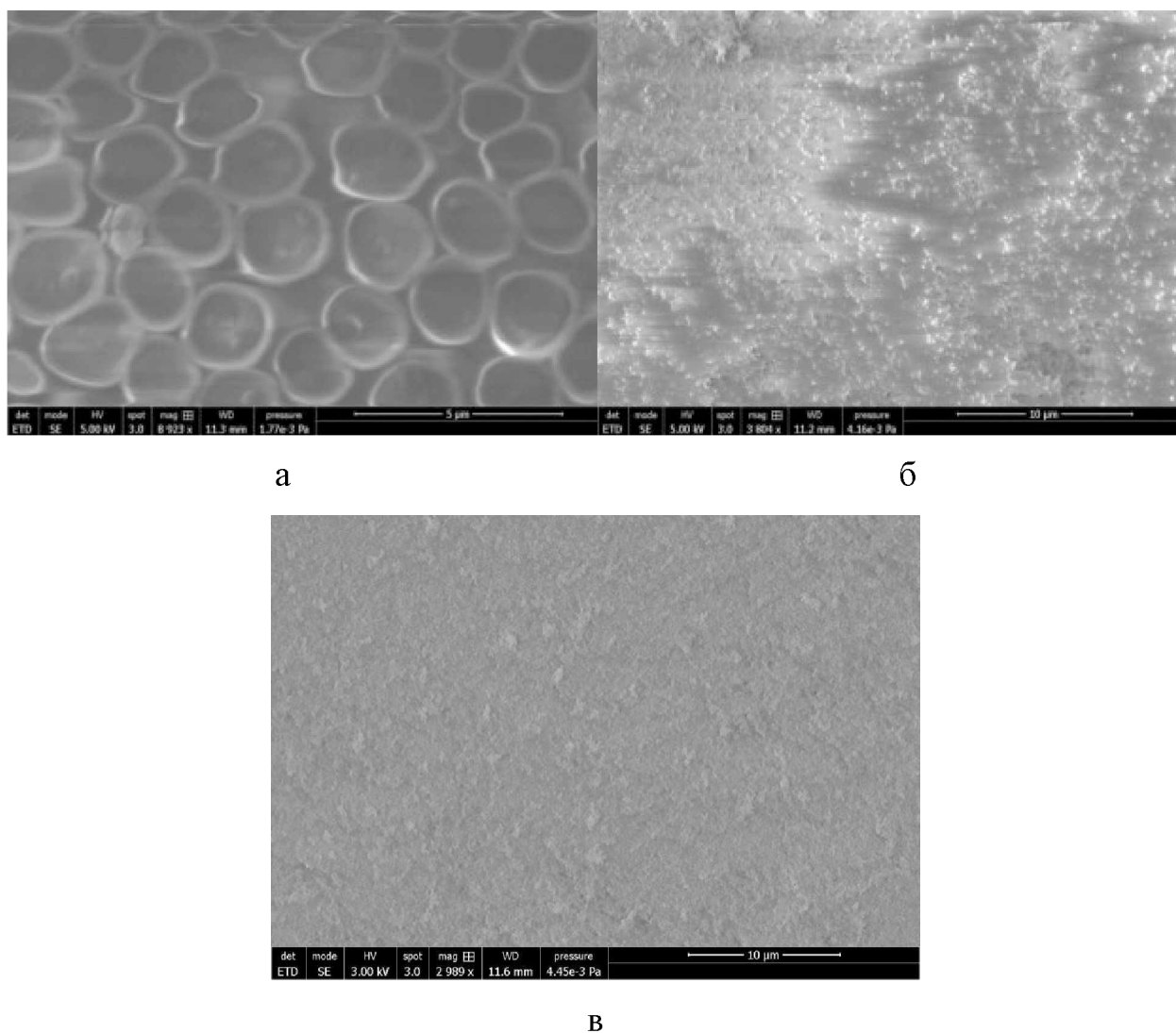


Рис. 4.8 – СЕМ фотографії поверхні покриттів на основі ацетату бутирату целюлози: а – без обробки; б – наповненого 30 мас. % діоксиду кремнію; в – наповненого 80 мас. % діоксиду кремнію.

4.3 Формування покриттів з SBM

На цьому етапі дослідження була поставлена мета створення водовідштовхуючих ієрархічних покриттів на основі діоксиду кремнію з використанням мінерального наповнювача в якості мікрошару. Основою для цих покриттів було вирішено обрати стирол бутілметакрилат. Причинами вибору даного плівкоутворювача послуговували низька температура склування, що забезпечує простоту в роботі з цим полімером, та його значна стійкість до дії зовнішнього середовища, зокрема вологи повітря, що є критично важливою характеристикою під час створення водовідштовхуючих покриттів. Крім того, дана речовина володіє відносно високим як для полімерів значенням поверхневої енергії (49 мДж/м^2 [163]), що сприятиме кращій взаємодії з полярними мікронаповнювачами. В якості останніх були обрані: дроблений мармур, тальк та воластоніт. Вибір на користь цих матеріалів був обумовлений в першу чергу формою і розмірами їх частинок, які коливаються в межах від 1 до 100 мкм [164-165]. Крім розмірів частинок на утворювані наповнювачами структури на поверхні покриття значно впливатимуть і їх форми. Так, дроблений мармур має кубічну форму частинок, воластоніт ниткоподібну, а тальк – пластинчасту. Таким чином, обравши мінеральні матеріали з різною морфологією частинок, можливо більш широко дослідити вплив останніх на водовідштовхуючі властивості покриттів, і визначити оптимальний їх склад.

Відомості про фізичні характеристики використаних мікронаповнювачів представлені у Табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Властивості мікронаповнювачів

Наповнювач	Середній розмір частинок, мкм	Форма частинок	Питома поверхня частинок, $\text{м}^2/\text{г}$	Кут змочування водою, $^\circ$
1	2	3	4	5
Дроблений мармур	5,5	Кубічна	1,5	30

1	2	3	4	5
Воластоніт	100,0	Ниткоподібна	1,2	40
Тальк	8,5	Пластинчаста	3,5	65

Згідно представлених в Табл. 4.1 даних воластоніт володіє на порядок більшими частинками, ніж крейда і тальк, що може слугувати причиною помітних відмінностей у показниках гідрофобності одержаних покриттів. В якості нанонаповнювачів в таких системах зазвичай використовують матеріали з розміром частинок 10-50 нм [166] – вимоги, яким цілком відповідає використаний в даній роботі гідрофобізований діоксид кремнію марки R972.

На Рис. 4.9 зображено графіки залежності гідрофобності покриттів на основі стирол бутилметакрилату від ступеня наповнення кожним із матеріалів.

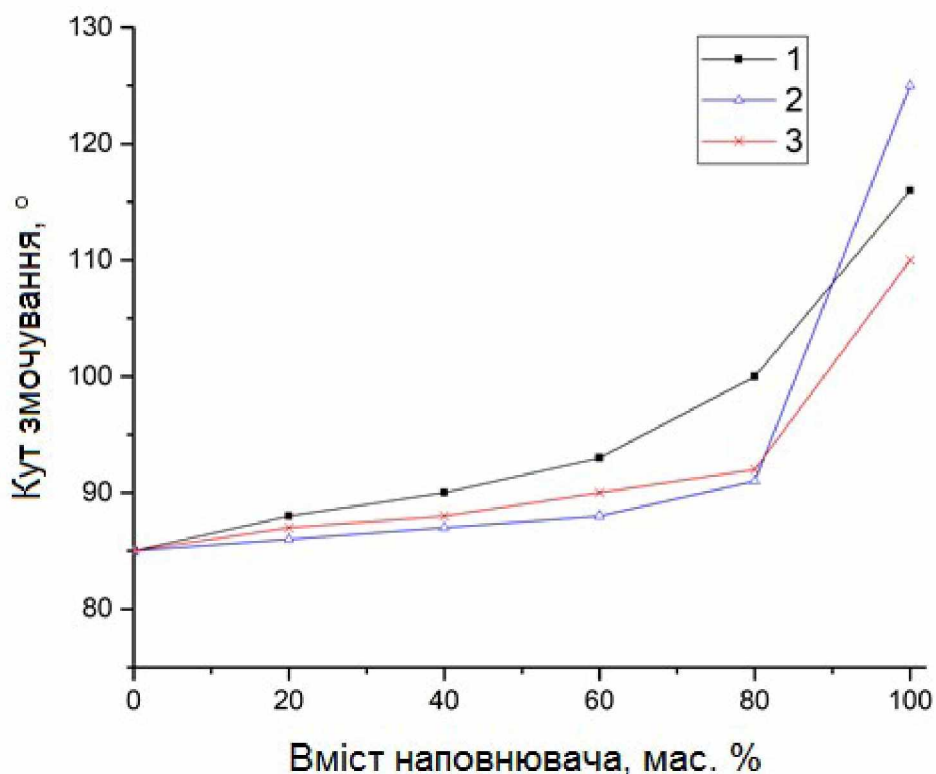


Рис. 4.9 – Залежність кута змочування водою покриттів на основі стирол бутилметакрилату від ступеня наповнення: 1 – дробленим мармуром; 2 – воластонітом; 3 – тальком.

Як видно з графіку на Рис. 4.9, водовідштовхувальні здатності покриттів на основі стирол бутілметакрилату від введення обраних мікронаповнювачів змінюються в дуже незначній мірі, принаймні до концентрацій ≥ 80 мас. %. Така поведінка може бути пояснена значною природною гідрофільністю досліджуваних матеріалів. Лише після введення значно переважаючої кількості наповнювача по відношенню до полімеру поверхня покриттів стає менш доступною для контакту з водою. Дещо монотонний характер кривих вказує на можливе заповнення полімером вільного простору між частинками наповнювачів, тоді як при подальшому додаванні наповнювача цей простір починає заповнюватись повітрям в результаті нестачі плівкоутворювача. При концентрації наповнювача 90-100 мас. % ймовірно за все поверхня покриттів має достатньо шорсткий рельєф для утримання води у стані Кассі. Найбільші значення кутів змочування водою даних покриттів становлять: 116° при введенні мармуру, 110° - тальку, 125° - воластоніту.

Таким чином, використання мінеральних наповнювачів дозволяє отримувати водовідштовхувальні покриття ієрархічної будови з нерівностями мікрорівня. Проведені дослідження дали змогу відмітити такі закономірності впливу фізичних параметрів мінеральних наповнювачів на водовідштовхувальні властивості покриттів з їх вмістом:

- чим вищий рівень анізотропії та кількість просторових нерівномірностей має мікронаповнювач – тим більших значень кута змочування водою можна досягти при його введенні. Прикладом цьому можуть служити найвищі значення кутів змочування покриттів із вмістом воластоніту (125°) та дробленого мармуру (116°);
- наявність «гострих країв» у частинок покриття, отриманих в результаті, наприклад, подрібнення, відповідно до рівняння [167], призводить до збільшення гідрофобності такого покриття.

Наступним етапом роботи було отримання водовідштовхуючих покриттів з повноцінною ієрархічною структурою, яка б складалася із нерівностей мікро- та нанорівня. Нанонерівності в таких покриттях будуть забезпечуватись частинками діоксиду кремнію, а мікронерівності – мінерального наповнювача. Серед

досліджених мікронаповнювачів оптимальним для створення покриттів з дворівневою структурою була обрана мелена крейда. Серед усіх матеріалів покриття з її вмістом характеризувалися найбільшим кутом змочування за концентрації < 80 мас. %. Крім того, за рахунок подрібнення форма і розмір частинок цього наповнювача володіє тими самими «гострими краями», які дають можливість отримати високогідрофобні покриття.

Так, було знайдено критичну концентрацію наповнювача діоксиду кремнію для стирол бутилметакрилату. Питома поверхня частинок цього матеріалу становить $190 \text{ м}^2/\text{г}$, а розмір первинних частинок – 16 нм. Водовідштовхуючі властивості одержаних покриттів представлені на Рис. 4.10.

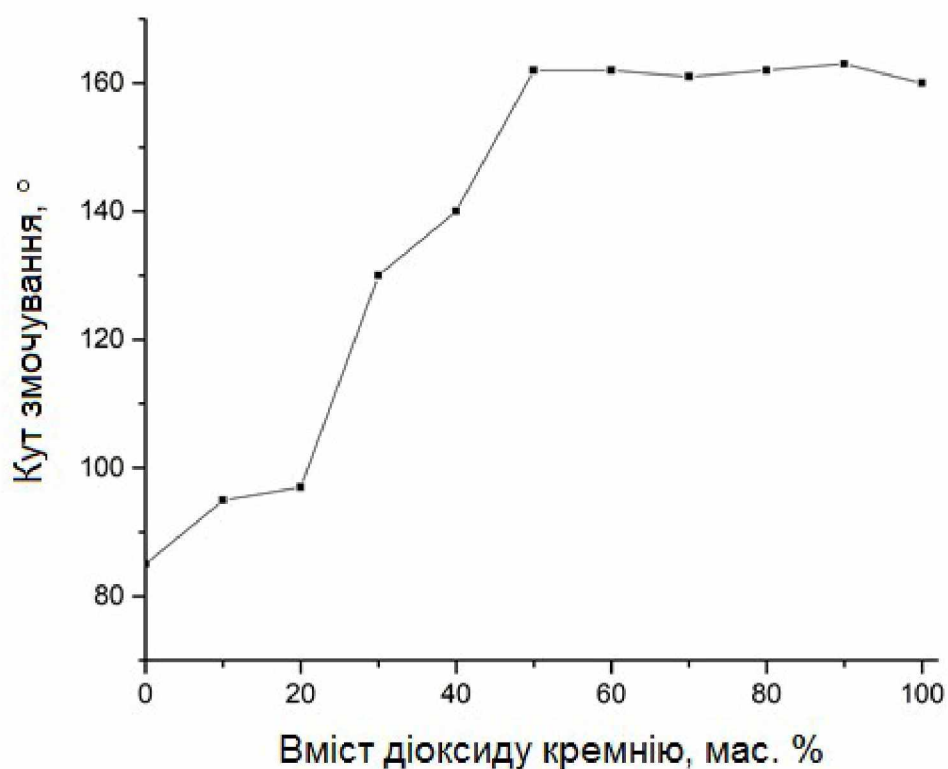


Рис. 4.10– Залежність кута змочування водою покриттів на основі стирол-бутил метакрилату від ступеня наповнення діоксидом кремнію

З Рис. 4.10, випливає, що критична концентрація наповнювача для стирол бутилметакрилату становить 50 мас. % і характеризується кутом змочування водою

у 162° . Таким чином було отримано супергідрофобне покриття ($\Theta \geq 150^\circ$), кут скочування якого дорівнює 5° за критичної концентрації наповнювача.

Результати введення одночасно двох наповнювачів до складу композицій представлені на Рис. 4.11, з якого видно, що введення гідрофобізованого діоксиду кремнію до складу композиції вже наповненої меленою крейдою значно знижує необхідну кількість першого для досягнення кута змочування у 160° . Цілком ймовірно, це є результатом утворення шорсткої структури на поверхні покриття мікро- та нанорівня. Критична концентрація гідрофобізованого наповнювача для таких покриттів складає 3 мас.% по відношенню до маси крейди. Кут скочування такого покриття становить 2° .

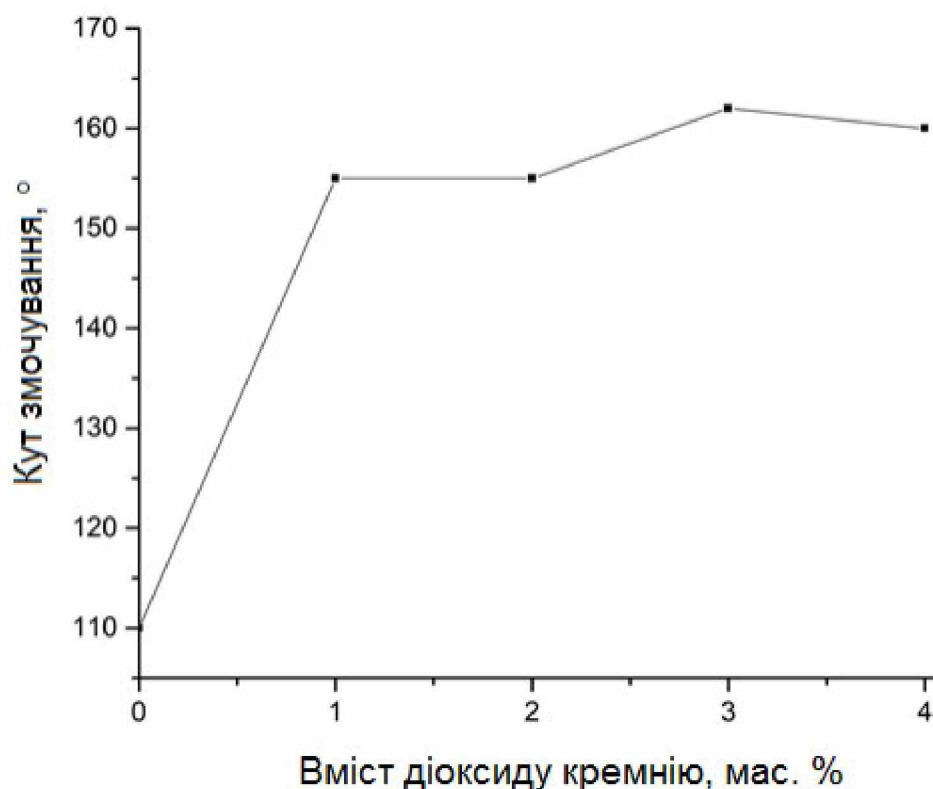


Рис. 4.11– Залежність кута змочування водою покриттів на основі стирол бутілметакрилату, від концентрації введеного діоксиду кремнію, наповненого меленою крейдою.

4.4 Принципи формування критичної концентрації

Проведення вищеописаних досліджень з визначення критичної концентрації наповнювача, а також досвід попередніх досліджень, висвітлений у літературі [168], дає можливість дещо систематизувати отримані знання та зафіксувати основні принципи формування критичної концентрації та пояснити процеси і явища, пов'язані з цим параметром.

За критичної концентрації наповнювача у композиції його частинки перебувають у стані повного змочування полімером, міжчасткові проміжки при цьому також зайняті плівкоутворювачем. В такому стані частинки полімеру і наповнювача контактують одні з одними за допомогою міжфазних адсорбційних шарів. Важливою умовою є також наявність безпосереднього контакту між самими цими шарами. З наведеної інформації витікає, що на величину критичної концентрації впливають такі фактори як товщина адсорбційного шару між фазами матриці і наповнювача та об'ємна доля проміжків між частинками самого наповнювача. В той же час параметр об'ємної долі проміжків між частками залежить від низки нюансів: характеристиками частинок наповнювача та їх упаковки, розподілом частинок за розміром, їх геометричними даними. Таким чином, для збільшення значення критичної концентрації дуже слушним рішенням було б створення систем з високим ступенем наповнення, що є достатньо цікавим питанням для його обговорення.

Головним ключем до створення високонаповнених композицій є забезпечення ущільненої структури наповнювача. Основна перевага ущільненої упаковки полягає у забезпеченні своєрідної системи, за принципом дуже схожої до описаних вище ієрархічних структур, яка складається з просторового каркасу, утвореного крупними частинками наповнювача, і фракцією дрібніших частинок, які заповнюють проміжки та порожнини основного каркасу. Така будова композиції можлива при підборі наповнювачів з частинками різної форми, які володіють правильними гранулометричними параметрами для обраної системи. Існує два шляхи створення систем з такими параметрами. Перший полягає у забезпеченні неперервної упаковки частинок, особливістю якої є полого форма диференційної кривої

гранулометричного розподілу, за рахунок чого встановлюється баланс між кількістю введеної крупної та дрібної фракції наповнювача. Другим шляхом є застосування матеріалів, що характеризуються мономодальним розподілом частинок за розміром. Пропорції середніх розмірів частинок в межах однієї фракції наповнювача має бути як 0,2 : 1, а вміст крупної та дрібної фракції – 40 : 60 відповідно.

Відомо, що критична концентрація наповнення залежить від адсорбційних можливостей як наповнювачів так і плівкоутворювачів, або інших матеріалів, які виконують роль матриці у композиції. Самі наповнювачі також різняться за сорбційною здатністю: так, наповнювачі, що володіють більш активними адсорбційними поверхнями характеризуються мінімумами сорбційних та проникних можливостей за менших концентрацій, ніж матеріали з менш адсорбційно активними поверхнями. Крім того, на показник критичної концентрації впливає такий параметр як щільність упаковки частинок наповнювача. Можливо, через це воластоніт демонструє найсильніший гідрофобізуючий вплив на покриття на основі стирол бутилметакрилату, оскільки цей наповнювач володіє найменш щільною упаковкою частинок. Також значення критичної концентрації залежить від об'єму порожнин, які утворюються між частинками наповнювача та величини питомої адсорбції полімеру на поверхні наповнювача.

Науковий інтерес представляють також процеси, які виникають у системах полімер-наповнювач після перевищення концентрації наповнювача вище точки критичної концентрації. Зазвичай в таких випадках у покриттях з'являються порожнини із повітря, які мають вигляд тріщин або бульбашок. У разі виникнення тріщини, яка може бути наскрізною, в покритті спостерігається стрімке підвищення рівня пропускання пари чи рідини. У випадку ж закритої тріщини відбувається поступове збільшення проникності покриття по відношенню до агресивних рідин, що супроводжується зростанням числа подібних дефектів. Спостерігалось, що композиції, які характеризуються наявністю дефектів у вигляді бульбашок проявляли більшу стійкість до проникності рідинами, аніж газами. Цими спостереженнями можна пояснити значну вразливість водовідштовхуючих

покриттів по відношенню до парів води, в той час як їх кут змочування сягає 150° , і вони є повністю інертними до дії рідкої води.

Цими ж явищами можна описати часті проблеми, що виникають при визначенні значення критичної концентрації наповнювача за маслоємністю. Згадана проблема полягає в тому, що критична концентрація визначена за параметром маслоємності для деяких пар полімер-наповнювач демонструє величезну похибку $> 150\%$. Дане значення похибки реально істотно зменшити, якщо врахувати величину взаємодії між поверхнею полімеру і наповнювача. Ймовірно, це може бути спричинено завищеними даними стосовно щільності упаковки частинок наповнювача, які зазвичай отримуються під час пресування. Дане явище найбільш актуальним є для наповнювачів, частинки яких мають форму відмінну від кубічної чи сферичної.

Також було помічено, що матеріали, які характеризуються великими частинками на практиці демонструють набагато менші величини критичної концентрації у порівнянні з розрахованими теоретично. Пояснити це можна тим, що у таких наповнювачів спостерігається збільшення міжчасточкових капілярів, роль яких полягає в утриманні полімерного розчину в композиції, за рахунок чого в системі виникає зменшення капілярного тиску. Підтвердженням даної гіпотези може бути спостереження наявності шорсткості у покриттів, наповнених всього кількома відсотками гідрофобізованого діоксиду кремнію з розміром первинних частинок у 12 нм. Аналіз наведеної інформації дає змогу зробити висновок про суттєвий вплив, який чинить в'язкість полімерного розчину на величину критичної концентрації наповнювача. Згідно теорії, значення в'язкості має бути достатнім для забезпечення утримання розчину за допомогою капілярів мінеральних наповнювачів. На практиці відомий метод додавання загущувачів до складу систем, який значно допомагає досягнути бажаних та необхідних значень в'язкості полімерного розчину. Недостача ж у в'язкості полімеру проявляється у появі структурних неоднорідностей на поверхні покриття, які в свою чергу призводять до зниження значення критичної концентрації наповнювача. В досліджуваних системах в рамках даної роботи це явище має негативний характер, оскільки зниження значення критичної

концентрації може запобігти умовам створення оптимальної морфології покриття, яка б забезпечила найвищі можливі водовідштовхувальні властивості дослідної композиції.

Висновки до розділу 4:

1. Встановлено, що критична концентрація наповнювача залежить від будови ланцюга плівкоутворювача. Так, для покриттів на основі відносно лінійного стирол-акрилового співполімеру АС-80 критична концентрація становить 6 мас. % діоксиду кремнію по відношенню до маси полімеру. В той же час для більш розгалуженого ацетату бутирату целюлози критична концентрація досягається за наявності 30 мас. % частинок SiO_2 .
2. За допомогою графічних залежностей кута змочування, поверхневої енергії та СЕМ фото отриманих покриттів показано, що водовідштовхуючі властивості покриттів на основі стирол-акрилу та ацетату бутирату целюлози відрізняються в незначній мірі при досягненні критичної концентрації наповнювача. Таким чином, кут змочування покриттів на основі стирол-акрилу становить 134° , а ацетату бутирату - 127° , що вказує на однотипність просторової структури, утвореної на поверхні покриттів при наповненні гідрофобізованим діоксидом кремнію.
3. Показано, що використання системи наповнювачів дає змогу значно зменшити показник критичної концентрації покриттів. Це простежується на прикладі SBM покриттів, критична концентрація для котрих при самотійному введенні діоксиду кремнію становить 50 мас. %, а за присутності в складі композиції меленої крейди цей показник для SiO_2 зменшується до 3 мас. %.
4. Доведено ефективність використання гетерогенних наповнених систем з гібридною мікро- та наноструктурою в порівнянні з гомогенними. Так, кут змочування покриттів на основі стирол бутилметакрилату, наповнених меленою крейдою та гідрофобізованим діоксидом кремнію становить 160° , в той час як покриття на основі стирол-акрилу та ацетату бутирату целюлози наповнені лише гідрофобізованими частинками SiO_2 мають показники у 134 і 127° відповідно.

5. З'ясовано, що на значення критичної концентрації наповнювача водовідштовхуючих покриттів впливають такі показники як товщина адсорбційного міжфазного шару та об'ємна доля міжчасткового простору. Показано, як за допомогою створення високонаповнених систем можна оптимізувати значення критичної концентрації. Також чималий вплив чинить параметр в'язкості плівкоутворювача. Так, недостатня в'язкість полімеру негативно позначається на морфологічних властивостях водовідштовхуючих покриттів.

РОЗДІЛ 5

СТВОРЕННЯ СИСТЕМ З ПІДВИЩЕНОЮ ЗДАТНІСТЮ ДО ВОДОВІДШТОВХУВАННЯ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ МІКРОТЕКСТУР ЯК БАЗОВИХ ШАРІВ

В даному розділі розглядаються питання створення, модифікації та встановлення властивостей змочування водовідштовхуючих покриттів з використанням гідрофобізованих наночастинок діоксиду кремнію. Ефективність використання останніх порівнюється зі створенням екстрактивних нанотекстур безпосередньо на поверхні шару анодованого алюмінію.

Використання екстрактивних методів – наприклад хімічного травлення [169-171] або імпринтингу [172-173] є широковживаним підходом до створення мікро- та нанотекстур. Не дивлячись на високу якість та відтворюваність таких текстур, ці методи не дозволяють одержати добре масштабовані поверхні. Одним з варіантів вирішення цієї проблеми є використання лазерної обробки для текстурування, зокрема із застосуванням фемтосекундних лазерів, невелика тривалість імпульсу яких дозволяє уникнути явища локального перегрівання поверхні матеріалу під час обробки, екстрагування відбувається за рахунок ефекту Коломба.

5.1 Лазерне текстурування поверхні

Відомо, що лазерне текстурування придатне для одержання як мікро- так і наноструктур на поверхнях металів [174-175]. Якщо в першому випадку розмірності текстур є порівняними з діаметром лазерного променя в точці фокусування, а це одиниці мікрометрів, то у другому вдається одержати елементи текстури розмірами сотень та десятків нанометрів, які організуються в періодичні структури LIPSS [176-177]. Перспективи використання таких структур для створення супергідрофобних поверхонь розглядалися в декількох дослідженнях [178-179], але в основному їх характеристика базувалася на визначенні величини статичного кута змочування, що не дозволяє врахувати фактор енергії поверхні та зробити вичерпне порівняння

ефективності таких структур. З огляду на те, що періодичні структури даного типу відповідають вимозі масштабованості, їх порівняння з ефективністю адитивних покриттів є актуальною задачею. Таке ж значення має одержання більш глибокого розуміння характеристик змочування обох типів систем.

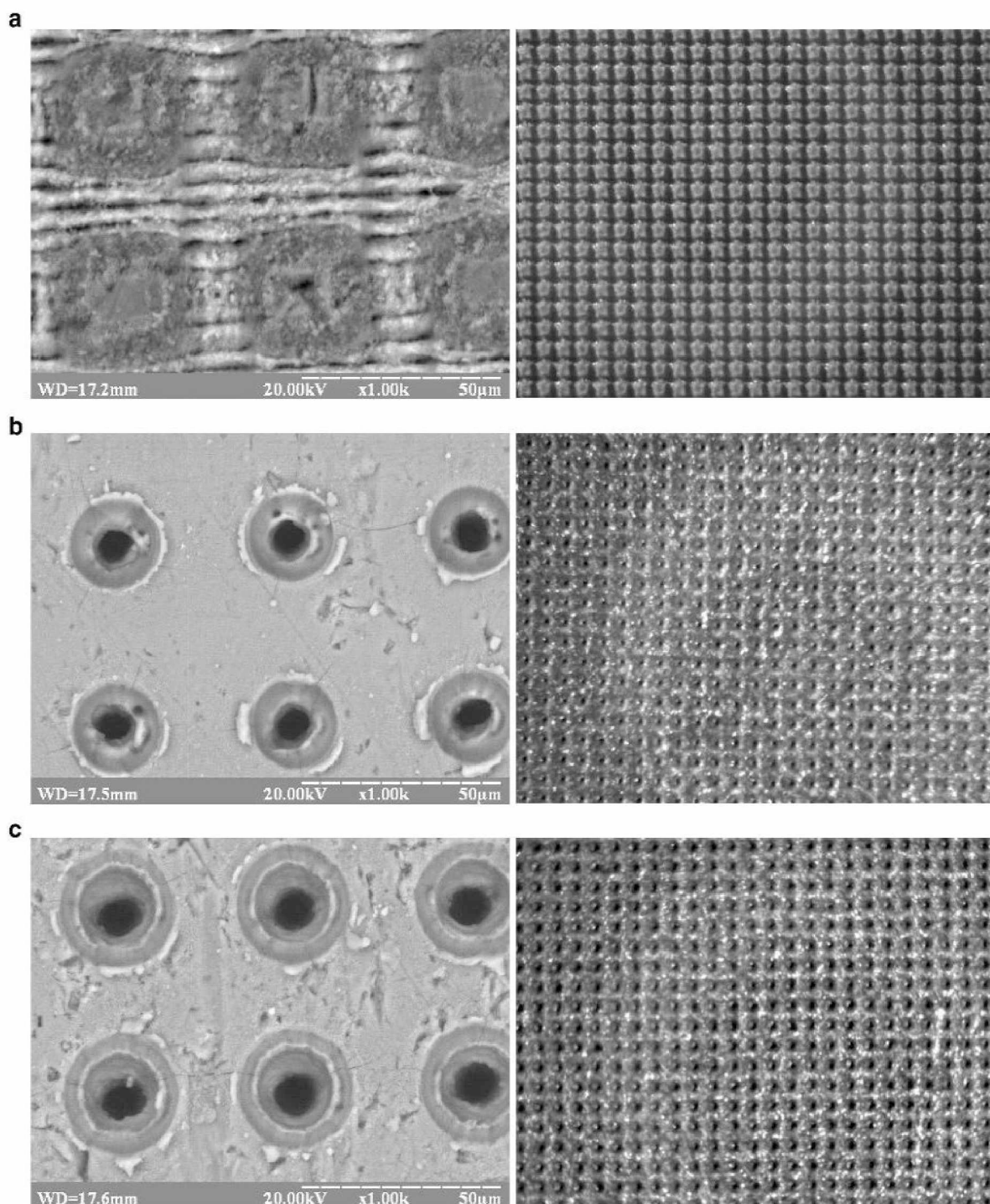


Рис. 5.1 – Структура поверхні алюмінієвих пластин: а) зразок 1: фото електронного (ліворуч) та оптичного (праворуч) мікроскопу; б) те саме для зразка 2.2; в) те саме для зразка 2.3.

Для одержання мікроструктур на поверхні алюмінію марки 7050 проведене її попереднє анодування в розчині сірчаної кислоти з концентрацією 0,5 М при температурі не вище 10° С, що дозволило одержати щільний шар оксиду алюмінію на поверхні металу. Основним призначенням цього шару було підвищення геометричної стабільності матеріалу під час лазерної абляції, оскільки при роботі з неанодованими поверхнями утворюються статистичні нерегулярні структури.

Лазерну обробку здійснювали при використанні фемтосекундного лазеру при прямому фокусуванні на базі установки Carbide-01, Evanatech.

Як видно з Рис. 5.1, структура поверхневого шару алюмінію, отримана в ході лазерної абляції, значно відрізняється від аналогічних структур, утворених внаслідок обробки поверхні металу без попереднього анодування, як і зазначено в літературі [180-181]. Заглиблення на поверхні мають відносно рівні краї, а структура простору між утвореними елементами залишається незмінною та здебільше пласкою без помітного рельєфу.

Структурні елементи зразка 1 (Рис. 5.1 (а)) представлені у вигляді стовпчиків квадратного перерізу з довжиною стінок 28 мкм та середньою висотою 14 мкм. Відстань між елементами, утвореними внаслідок потрійного сканування лазером становить 16 мкм. Слід звернути увагу на шар, що знаходиться нижче стовпців: форма жолобів трохи нерівна, мабуть через плавлення шару алюмінію, що лежить під шаром оксиду, але їхні краї не мають типових прогинів і лишаються рівними. Ширина краю жолоба становить 3 мкм. Верхня частина стовпців із оксиду алюмінію в своїй більшості має форму усіченої піраміди з плоскою ділянкою у центрі діаметром 16-20 мкм, яка переходить у розкол. Поверхня плоскої ділянки містить дефекти у вигляді тріщин, утворених на стадії формування стовпців. Уламки тріщин мають переважно зерновидну структуру, середній розмір яких сягає 0,8 мкм.

Поверхня зразків 2.2 і 2.3 має схожу структуру за винятком отворів діаметром 12 та 10 мкм відповідно. Відстань між кільцевими жолобами в обох випадках становить 46 мкм, а їх діаметр складає 22 мкм. Проміжок між жолобами зайнятий шаром необробленого під час текстурування алюмінію. Як видно, дефекти цього шару значно вищі у зразка 3, що можна пояснити більш інтенсивним впливом

уламків під час обробки поверхні. Цим зразкам практично не притаманний ефект зміни геометрії субстратів внаслідок плавлення металу.

За допомогою класичного вигляду рівняння Кассі (11), можна приблизно оцінити очікувані значення крайових кутів змочування для цих структур [182]:

$$\cos \theta_c = \sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_2 \cos \theta_2, \quad (11)$$

де θ_1 та θ_2 – крайові кути змочування двох відмінних за хімічною будовою ділянок, а σ_1 та σ_2 – площі відповідних ділянок поверхні.

Частка поверхні, яка перебуває у безпосередньому контакті з рідиною під час змочування для першого зразка становить не менше 0,21, а для другого і третього не менше 0,80. Відомо [183-184], що значення рівноважних кутів змочування для поверхонь неупорядкованих адсорбційних шарів алкілсиланових та фторсиланових модифікаторів дорівнюють 94° та 106° відповідно. В той же час повітря є абсолютно гідрофобним середовищем з кутом змочування 180° . Очікувані значення кутів змочування зразка 1 становитимуть як мінімум 144° при використанні алкооксісиланових та 148° для фторованих силанових модифікаторів, а для зразків 2 і 3 ці значення будуть 104° та 114° відповідно. Ця оцінка є дуже наближеною та не враховує вплив такого фактору як наявність додаткового рівня шорсткості поверхні, але дає можливість припустити його існування у випадку отримання значних відхилень від прогнозованих значень.

Оскільки поверхня анодованого шару у вихідному стані гідрофільна, про що свідчить значення крайового кута змочування більше 45° , крапля води повністю зникає в порах поверхні після нанесення внаслідок капілярного ефекту. Гідрофільність такого шару не змінюється з часом на відміну від поверхні необробленого алюмінію після текстурування [185]. Використання гідридсилоксанів може призвести до підвищення власної гідрофобності поверхні оксиду алюмінію за рахунок взаємодії з поверхневими гідроксильними групами [186-188]. Такі реакції можуть протікати і за кімнатної температури, що є важливим фактором для масштабування технології до промислового рівня.

Для визначення ефективності відштовхування води на поверхню текстуrowаних зразків поступово наносився 0,05% розчин

поліметилгідрогенсилоксану в ксилолі. Кожна стадія складалася з нанесення розчину на поверхню пластинок в необхідній для повного змочування кількості, висушування розчину за кімнатної температури та видалення залишків за температури 80°C протягом 10 хвилин. Після охолодження для кожної ділянки зразків був виміряний крайовий кут змочування (Рис. 5.2).

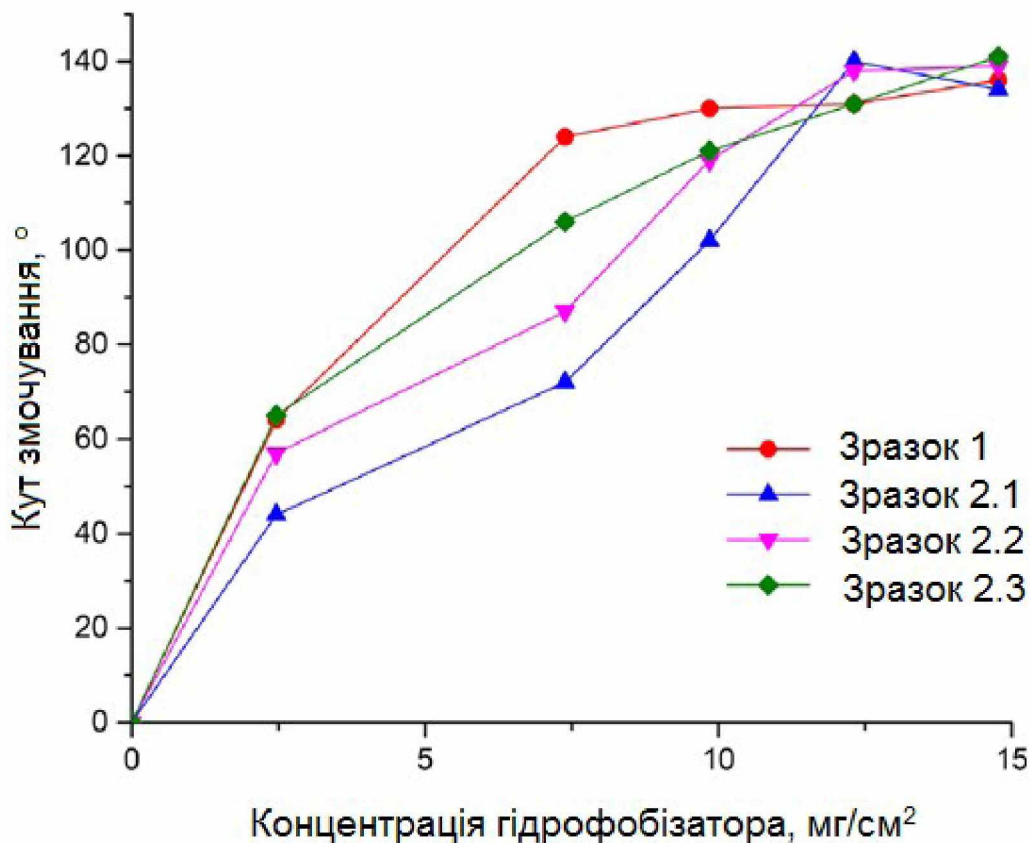


Рис. 5.2 – Визначення ефективної концентрації гідрофобізатора для алюмінієвих пластин

Як видно, підвищення гідрофобності внаслідок формування покриття виникає навіть в присутності низьких концентрацій модифікатора (біля 2,5 мг/см²) але стан такого покриття метастабільний. Стабільного ефекту можна досягти за концентрацій у 7,5 мг/см² для структур із квадратних стовпців і 12 мг/см² для структур із кільцевими жолобами. Максимальні значення кутів змочування у 130° і вище спостерігаються при подальшому збільшенні кількості гідрофобізатора. Отримані значення доволі близькі до прогнозованих для зразків з квадратними стовпцями, однак перевищують ті, що очікувалися для зразків з кільцевими жолобами.

Причиною останнього може бути наявність як додаткової структури цих зразків, так й інтегрованих частинок шару оксиду, та певна мікроструктура необробленої під час текстурування поверхні алюмінію [132].

Очевидно, що використані кількості поліметилгідрогенсилоксану значно перевищують необхідні для утворення мономолекулярного шару. Це можна пояснити складністю процесу формування шару на текстурованій поверхні. За час висушування розчину гідрофобізатора його концентрація змінюється, також просувається фронт змочування, що може впливати на концентрацію активної речовини на різних структурних елементах. Можна припустити, що верхня частина стовпців, як і незадіяні під час текстурування ділянки, втрачають розчинник під час висушування першими, і повне їх змочування гідрофобізатором можливе тільки після досягнення певної критичної концентрації розчину.

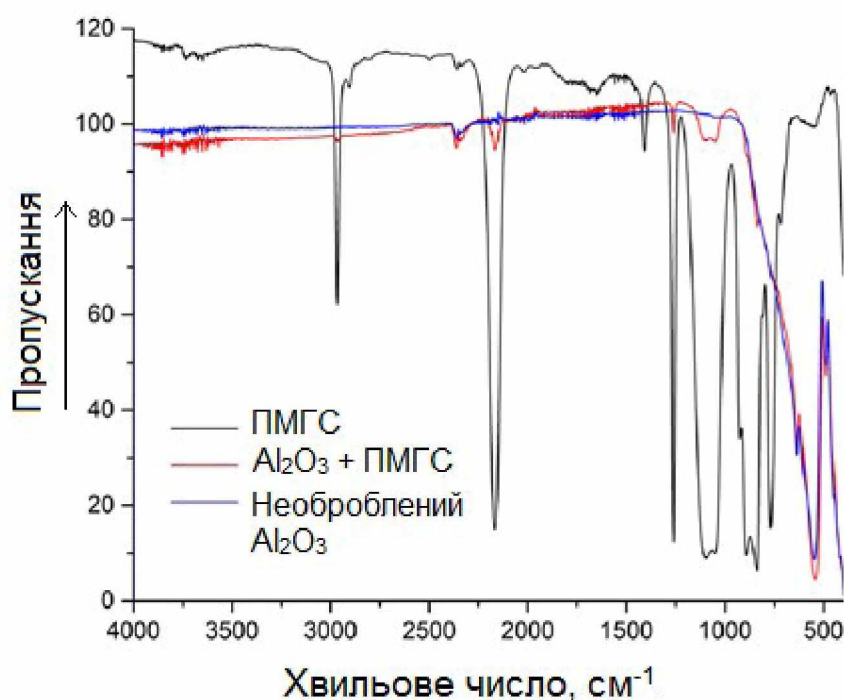


Рис. 5.3 – ІЧ-спектри чистої, необробленої поверхонь оксиду алюмінію та поліметилгідридсилоксану

Поверхня пластинок до та після обробки були дослідженні за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії (Рис. 5.3). Спектр рідкого поліметилгідрогенсилоксану містить абсорбційні смуги з координатами 2966 та

2902 cm^{-1} , які відповідають за $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ та $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ відповідно, смугу на 2166 cm^{-1} , яка відповідає за $\nu_{\text{s}} \text{Si-H}$, асиметричні та симетричні коливання груп $-\text{Si}$ зв'язків $-\text{O-Si-}$ на 1093 та 1047 cm^{-1} та симетричні коливання зв'язків $-\text{Si-C-}$ на 1261 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ на 1407 cm^{-1} тощо. Спектр текстурованої поверхні виглядає характерно для анодованого алюмінію [189-190], за виключенням відсутності широкого піку на 3250 cm^{-1} , характерного для адсорбованої води, що можна пояснити доволі низькою питомою поверхнею матеріалу.

Спектр обробленої поверхні (Рис. 5.3) підтверджує припущення щодо наявності на ній значної кількості незв'язаного полімеру, стан якого можна оцінити за положеннями $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ та $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$, які не відрізняються від їх положення у рідкому стані, маючи на увазі, що макромолекули не упорядковані. Смуга $\nu_{\text{s}} \text{Si-H}$ зсувається на 5 cm^{-1} праворуч до 2161 cm^{-1} , і загострюється в той час як її інтенсивність відносно $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ зростає у 2,7 рази в порівнянні з тим же відношенням (хвильових чисел) у рідкому стані. Можливим поясненням такого явища в даному разі може бути утворення вандерваальсівських або водневих зв'язків між поверхнею і силоксаном.

Очевидно, що обробка текстурованої поверхні поліметилгідридсилоксаном дає можливість підвищити її гідрофобність до передбачених за допомогою рівняння Касі значень, проте отримані поверхні не відповідають критеріям супергідрофобності (кут змочування вище 150°, кут скочування – менше 10°), яку очікується забезпечити цим поверхням за рахунок використання нанотекстурування.

Ця задача може бути вирішена або за рахунок зміни режимів лазерної обробки поверхні з утворенням статистичних фрактальних структур вже на поверхні неанодованого алюмінію, або додаванням адитивного шару покриттів на основі діоксиду кремнію з вмістом полімерного плівкоутворювача для фіксації структури.

5.2 Екстрактивні нанотекстури

Розглянемо метод одержання наноструктур екстрактивним способом. Це здійснено з використанням фемтосекундного лазера при малокутовому фокусуванні променя на попередньо підготовленій поверхні алюмінію.

Одержана фрактальна структура (Рис. 5.4) характеризується відповідним патерном з розмірами первинних елементів в межах десятків нанометрів, а їх агломератів – десятків мікрометрів, що дозволяє вважати цю структуру ієрархічною. В макро- наближенні (Рис 5.4. б) ця текстура є доволі пласкою, тобто вимір по висоті варіюється не більше одиниць мікронів, тобто її подібність до класичних рішень на основі природних об'єктів (наприклад листя лотоса) є невеликою. Основними елементами цієї структури є первинні частинки (вірогідно, кристалів оксиду алюмінію) з розмірами 80-120 нм, злиті в комплекси, що утворюють мікроструктурні ансамблі.

Поверхня, що спостерігається, є достатньо пористою, що дозволяє розглядати можливість утворення елементів оберненої геометрії, які забезпечують найвищу стійкість стану Касі.

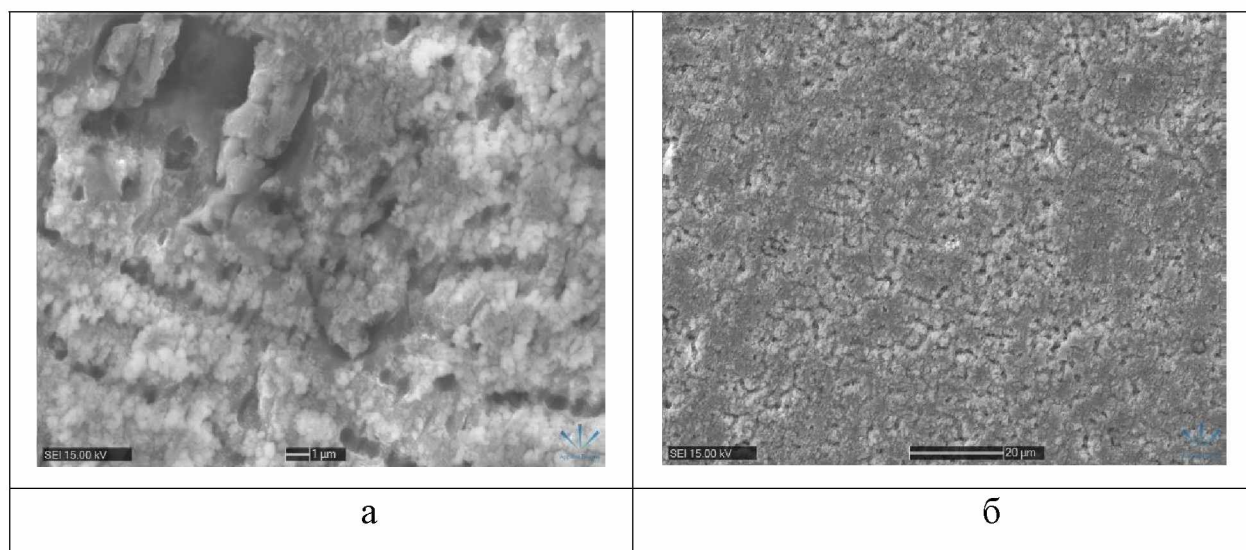


Рис. 5.4 – Поверхня текстурованих фемтосекундним лазером зразків алюмінію: а – наближення (наноструктура) та б – загальний вигляд (мікроструктура).

Одержані текстуровані поверхні були гідрофобізовані з метою зниження поверхневої енергії оксиду алюмінію. Для порівняння ефективності гідрофобізації на структурах двох рівнів (мікро- та нано-) були використані поверхні зразків (Рис. 5.1. а) та (Рис. 5.4). Для врахування ефекту зміни власної поверхневої енергії

матеріалу та визначення ефективності гідрофобізаторів паралельно було використано пласкі поверхні знежиреного обробкою в ультразвуковій ванні в середовищі ізопропанолу алюмінію.

В якості модифікаторів використовувалися силани: н-октилтриетоксисилан (далі ОСТЕО) та 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтороктилтриетоксисилан (далі POTS), а також вуглеводневі модифікатори: олеїнова кислота (ОІА) і мікрокристалічний поліетиленовий віск (РЕW). Обробка силанами проводилася в два етапи: просочування поверхонь в 1% ксилольному розчині протягом 30 хвилин, випаровування розчинника та витримка пластин за температури 135°C. Обробка вуглеводневими модифікаторами включала тільки стадію просочування в 1% розчині та видалення розчинника за 80°C.

Первинний контроль якості хімічної модифікації проводили за значеннями статичного кута змочування одержаних поверхонь дистильованою водою до одержання стабільних показників (Табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Змочуваність текстурованих поверхонь

Рівень текстури	Модифікатор	Кут змочування, °.
-	РЕW	106
мікро		123
нано		142
-	ОІА	42
мікро		132
нано		154
-	ОСТЕО	93
мікро		142
нано		160
-	POTS	98
мікро		152
нано		160

Значення кутів змочування, одержані для всіх текстурованих зразків у випадку використання кожного з модифікаторів помітно вище за відповідні значення на плоских поверхнях. Наявність цього гістерезису свідчить про досягнення стану Касі, в якому частина твердої поверхні контакту замінюється на повітря.

Очевидним фактом є більш виражена водовідштовхуюча здатність поверхонь з нанотекстурами у порівнянні з мікротекстурами. Нанорівень упорядкування дозволяє одержати додатково 10-20 градусів до значень статичного кута змочування та перетворити поверхню до стійкого стану супергідрофобності. Так, при використанні перфторсилану перехід на нанотекстуру дозволяє підвищити значення кута змочування лише на 8 градусів, а у випадку н-октилтриалкоксилану – на 18. Це вказує на значний вплив саме типу модифікуючого агента, що найбільш очевидно при порівнянні з результатами одержаними при використанні олеїнової кислоти, у якої ця розбіжність становить 22 градуси.

Неочікуваним фактом є порівняно невелика відмінність у ефективності силану (ОСТЕО) та його фторованого аналогу (POTS) на нанотекстурі, яка втім стає очевидною на мікротекстурі, де різниця кута складає 10° . Нанотекстурована поверхня, змочена олеїновою кислотою також виявляє значні водовідштовхуючі властивості, поступаючись силанам лише на 6° та залишаючись супергідрофобною.

Поліетиленовий віск не виконує цієї умови, хоча стан Касі все ж таки зберігається. Можливим поясненням зниження показників в цьому випадку може бути той факт що цей останній матеріал здатний змінювати геометрію поверхні текстури (за рахунок кристалізації або формування значного за товщиною адсорбційного шару) в бік меншої ефективності. Його високе значення кута змочування саме на плоскій поверхні може бути опосередкованим підтвердженням формування таких текстур, оскільки для звичайного поліетилену ці значення знаходяться в межах $94-101^\circ$ [191] і перевищують їх тільки в разі використання текстурованих (пористих) поверхонь на основі цього пластику.

Цікавим фактом є понижені значення кутів змочування на плоскій поверхні анодованого алюмінію, покритого олеїновою кислотою, що може бути пояснено

втратою орієнтації молекул, які по суті є поверхнево-активними та містять як полярну, так і неполярну частини.

Для встановлення властивостей змочування використовувався підхід Зісмана [192]. На відміну від плоских поверхонь, у випадку текстурованих характер кривої помітно змінюється (Рис. 5.5).

Крива для текстурованої поверхні містить характерне «плече» гістерезису, що відповідає стану Касі, стабільність якого за певних значень поверхневого натягу тестової рідини починає втрачатися. Положення плеча в роботі визначалося методом дотичних і для ПЕ воску воно становить 58 мДж/м^2 . Критичний поверхневий натяг воску складає 26 мДж/м^2 , що близько до цього значення у поліетилену [193].

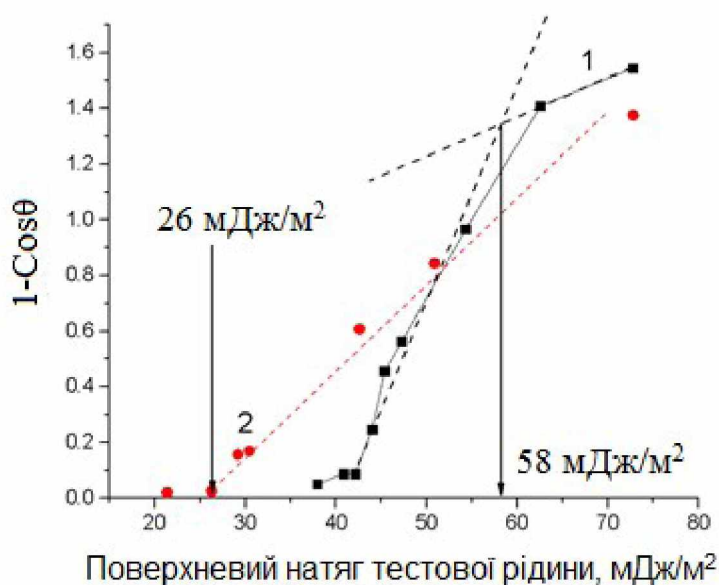


Рис. 5.5 – Крива Зісмана для: 1 – мікротекстурованої поверхні Al вкритої поліетиленовим воском; 2 – плоскої поверхні вкритої поліетиленовим воском.

Звертає на себе увагу наявність гістерезису між кривою текстурованої поверхні та прямої плоскої. Для опису верхньої його частини може бути використане класичне рівняння Касі-Бакстера, а для опису нижньої – рівняння Венцеля. В останньому випадку при збільшенні параметру шорсткості поверхні g

(12) за умови, що власний кут змочування пласкої поверхні нижче 90° , кут змочування текстурованої поверхні буде очікувано знижуватися.

$$\cos\theta_{app} = r \times \cos\theta_0 \quad (12)$$

де $\cos\theta_{app}$ – кут змочування текстурованої поверхні, $\cos\theta_0$ – кут змочування відповідної пласкої поверхні, r – параметр шорсткості, який являє собою співвідношення повної площі поверхні до її проекції.

Результати визначення точки втрати стабільності стану Касі (Табл. 5.2) вказують на те, що хімічний склад модифікатора відіграє вирішальну роль у формуванні стабільності стану Касі на таких поверхнях. Використання силанів ОСТЕО та РОТС має порівняно близьку ефективність з порогом збереження стабільності на рівні 45-50 мДж/м² в незалежності від характеристичного розміру структури. Перехід до вуглеводневих модифікаторів знижує стійкість підвищуючи ці значення до 55-65 мДж/м².

Таблиця 5.2

Енергія текстурованих поверхонь за методом Зісмана

Рівень текстури	Модифікатор	Поверхнева енергія на «плечі», мДж/м ²	Критична поверхнева енергія, мДж/м ²
мікро	PEW	58	42
нано		56	44
мікро	OIA	65	41
нано		63	47
мікро	ОСТЕО	48	38
нано		49	39
мікро	РОТС	46	32
нано		49	38

Факт невеликої відмінності між ефективністю мікро- та наноструктур в сенсі стабільності стану Касі, що знаходиться в межах похибки вимірювання вказує на переважну роль вандерваальсівської взаємодії між молекулами пробної рідини та

молекулами модифікатора, орієнтованого в поверхневому шарі над текстурними особливостями, які втім впливають на загальні показники кута змочування таких поверхонь.

5.3 Модифікація мікротекстур адитивними покриттями наночастинок SiO₂

Одержані мікроструктури (Рис. 5.1) були модифіковані шляхом пневматичного напилення композицією, яка містить 66 мас. % гідрофобізованого аеросилу та 33 мас. % стирол-акрилату в розчині ксилолу з концентрацією сухого залишку 7,5 мас. %. Таке співвідношення між формуючими текстур елементими пірогенного діоксиду кремнію та полімерного плівкоутворювача обрано, з одного боку, з огляду на досягнення стійкого стану Касі при використанні такої композиції на плоских поверхнях, як буде показано нижче, а з іншого – виходячи з міркувань механічної стабільності шару, що забезпечується максимально можливим вмістом органічної фази.

Для вимірювання значень статичних кутів змочування був використаний метод сидячої краплі, об'єм крапель становив при цьому 40 мкл. Як видно з Табл. 5.3, значення статичного кута змочування більше залежать від наявності адитивного покриття, аніж від патерну мікроструктури поверхні, розташування рядів та відстані між отворами.

Табл.5.3

Значення статичних кутів змочування різних поверхонь

Зразок	Кут змочування поверхонь, °	
	оброблених PMHS	оброблених аеросилом
1	132 ± 1	141 ± 1
2.1	125 ± 1	136 ± 1
2.2	132 ± 1	139 ± 1
2.3	134 ± 1	145 ± 1
Скло оброблене аеросилом	-	126 ± 1

Як можна побачити, наявність наночастинок збільшує значення кутів змочування на 7-12°. Дані результати ілюструють той факт, що при вирішенні проблеми наноструктурування поверхні оксидного шару є потенційно можливим збільшення її водовідштовхуючих властивостей до майже супергідрофобного рівня. Мікроструктура отримана шляхом лазерної абляції відмінно відіграє роль основи для наноструктурного шару, про що свідчать дані табл. 5.1. Її власна водовідштовхуюча здатність знижена в порівнянні зі зразками з ієрархічною структурою.

Значення кута змочування для пласкої поверхні, що складається з ієрархічних утворень на основі частинок аеросилу складає всього 126° при очікуваних значеннях кутів змочування для пласкої поверхні полідиметилсилоксану на рівні 107 градусів і гістерезис стану Касі в цьому випадку складає 19°.

Аналізуючи причини відмінності в ефективності мікроструктур можна помітити що у структури 2.1 між рядками елементів міститься достатньо велика частина проекції площі. Поверхня контакту займає лише 26 % від неї якщо брати до уваги саме площу поверхні шару анодованого алюмінію і при визначенні кута змочування «провисання» краплі пробної рідини буде суттєвим. Для випадку структури 2.3, яка є найбільш ефективною можна побачити що більша частина поверхні усіяна мікроуламками верхнього шару, які відіграють додаткову роль у формуванні текстури. Модифікація такого типу текстур є найбільш ефективною.

Для визначення критичної енергії змочування поверхні було використано метод Зісмана, який полягає у встановленні максимального поверхневого натягу рідини під час досягнення повного змочування зразку [194]. Як відомо, результати даного методу мають практичну цінність тільки для тих матеріалів, поверхнева енергія яких представлена в основному дисперсійною складовою, а полярна та іонна компоненти відсутні [195].

В якості тестових рідин використовувалися розчини етилового спирту і води; зміна поверхневого натягу забезпечувалася шляхом варіювання співвідношень компонентів. Результати визначення поверхневої енергії наведені на Рис. 5.6 і Рис.

5.7 у вигляді подвійних графічних залежностей: крайового кута змочування поверхні та поверхневого натягу відповідного розчину.

Характерним для цих графіків є те, що зниження значень кутів змочування структур з ієрархічною організацією зі зниженням поверхневого натягу розчину поверхні відбувається у кілька стадій. Перша з них, а саме зниження кутів змочування зі 140° до плато на рівні $120\text{--}125^\circ$ спостерігається навіть за низького вмісту етанолу з поверхневим натягом розчину нижче 44 мДж/м^2 . Друга стадія, пов'язана з подоланням (поглинанням) мікрошару і переходом зі стану Касі у стан Вензеля, спостерігається при значеннях поверхневого натягу розчину 42 і 38 мДж/м^2 . Тип мікроструктури в даному випадку є важливим фактором, так, очікується, що структура з квадратними стовпцями буде більш стабільною в порівнянні з кільцевими жолобами.

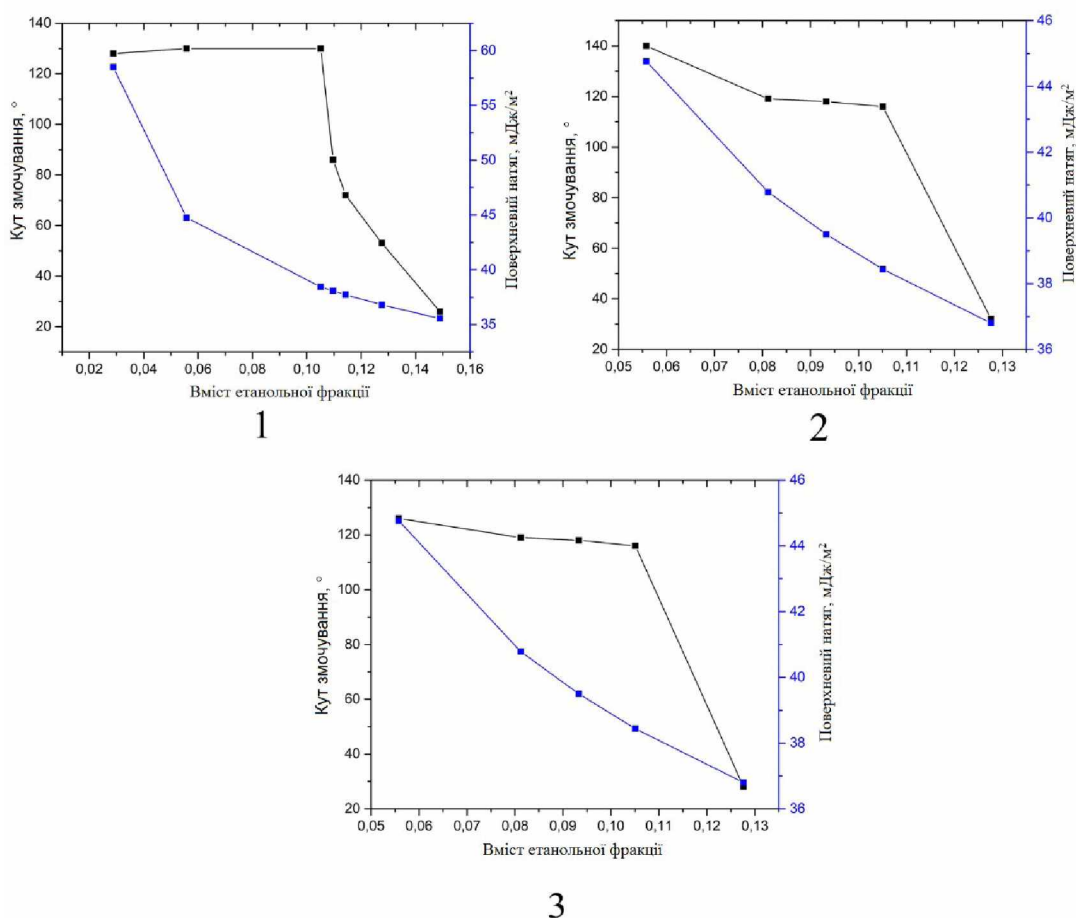


Рис. 5.6 – Залежність кута змочування і поверхневого натягу від вмісту етанолу: 1 – зразок 1 без обробки аеросилом; 2 – зразок 1, оброблений аеросилом; 3 – зразок скла обробленого аеросилом.

Значення критичного поверхневого натягу усіх досліджуваних поверхонь отримані екстраполяцією графіку знаходяться в межах 33-35 мДж/м². Ці значення є завищеними, оскільки очікувані значення поверхневого натягу тонкої плівки повністю прореагованого поліметилгідридсилоксану лежать в області 20 мДж/м² [196].

Причинами такої невідповідності можуть бути методологічні похибки вимірювань: значення крайових кутів змочування були отримані екстраполяцією, крім того, визначення дійсних значень кутів змочування шорстких поглинаючих поверхонь є складною з практичної точки зору задачею. Також, наявність на поверхні певної кількості непрореагованих Si-H груп, здатних до утворення водневих зв'язків може підвищувати значення поверхневої енергії загалом.

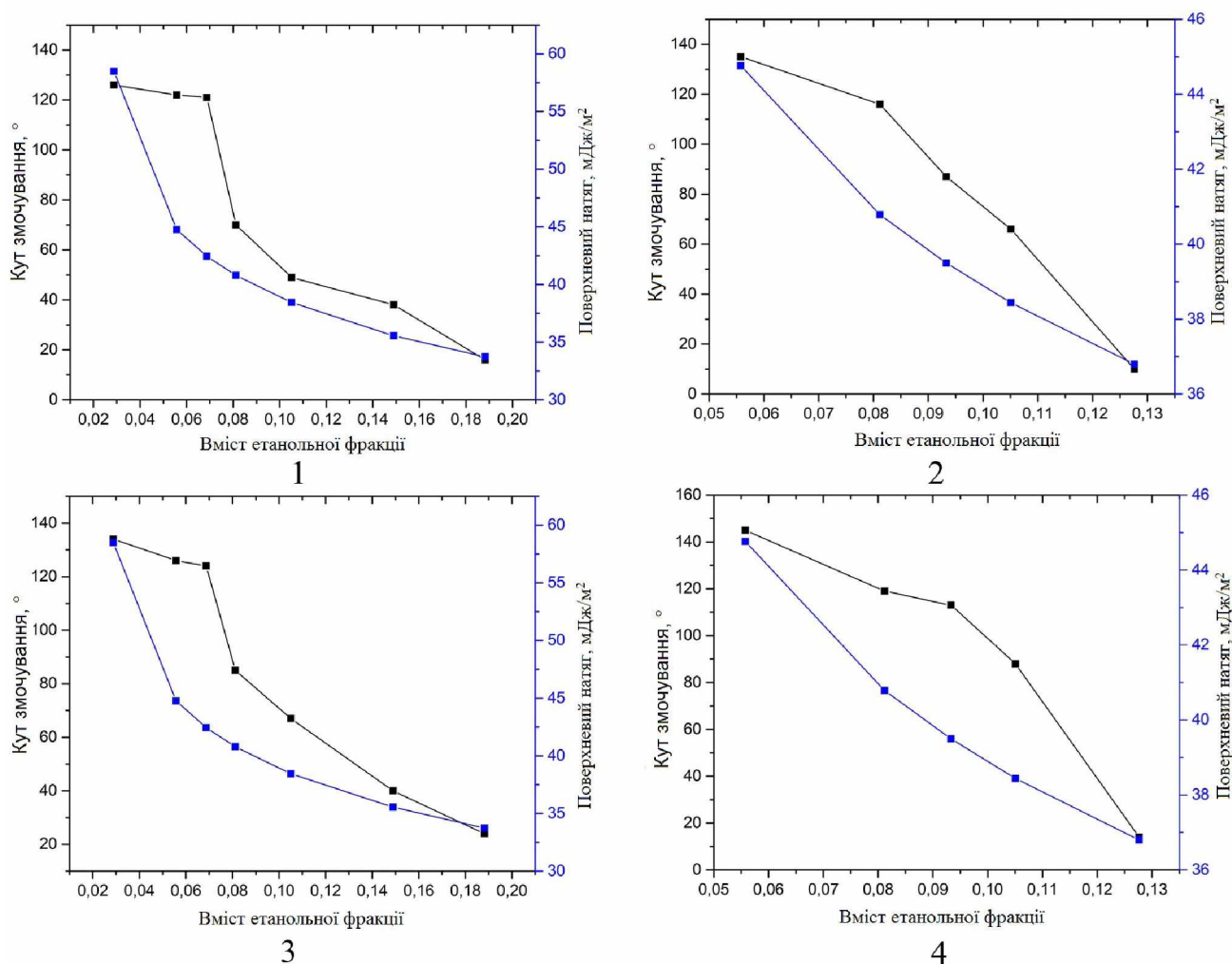


Рис. 5.7 – Залежність кута змочування і поверхневого натягу від вмісту етанолу: 1 – зразок 2.1 без обробки аеросилом; 2 – зразок 2.1, оброблений

аеросилом; 3 – зразок 2.3 без обробки аеросилом; 4 – зразок 2.3, оброблений аеросилом.

Тим не менш, при проведенні вимірювань з тестовими рідинами з пониженим поверхневим натягом при втраті стабільності стану Касі неодмінно виникає стан Венцеля, що підвищує очікуване значення поверхневого натягу тестової рідини, при якому спостерігається повне змочування. Окрім цього механізму також не слід виключати дію капілярного змочування всередині таких текстурованих поверхонь, наприклад, за механізмом Уошберна. Враховуючи порівняно великі мікророзмірні пори структури, швидкість такого просочування на пласкій поверхні може бути настільки значною, що вноситиме похибки під час вимірювання значень статичного кута, як це відбувається з капілярно пористими зразками на основі неорганічних солей чи оксидів.

Використання адитивного покриття на основі наночастинок діоксиду кремнію дозволяє відчутно підвищити стабільність мікроструктури до дії пробних рідин з низьким поверхневим натягом та змінює характер кривих змочування за рахунок появи другого рівня текстури.

Додаткове підвищення було б можливе при збільшенні власних водовідштовхуючих показників композиції: за рахунок використання більш інертних плівкоутворювачів та підвищення шорсткості їх ієрархічних шарів.

Висновки до розділу 5

1. Отримано водовідштовхуючу поверхню шляхом лазерної абляції з подальшою обробкою отриманих паттернів поліметилгідридсилоксаном. Кути змочування створених таким чином поверхонь мають значення 125-134°.

2. Показано, що на ефективність роботи такої подвійної системи впливає патерн мікротекстури: при зниженні долі верхньої частини колон або підвищенні відстані між круговими елементами значення кутів змочування знижуються.

3. Встановлено, що гідрофобізація фрактальних структур, одержаних на алюмінії екстрактивним методом при малокутовому фокусуванні променя лазера, дає можливість отримувати поверхні з кутами змочування до 160°.

4. Показано, що на водовідштовхуючу здатність вказаних структур сильно впливає тип використаного модифікатора. Так, вуглеводневі агенти забезпечують кут змочування в діапазоні значень 142-154°, тоді як силани здатні підняти цей показник до 160°. Також показаний вплив рівня масштабу нерівностей використаних текстур, який полягає у відмінності отриманих значень кута змочування до 20 градусів.

5. Показано, що при створенні базової мікроструктури екстрактивним методом (наприклад, шляхом лазерної абляції) і використанні адитивних покриттів на основі наночастинок SiO_2 та органічної полімерної матриці вдається значно підвищити стабільність стану Касі та показники кутів змочування на 7-11 градусів у порівнянні з показниками мікротекстури, які становлять 125-134°.

6. Встановлено, що поверхнева таких покриттів становить близько 44-45 мДж/м². Відповідні показники гідрофобізованих текстурованих поверхонь, отриманих при малокутовому фокусуванні лазера дорівнюють 55-65 мДж/м² при використанні вуглеводневих модифікатрів, і 46-49 у випадку використання силанів.

ВИСНОВКИ

1. Вперше виявлено залежність між полярністю розчинника та розмірами наночастинок SiO_2 в ході синтезу Стобера. Встановлено, що введення розчинників з переважаючими дисперсійним та полярним параметрами Хансена дозволяє збільшити розмір отриманих частинок діоксиду кремнію від 500 до 1400 нм.
2. Показано, що використання неполярних розчинників, наприклад ксилолу, у кількостях > 50 мас. % дає можливість отримати частинки більшого розміру, в порівнянні з тими, що утворюються при наявності в розчині порівняно більш високо полярних розчинників, як то тетрагідрофуран чи етилацетат.
3. Вперше визначено критичні концентрації гідрофобізованого нанорозмірного діоксиду кремнію для покриттів на основі стирол-акрилового співполімеру, ацетату бутирату целюлози та стирол-бутилметакрилату. Отримані значення становлять відповідно 6, 30 та 50 мас. % наповнювача по відношенню до маси полімеру.
4. Виявлено, що використання нанорозмірного діоксиду кремнію, обробленого диметилдихлорсиланом при використанні його як єдиного наповнювача не є ефективним методом отримання водовідштовхуючих покриттів, кути змочування яких становлять $127-134^\circ$. Натомість поєднання в композиції мікророзмірного мінерального наповнювача (наприклад меленої крейди) разом з нанорозмірним SiO_2 дає можливість отримати покриття з досконалою поверхневою структурою, і як наслідок – високими гідрофобними властивостями у вигляді кута змочування 160° , і кута скочування 2° .
5. Вперше отримано водовідштовхуючу поверхню шляхом поєднання попередньо одержаної методом лазерної абляції мікроструктури на

поверхні оксиду алюмінію з наноструктурою отриманою використанням діоксиду кремнію. Кут змочування такої поверхні сягає 160° .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. P. Zhang, F.Y. Lv (2015). A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications, *Energy* 82, 1068–1087, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.061>.
2. Chaoqi Chen, Zhaoshuang Li, Yinchun Hu, Qin Huang, Xiangzhou Li, Yan Qing, Yiqiang Wu (2022). Rosin acid and SiO₂ modified cotton fabric to prepare fluorine-free durable superhydrophobic coating for oil-water separation, *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129797, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129797>.
3. K. Zheng, W.X. Li, S.Q. Zhou, G.R. Huang (2022). Facile one-step fabrication of superhydrophobic melamine sponges by poly(phenol-amine) modification method for effective oil-water separation, *Journal of Hazardous Materials* 429, 128348, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128348>.
4. D. Wang, Q. Sun, M. Hokkanen, C. Zhang, F. Lin, Q. Liu, S. Zhu, T. Zhou, Q. Chang, B. He, Q. Zhou, L. Chen, Z. Wang, R. Ras, X. Deng (2020). Design of robust superhydrophobic surfaces, *Nature*, 582, 55-59, [10.1038/s41586-020-2331-8](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2331-8).
5. P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis (2014). Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 77, 331-338, [10.1016/j.porgcoat.2013.10.007](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.007).
6. D. Li, H. Wang, Y. Liu, D. Wei, Z. Zhao (2019). Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance, *Chemical Engineering Journal*, 367, 169-179, [10.1016/j.cej.2019.02.093](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.093).
7. Guo, F., & Guo, Z. (2016). Inspired smart materials with external stimuli responsive wettability: a review. *RSC Advances*, 6(43), 36623–36641. [doi:10.1039/c6ra04079a](https://doi.org/10.1039/c6ra04079a).

8. N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton (2010). An introduction to superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science.*, 161, 124–138, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>.
9. J. Kessler (2003). Air and water: the biology and physics of life's media Mark W. Denny, *Princeton University Press, Princeton*, 399–400, [https://doi.org/10.1016/0092-8240\(96\)90028-2](https://doi.org/10.1016/0092-8240(96)90028-2).
10. A.D. Carlson (2004). The extended organism: the physiology of animal-built structures, *Scott Turner Quarterly Review of Biology*, 76, 270, <https://doi.org/10.1086/393975>.
11. Michael Nosonovsky, Bharat Bhushan (2008). Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces, *Springer: NanoScience and Technology*, 1 ed., 278 pp., <https://doi.org/10.1007/978-3-540-78425-8>.
12. E. Orowan (2006). Surface energy and surface tension in solids and liquids, *Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 316, 473–491, <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0091>.
13. V.K. Kumikov, K.B. Khokonov (1983). On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals, *Journal of Applied Physics*, 54, 1346–1350, <https://doi.org/10.1063/1.332209>.
14. S.W. Ip, J.M. Toguri (1994). The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy, *Journal of Materials Science*, 29, 688–692, <https://doi.org/10.1007/BF00445980>.
15. R. Blossey (2003). Self-cleaning surfaces – virtual realities, *Nature Materials*, 2, 301–306, <https://doi.org/10.1038/nmat856>.
16. P.G. De Gennes (1985). Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics*, 57, 827–863, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>.
17. L. Leger, J.F. Joanny (1992). Liquid spreading, *Reports on Progress in Physics*, 55, 431–486, <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/4/001>.
18. G. McHale, N.A. Kāb, M.I. Newton, S.M. Rowan (1997). Wetting of a high-energy fiber surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 186, 453–461, <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4665>.

19. L. Gao, T.J. McCarthy (2008). Teflon is hydrophilic. Comments on definitions of hydrophobic, shear versus tensile hydrophobicity, and wettability characterization, *Langmuir*, 24, 9183–9188, <https://doi.org/10.1021/la8014578>.
20. G. McHale, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton (2004). Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: analytical potential? *Analyst*, 129, 284–287, <https://doi.org/10.1039/b400567h>.
21. Nguyen-Tri, P., Tran, H. N., Plamondon, C. O., Tuduri, L., Vo, D.-V. N., Nanda, S., ... Bajpai, A. K. (2019). Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in Organic Coatings*, 132, 235–256, doi:10.1016/j.porgcoat.2019.03.042
22. G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli (2020). Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 1763–1802, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.013>.
23. B. Zhang, X. Zhao, Y. Li, B. Hou (2016). Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach, *RSC Advances*, 6, 35455–35465, <https://doi.org/10.1039/c6ra05484f>.
24. S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen (2010). Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Applied Surface Science*, 256, 2557–2562, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.104>.
25. H. Meng, S. Wang, J. Xi, Z. Tang, L. Jiang (2008). Facile means of preparing superamphiphobic surfaces on common engineering metals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 11454–11458, <https://doi.org/10.1021/jp803027w>.
26. M. Zhu, W. Zuo, H. Yu, W. Yang, Y. Chen (2006). Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material, *Journal of Materials Science*, 41, 3793–3797, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5910-z>.

27. A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen (2007). Designing superoleophobic surfaces, *Science*, 80, 318, 1618–1622, <https://doi.org/10.1126/science.1148326>.
28. J. Zheng, A. He, J. Li, J. Xu, C.C. Han (2006). Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying, *Polymer*, 47, 7095–7102, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.019>.
29. Z. Cai, J. Lin, X. Hong (2018). Transparent superhydrophobic hollow films (TSHFs) with superior thermal stability and moisture resistance, *RSC Advances*, 8, 491–498, <https://doi.org/10.1039/c7ra10075b>.
30. A. Hozumi, D.F. Cheng, M. Yagihashi (2011). Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis, *Journal of Colloid and Interface Chemistry*, 353, 582–587, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.075>.
31. C. Te Hsieh, W.Y. Chen, F.L. Wu (2008). Fabrication and superhydrophobicity of fluorinated carbon fabrics with micro/nanoscaled two-tier roughness, *Carbon N. Y.*, 46, 1218–1224, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.04.026>.
32. J.A. Syed, S. Tang, X. Meng (2017). Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application, *Scientific Reports*, 7, 1–17, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04651-3>.
33. Y. Zhao, Y. Tang, X. Wang, T. Lin (2010). Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy, *Applied Surface Science*, 256, 6736–6742, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.082>.
34. D. Qi, N. Lu, H. Xu, B. Yang, C. Huang, M. Xu, L. Gao, Z. Wang, L. Chi (2009). Simple approach to wafer-scale self-cleaning antireflective silicon surfaces, *Langmuir*, 25, 7769–7772, <https://doi.org/10.1021/la9013009>.

35. M. Li, J. Xu, Q. Lu (2007). Creating superhydrophobic surfaces with flowery structures on nickel substrates through a wet-chemical-process, *Journal of Materials Chemistry A*, 17, 4772–4776, <https://doi.org/10.1039/b709665h>.
36. Y. Wang, W. Wang, L. Zhong, J. Wang, Q. Jiang, X. Guo (2010). Superhydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method, *Applied Surface Science*, 256, 3837–3840, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.037>.
37. L. Pan, H. Dong, P. Bi (2010). Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO₃ etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication, *Applied Surface Science*, 257, 1707–1711, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.001>.
38. H.S. Khoo, F.G. Tseng (2008). Engineering the 3D architecture and hydrophobicity of methyltrichlorosilane nanostructures, *Nanotechnology*, 19, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/34/345603>.
39. N. Yang, J. Li, N. Bai, L. Xu, Q. Li (2016). One step phase separation process to fabricate superhydrophobic PVC films and its corrosion prevention for AZ91D magnesium alloy, *Materials Science and Engineering B*, 209, 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.01.009>.
40. W. Song, V.S. Gaware, Ö.V. Rúnarsson, M. Másson, J.F. Mano (2010). Functionalized superhydrophobic biomimetic chitosan-based films, *Carbohydrate Polymers*, 81, 140–144, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.041>.
41. A. Pozzato, S.D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen, M. Natali (2006). Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography, *Microelectronic Engineering*, 83, 884–888, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.012>.
42. Y. Yang, H. He, Y. Li, J. Qiu (2019). Using nanoimprint lithography to create robust, buoyant, superhydrophobic PVB/SiO₂ coatings on wood surfaces inspired by red roses petal, *Scientific Reports*, 9, 1–9, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46337-y>.

43. Y. Chen, Y. Zhang, L. Shi, J. Li, Y. Xin, T. Yang, Z. Guo (2012). Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging, *Applied Physics Letters*, 101, <https://doi.org/10.1063/1.4737167>.
44. J. Yuan, J. Wang, K. Zhang, W. Hu (2017). Fabrication and properties of a superhydrophobic film on an electroless plated magnesium alloy, *RSC Advances*, 7, 28909–28917, <https://doi.org/10.1039/c7ra04387b>.
45. A.K. Singh, J.K. Singh (2017). Fabrication of durable superhydrophobic coatings on cotton fabrics with photocatalytic activity by fluorine-free chemical modification for dual-functional water purification, *New Journal of Chemistry*, 41, 4618–4628, <https://doi.org/10.1039/c7nj01042g>.
46. X. Zhang, F. Zheng, L. Ye, P. Xiong, L. Yan, W. Yang, B. Jiang (2014). A one-pot sol-gel process to prepare a superhydrophobic and environment-resistant thin film from ORMOSIL nanoparticles, *RSC Advances*, 4, 9838–9841, <https://doi.org/10.1039/c3ra47185c>.
47. D. Gan, M. Liu, H. Huang, J. Chen, J. Dou, Y. Wen, Q. Huang, Z. Yang, X. Zhang, Y. Wei (2018). Facile preparation of functionalized carbon nanotubes with tannins through mussel-inspired chemistry and their application in removal of methylene blue, *Journal of Molecular Liquids*, 271, 246–253, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.079>.
48. J. Dou, D. Gan, Q. Huang, M. Liu, J. Chen, F. Deng, X. Zhu, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei (2019). Functionalization of carbon nanotubes with chitosan based on MALI multicomponent reaction for Cu²⁺ removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 476–485, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.112>.
49. L. Huang, M. Liu, H. Huang, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei (2018). Recent advances and progress on melanin-like materials and their biomedical applications, *Biomacromolecules*, 19, 1858–1868, <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00437>.
50. Q. Huang, M. Liu, J. Chen, Q. Wan, J. Tian, L. Huang, R. Jiang, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei (2017). Facile preparation of MoS₂ based polymer composites via

- mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes, *Applied Surface Science*, 419, 35–44, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.006>.
51. Q. Huang, M. Liu, L. Mao, D. Xu, G. Zeng, H. Huang, R. Jiang, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei (2017). Surface functionalized SiO₂ nanoparticles with cationic polymers via the combination of mussel inspired chemistry and surface initiated atom transfer radical polymerization: characterization and enhanced removal of organic dye, *Journal of Colloidal and Interface Chemistry*, 499, 170–179, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.102>.
 52. Q. Huang, M. Liu, J. Zhao, J. Chen, G. Zeng, H. Huang, J. Tian, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei (2018). Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO₂ hybrid materials for Cu²⁺ removal, *Applied Surface Science*, 427, 535–544, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.233>.
 53. Q. Huang, J. Zhao, M. Liu, J. Chen, X. Zhu, T. Wu, J. Tian, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei (2018). Preparation of polyethylene polyamine@tannic acid encapsulated MgAl layered double hydroxide for the efficient removal of copper (II) ions from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 92–101, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.019>.
 54. Q. Huang, J. Zhao, M. Liu, Y. Li, J. Ruan, Q. Li, J. Tian, X. Zhu, X. Zhang, Y. Wei (2018). Synthesis of polyacrylamide immobilized molybdenum disulfide (MoS₂@PDA@PAM) composites via mussel-inspired chemistry and surface-initiated atom transfer radical polymerization for removal of copper (II) ions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 174–184, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.027>.
 55. M. Liu, J. Ji, X. Zhang, X. Zhang, B. Yang, F. Deng, Z. Li, K. Wang, Y. Yang, Y. Wei (2015). Self-polymerization of dopamine and polyethyleneimine: novel fluorescent organic nanoprobe for biological imaging applications, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 3476–3482, <https://doi.org/10.1039/c4tb02067g>.
 56. M. Liu, G. Zeng, K. Wang, Q. Wan, L. Tao, X. Zhang, Y. Wei (2016). Recent developments in polydopamine: an emerging soft matter for surface modification

and biomedical applications, *Nanoscale*, 8, 16819–16840, <https://doi.org/10.1039/c5nr09078d>.

57. Y. Liu, H. Huang, D. Gan, L. Guo, M. Liu, J. Chen, F. Deng, N. Zhou, X. Zhang, Y. Wei (2018). A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption, *Ceramics International*, 44, 18571–18577, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.081>.

58. Y. Liu, K. Ai, L. Lu (2014). Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields, *Chemical Reviews*, 114, 5057–5115, <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.

59. Y. Shi, R. Jiang, M. Liu, L. Fu, G. Zeng, Q. Wan, L. Mao, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei (2017). Facile synthesis of polymeric fluorescent organic nanoparticles based on the selfpolymerization of dopamine for biological imaging, *Materials Science and Engineering C*, 77, 972–977, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.033>.

60. Y. Shi, M. Liu, F. Deng, G. Zeng, Q. Wan, X. Zhang, Y. Wei (2017). Recent progress and development on polymeric nanomaterials for photothermal therapy: a brief overview, *Journal of Materials Chemistry B*, 5, 194–206, <https://doi.org/10.1039/C6TB02249A>.

61. S. Das, S. Kumar, S.K. Samal, S. Mohanty, S.K. Nayak (2018). A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: recent development and applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57 (8), 2727–2745, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04887>.

62. E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen (2018). Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: a review, *Surface and Coatings Technology*, 341, 40–56, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053>.

63. A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi, G. Alabedi (2017). Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: a review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 378–390, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.057>.

64. J.T. Simpson, S.R. Hunter, T. Aytug (2015). Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Reports on Progress in Physics*, 78 (8), 086501, <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501>.
65. N. Cohen, A. Dotan, H. Dodiuk, S. Kenig (2015). Superhydrophobic coatings and their durability, *Materials and Manufacturing Processes*, 31 (9), 1143–1155, <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090600>.
66. P.F. Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, A. Dotan (2007). Transparent ultra-hydrophobic surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 21 (5-6), 399–408, <https://doi.org/10.1163/156856107780474975>.
67. H. Najafian, F. Manteghi, F. Beshkar, M. Salavati-Niasari (2019). Fabrication of nanocomposite photocatalyst $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_3\text{ClO}_4$ for removal of acid brown 14 as water pollutant under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 361, 210–220, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.092>.
68. H. Najafian, F. Manteghi, F. Beshkar, M. Salavati-Niasari (2019). Enhanced photocatalytic activity of a novel $\text{NiO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_3\text{ClO}_4$ nanocomposite for the degradation of azodye pollutants under visible light irradiation, *Separation and Purification Technology*, 209, 6–17, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.010>.
69. M. Wahl (1989). Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects, *Marine Ecology Progress Series*, 58, 175–189, DOI:10.3354/meps058175.
70. T. Muthukumar, A. Aravinthan, K. Lakshmi, R. Venkatesan, L. Vedaprakash, M. Doble (2011). Fouling and stability of polymers and composites in marine environment, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 65 (2), 276–284, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.11.012>.
71. M. Lagerstrom, J. Strand, B. Eklund, E. Ytreberg (2017). Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls, *Environmental Pollution*, 220 (B), 1333–1341, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.001>.
72. A. Kotrikla (2009). Environmental management aspects for TBT antifouling wastes from the shipyards, *Journal of Environmental Management*, 90 (1), S77–85, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.017.

73. M. Cloutier, D. Mantovani, F. Rosei (2015). Antibacterial coatings: challenges, perspectives, and opportunities, *Trends in Biotechnology*, 33 (11), 637–652, <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.09.002>.
74. S. Heinonen, J.P. Nikkanen, J. Laakso, M. Raulio, O. Priha, E. Levänen (2013). Bacterial growth on a superhydrophobic surface containing silver nanoparticles, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 47, 012064, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/47/1/012064>.
75. Aslanidou, Dimitra, and Ioannis Karapanagiotis (2018). Superhydrophobic, Superoleophobic and Antimicrobial Coatings for the Protection of Silk Textiles, *Coatings*, 8, (3):101, <https://doi.org/10.3390/coatings8030101>.
76. W. He, Y. Zhang, J. Li, Y. Gao, F. Luo, H. Tan, K. Wang, Q. Fu (2016). A novel surface structure consisting of contact-active antibacterial upper-layer and antifouling sub-layer derived from gemini quaternary ammonium salt polyurethanes, *Scientific Reports*, 6, 32140, <https://doi.org/10.1038/srep32140>.
77. M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg (2016). Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*, 1, 15003, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>.
78. H. Sojoudi, M. Wang, N.D. Boscher, G.H. McKinley, K.K. Gleason (2016). Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces, *Soft Matter*, 12 (7), 1938–1963, <https://doi.org/10.1039/C5SM02295A>.
79. S. Ozbay, C. Yuceel, H.Y. Erbil (2015). Improved icephobic properties on surfaces with a hydrophilic lubricating liquid, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (39), 22067–22077, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07265>.
80. R.C. Little, R.J. Hansen, D.L. Hunston, O.-K. Kim, R.L. Patterson, R.Y. Ting (1975). The drag reduction phenomenon. Observed characteristics, improved agents, and proposed mechanisms, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 14 (4), 283–296, <https://doi.org/10.1021/i160056a001>.
81. M.N. Kavalenka, F. Vüllers, S. Lischker, C. Zeiger, A. Hopf, M. Röhrig, B.E. Rapp, M. Worgull, H. Hölscher (2015). Bioinspired air-retaining nanofur for drag

- reduction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (20), 10651–10655, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01772>.
82. M. Qu, X. Ma, J. He, J. Feng, S. Liu, Y. Yao, L. Hou, X. Liu (2017). Facile selective and diverse fabrication of superhydrophobic, superoleophobic-superhydrophilic and superamphiphobic materials from Kaolin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (1), 1011–1020, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10964>.
 83. T. Darmanin, F. Guittard (2015). Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Materials Today*, 18 (5), 273–285, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.001>.
 84. B. Su, Y. Tian, L. Jiang (2016). Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (6), 1727–1748, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12728>.
 85. K. Liu, Y. Tian, L. Jiang (2013). Bio-inspired superoleophobic and smart materials: design, fabrication, and application, *Progress in Materials Science*, 58 (4), 503–564, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.11.001>.
 86. M.R. Maghami, H. Hizam, C. Gomes, M.A. Radzi, M.I. Rezadad, S. Hajighorbani (2016). Power loss due to soiling on solar panel: a review, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 59, 1307–1316, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.044>.
 87. A. Massi Pavan, A. Mellit, D. De Pieri (2011). The effect of soiling on energy production for large-scale photovoltaic plants, *Sol. Energy*, 85 (5), 1128–1136, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.03.006>.
 88. M.S. El-Shobokshy, F.M. Hussein (1993). Effect of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells, *Sol. Energy*, 51 (6), 505–511, [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(93\)90135-B](https://doi.org/10.1016/0038-092X(93)90135-B).
 89. T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, L.L. Kazmerski (2013). A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: history, investigations, results, literature, and mitigation approaches, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 698–733, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.065>.

90. S. Liu, S.S. Latthe, H. Yang, B. Liu, R. Xing (2015). Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties, *Ceramics International*, 41, 21–26, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.137>.
91. S. Mahato, A. Gupta, J. Justin, A. Tiwari, A. Hooda, R.K. Singh, R. Gupta, M.S. Goyat, R. Gupta, A. Biswas, M. Agrawal (2017). Int Conf (Ed.), Development of Environment Friendly Superhydrophobic Polystyrene/SiO₂ Coatings via Sol-Gel Route, *Nano Energy Water*, 19-24.
92. W. Zhao, R. Zhu, J. Jiang, Z. Wang (2019). Environmentally-friendly superhydrophobic surface based on Al₂O₃@KH560@SiO₂ electrokinetic nanoparticle for long-term anti-corrosion in sea water, *Applied Surface Science*, 484, 307-316, [10.1016/j.apsusc.2019.04.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.012).
93. Q.F. Xu, J.N. Wang, K.D. Sanderson (2010). Organic-inorganic composite nanocoatings with superhydrophobicity, good transparency, and thermal stability, *ACS Nano*, 4, 2201-2209, [10.1021/nn901581j](https://doi.org/10.1021/nn901581j).
94. Chung T.-W., Yeh T.-S., Yang T. C.-K. (2001). Influence of manufacturing variables on surface properties and dynamic adsorption properties of silica gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279 (2–3), 145–153, [doi:10.1016/s0022-3093\(00\)00411-7](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(00)00411-7).
95. Bogush G. H., Tracy M. A., Zukoski C. F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. Vol. 104, No. 1. P. 95–106. [doi:10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1).
96. Kim K. D., Kim H. T. Formation of Silica Nanoparticles by Hydrolysis of TEOS Using a Mixed Semi-Batch/Batch Method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2002. Vol. 25, No. 3. P. 183–189. [doi:10.1023/a:1020217105290](https://doi.org/10.1023/a:1020217105290).
97. Tan C. G., Bowen B. D., Epstein N., Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stober synthesis route / Meier M. et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 538. P. 559–564. [doi:10.1016/j.colsurfa.2017.11.047](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.047).
98. Pierre A. C. Introduction to Sol–Gel Processing. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. 394 p. [doi:10.1007/978-1-4615-5659-6](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5659-6).

99. An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles / Rahman I. A. et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. Vol. 294, No. 1–3. P. 102–110. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.08.001.
100. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate / Wang X.-D. et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 341, No. 1. P. 23–29. doi:10.1016/j.jcis.2009.09.018.
101. Chou K. S., Chen C. C. Preparation and Characterization of Monodispersed Silica Colloids // *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. 2003. Vol. 5, No. 1. P. 31–35.
102. Particle Size Distributions Produced by Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate / Satoh T. et al. // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1997. Vol. 30, No. 4. P. 759–762. doi:10.1252/jcej.30.759 39.
103. Kim K. D., Kim H. T. New Process for the Preparation of Monodispersed, Spherical Silica Particles // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. Vol. 85, No. 5. P. 1107–1113. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00230.x 40.
104. Ibrahim I. A. M., Zikry A. A. F., Sharaf M. A. M. Preparation of spherical silica nanoparticles // *Journal of American Science*. 2010. Vol. 6, No. 11. P. 985–989.
105. Bogush G., Zukoski C. Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991. Vol. 142, No. 1. P. 19–34. doi:10.1016/0021-9797(91)90030-c.
106. Brinker C., Scherer G. *The Physics and Chemistry of SolGel Processing*. San Diego: Academic Press Inc., 1990. 908 p.
107. Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987. Vol. 118, No. 1. P. 290–293. doi:10.1016/0021-9797(87)90458-9.
108. Matsoukas T., Gulari E. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate // *Journal of Colloid and*

- Interface Science. 1988. Vol. 124, No. 1. P. 252–261. doi:10.1016/0021-9797(88)90346-3.
109. Kim S.-S. Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nano silica particles // *Ceramics International*. 2004. Vol. 30, No. 2. P. 171–175. doi:10.1016/s0272-8842(03)00085-3.
110. Matsoukas T., Gulari E. Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989. Vol. 132, No. 1. P. 13–21. doi:10.1016/0021-9797(89)90210-5.
111. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation / Green D. et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 315, No. 1–2. P. 166–179. doi:10.1016/s0022-3093(02)01577-6.
112. Chen S.-L. Preparation of monosize silica spheres and their crystalline stack // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. Vol. 142, No. 1. P. 59–63. doi:10.1016/s0927-7757(98)00276-3.
113. Park S. K., Kim K. D., Kim H. T. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. Vol. 197, No. 1–3. P. 7–17. doi:10.1016/s0927-7757(01)00683-5.
114. Synthesis of Microporous Silica Spheres / Vacassy R. et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 227, No. 2. P. 302–315. doi:10.1006/jcis.2000.6860.
115. Lee K., Sathyagal A. N., McCormick A. V. A closer look at an aggregation model of the Stober process // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. Vol. 144, No. 1–3. P. 115–125. doi:10.1016/s0927-7757(98)00566-4.
116. Gao W., Rigout M., Owens H. Facile control of silica nanoparticles using a novel solvent varying method for the fabrication of artificial opal photonic crystals // *Journal of Nanoparticle Research*. 2016. Vol. 18, No. 12. doi:10.1007/s11051-016-3691-8.

117. Sivolapov, P., Myronyuk, O., Baklan, D. (2022). Synthesis of Stober silica nanoparticles in solvent environments with different Hansen solubility parameters. *Inorganic Chemistry Communications*, 109769. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109769>
118. Safronikhin, Anatoly & Ehrlich, Heinrich & Lisichkin, G.. (2014). Химическое модифицирование поверхности высокодисперсных кристаллов солей металлов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 50, 473, 10.7868/S0044185614050143.
119. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1) (1968) 62–69, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
120. A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 154 (2) (1992) 481–501, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90163-g](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90163-g).
121. C. Boissi`ere, A. van der Lee, A.E. Mansouri, A. Larbot, E. Prouzet, A double step synthesis of mesoporous micrometric spherical MSU-X silica particles, *Chem. Commun.* 20 (1999) 2047–2048, <https://doi.org/10.1039/a906509a>.
122. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Bakar, M. A., Adnan, R., Chee, C. K. (2007). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 294(1-3), 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.001>.
123. Kim, S. S., Kim, H. S., Kim, S. G., Kim, W. S. (2004). Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nano silica particles. *Ceram. Int.*, 30(2), 171–175. [https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(03\)00085-3](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(03)00085-3).
124. Wang, C., Zhang, Y., Dong, L., Fu, L., Bai, Y., Li, T., Xu, J., Wei, Y. (2000). Two-dimensional ordered arrays of silica nanoparticles. *Chem. Mater.* 12(12), 3662–3666. <https://doi.org/10.1021/cm990738j>.

125. ISO 13322-1. Particle size analysis – image analysis methods – Part 1: static image analysis methods. 2014.
126. Chibowski E., Hołysz L., Szcześ (2017). A. Application of Thin-layer Wicking Method for Surface Free Energy Determination, *Surface Innovations*, 5 (1), 9–20, DOI: 10.1680/jsuin.16.00029.
127. Dang-Vu T., Hupka J. (2005). Characterization of porous materials by capillary rise method, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 47–65.
128. Пристрій для визначення характеристик змочування порошкових дисперсних матеріалів: пат. № 51188 Україна: МПК (2006) G01N 15/02, G01N 13/00; заявл. 18.12.2009; опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13/2010.
129. Myronyuk, O., Raks, V. A., Baklan, D., Vasyliiev, G., Vanagas, E., Kurdil, N., Sivolapov, P. (2021). Water repellent coatings with hierarchal structures obtained on anodized aluminum with femtosecond laser ablation. *Applied Nanoscience* <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01697-8>.
130. Sivolapov, P., Myronyuk, O., Baklan, D., Berehovyj, T. (2021). Formation of effective concentration of film forming superhydrophobic coatings based on silicon dioxide. *Technological Audit and Production Reserves*, 3(3(59)), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.233535>.
131. Myronyuk, O., Dudko, V., Baklan, D., Melnyk, L. (2017). Study of structure influence on wear resistance of hierarchial superhydrophobic coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(12 (87)), 44–49. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103028>.
132. Myronyuk, O. V., Prydatko, A. V., Raks, V. A. (2016). Large-scale solution for superhydrophobic surfaces. *Springer Proceedings in Physics*, 247–259. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_21.
133. Wang, X. D., Shen, Z. X., Sang, T., Cheng, X. B., Li, M. F., Chen, L. Y., Wang, Z. S. (2010). Preparation of spherical silica particles by Stober process with

- high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.018>.
134. Lee, K., Sathyagal, A. N., McCormick, A. V. (1998). A closer look at an aggregation model of the stöber process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 144(1-3), 115–125.
135. Kharchenko, A., Myronyuk, O., Melnyk, L., Sivolapov, P. (2017). Analysis of methods of regulation of silicon dioxide particles size obtained by the Stober method. *Technological Audit and Production Reserves*, 2(3(40)), 9–16. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.128571>.
136. C.M. Hansen, K. Skaarup (1967). Some aspects of the three dimensional solubility parameter, *Journal of Paint Technology*, 39, 511–514.
137. Analysis of Parameters and Interaction between Parameters in Preparation of Uniform Silicon Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology / Wang H.-C. et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45, No. 24. P. 8043–8048. doi:10.1021/ie060299f.
138. Hansen, C. M. (2018). Hansen solubility parameters a user's handbook. CRC Press, Taylor; Francis Group.
139. Díaz de los Ríos, M., Hernández Ramos, E. (2020). Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel. *SN Appl. Sci.*, 2(4). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2512-y>.
140. Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J. L. (1998). A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectrosc. Lett.*, 31(1), 199–219. <https://doi.org/10.1080/00387019808006772>.
141. Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitienė, M., Juškėnas, R., Kareiva, A. (2004). FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber Silica Nanoparticles. *Mater. Sci.*, 10, 287–290. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.10.4.26643>.
142. Sahar Zinatloo-Ajabshir, Masoud Salavati-Niasari. (2019). Preparation of magnetically retrievable $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Dy}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ nanocomposites as novel

- photocatalyst for highly efficient degradation of organic contaminants, *Compos. B. Eng.*, 174, 106930. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106930>.
143. Rozita Monsef, Maryam Ghiyasiyan-Arani, Masoud Salavati-Niasari. (2021). Design of Magnetically Recyclable Ternary $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{EuVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposites for Photocatalytic and Electrochemical Hydrogen Storage, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (1), 680-695. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02557>.
144. Fatemeh Davar, Masoud Salavati-Niasari, Zienab Fereshteh. (2010). Synthesis and characterization of SnO_2 nanoparticles by thermal decomposition of new inorganic precursor, *J. Alloys Compd.*, 496, (1–2), 638-643. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.152>.
145. Mokhtar Panahi-Kalamuei, Sakineh Alizadeh, Mehdi Mousavi-Kamazani, Masoud Salavati-Niasari. (2015). Synthesis and characterization of CeO_2 nanoparticles via hydrothermal route, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 1301-1305. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.046>.
146. Rozita Monsef, Maryam Ghiyasiyan-Arani, Masoud Salavati-Niasari. (2018). Application of ultrasound-aided method for the synthesis of NdVO_4 nano-photocatalyst and investigation of eliminate dye in contaminant water, *Ultrason. Sonochem.*, 42, 201-211. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.025>.
147. Maryam Ghiyasiyan-Arani, Masoud Salavati-Niasari, Sara Naseh. (2017). Enhanced photodegradation of dye in waste water using iron vanadate nanocomposite; ultrasound-assisted preparation and characterization, *Ultrason. Sonochem.*, 39, 494-503. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.025>.
148. Mohammad Hassanpour, Hossein Safardoust-Hojaghan, Masoud Salavati-Niasari. (2017). Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite, *J. Mol. Liq.*, 229, 293-299. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.090>.
149. Rafael S. Fernandes, Ivo M. Raimundo, M. Fernanda Pimentel. (2019). Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 577, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.053>.

150. Zhaogang Teng, Xiaodan Su, Yuanyi Zheng, Jing Sun, Guotao Chen, Congcong Tian, Jiandong Wang, Hao Li, Yane Zhao, and Guangming Lu. (2013). Mesoporous Silica Hollow Spheres with Ordered Radial Mesochannels by a Spontaneous Self-Transformation Approach, *Chem. Mater.*, 25 (1), 98-105. <https://doi.org/10.1021/cm303338v>.
151. Yasunari Takeda, Yoshihiko Komori, Hideaki Yoshitake. (2013). Direct stöber synthesis of monodisperse silica particles functionalized with mercapto-, vinyl- and aminopropylsilanes in alcohol–water mixed solvents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422, 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.024>.
152. Lee, D.H., Han, S.W. & Kang, D.P. (2014). Size change of silica nanoparticles induced by non-alcoholic solvent addition during sol–gel reaction, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 74, 78–83. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3579-y>.
153. Nicolas Plumeré, Adrian Ruff, Bernd Speiser, Verena Feldmann, Hermann A. Mayer. (2012). Stöber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity, *J. Colloid Interface Sci.*, 368 (1), 208-219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.070>.
154. Noshin Mir, Masoud Salavati-Niasari. (2013). Preparation of TiO₂ nanoparticles by using tripodal tetraamine ligands as complexing agent via two-step sol–gel method and their application in dye-sensitized solar cells, *Mater. Res. Bull.*, 48(4), 1660-1667. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.006>.
155. Sahar Zinatloo-Ajabshir, Sobhan Mortazavi-Derazkola, Masoud Salavati-Niasari. (2018). Nd₂O₃-SiO₂ nanocomposites: A simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity, *Ultrason. Sonochem.*, 42, 171-182, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.026>.
156. Tahereh Gholami, Masoud Salavati-Niasari, Shokufeh Varshoy. (2017). Electrochemical hydrogen storage capacity and optical properties of NiAl₂O₄/NiO nanocomposite synthesized by green method, *Int. J. Hydrog. Energy*, 42(8), 5235-5245. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.132>.
157. Burke, J. (1984) Solubility Parameters: Theory and Application.

158. Atul H. Bari, Rajashri B. Jundale, Amol.A. Kulkarni. (2020). Understanding the role of solvent properties on reaction kinetics for synthesis of silica nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 398, 125427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125427>.
159. Ozbay, S., Erbil, H. Y. (2014). Solution copolymerization of perfluoroalkyl ethyl methacrylate with methyl methacrylate and butyl acrylate: Synthesis and surface properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 452, 9–17. doi: <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.054>.
160. U.S. Coast Guard, Department of Transportation. CHRIS - Hazardous Chemical Data. Volume II. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1984-5.
161. Shafrin, E. G., Zisman, W. A. (1960). Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers. *The Journal of Physical Chemistry*, 64 (5), 519–524. doi: <http://doi.org/10.1021/j100834a002>.
162. Liu, W., Zhou, Z., Liao, X., Li, C., Tang, H., Xie, M. et. al. (2020). Tailoring ordered microporous structure of cellulose based membranes through molecular hydrophobicity design. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115425. doi: <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115425>.
163. Hiu To Ip, Liangdong Liu, Liangzhi Hong, To Ngai, (2022). Synthesis of polystyrene/silica and poly(styrene-co-butyl acrylate)/silica nanocomposite particles by Pickering emulsion polymerization with non-functionalized silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 654, 130104, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130104>.
164. Zhang Y, Sundararajan S (2008) Superhydrophobic engineering surfaces with tunable air-trapping ability. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(3):035024, <https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/3/035024>.
165. Tsai PS, Yang YM, Lee YL (2007) Hierarchically structured superhydrophobic coatings fabricated by successive Langmuir-Blodgett deposition

- of micro-/nano-sized particles and surface silanization. *Nanotechnology*, 18(46):465604, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/46/465604>.
166. Hanemann T, Szabo DV (2010) Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*, 3:3468–3517, doi: 10.3390/ma3063468.
167. Teisala H, Tuominen M, Kuusipalo J (2011) Adhesion mechanism of water droplets on hierarchically rough superhydrophobic rose petal surface. *J. Nanomater*, 2011:818707, <https://doi.org/10.1155/2011/818707>.
168. Миронюк О.В. (2011). Формування щільних тонкошарових структур у системі полімер-алюмосилікат-карбонат: дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.06 «Технологія полімерних та композиційних матеріалів», Київ, 162с.
169. K.P. Sreejith, Ashok Kumar Sharma, Prabir Kanti Basu, Anil Kottantharayil (2022). Etching methods for texturing industrial multi-crystalline silicon wafers: A comprehensive review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 238, 111531, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111531>.
170. Yi Feng, Jianfeng Yao (2022). Tailoring the structure and function of metal organic framework by chemical etching for diverse applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 470, 214699, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214699>.
171. Xiaowei Wu, Yi Tan, Hao Wu, Jiayan Li, Min Cai, Pengting Li (2022). Structural modification of diamond-wire-cut multicrystalline Si by Cu-catalyzed chemical etching for surface structuring, *Thin Solid Films*, 750, 139199, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139199>.
172. Yun Cheng, Xiaobin Zhao, Qiong Zhang, Xueqin Li, Zhong Wei (2022). Constructing imprinted reticular structure in molecularly imprinted hybrid membranes for highly selective separation of acteoside, *Separation and Purification Technology*, 298, 121572, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121572>.
173. Xue Liu, Jia-Lun Gu, Guan-Nan Yang, Yang Shao, Na Chen, Ke-Fu Yao (2022). Theoretical and experimental study of metallic glass die-imprinting for

- manufacturing large-size micro/nano structures, *Journal of Materials Processing Technology*, 307, 117699, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117699>.
174. Li-jing Huang, Shuai-yu Zhao, Gao-ming Zhang, Meng Zhang, Yong-ying Wang, Bao-jia Li (2022). Selective laser ablation preparation of Ag grid transparent electrodes with fractal-combined structures and optimization of fractal grid pitch, *Optics & Laser Technology*, 156, 108597, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108597>.
175. Dae Cheol Choi, Hong Seok Kim (2022). Characterization of the coating structure and stability of core-shell Al nanoparticles generated by using pulsed laser ablation in acetone, *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 4683-4696, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.033>.
176. A. Sikora, M. Faucon, L. Gemini, R. Kling, G. Mincuzzi (2022). LIPSS and DLIP: From hierarchical to mutually interacting, homogeneous, structuring, *Applied Surface Science*, 591, 153230, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153230>.
177. Lewin Rathmann, Tim Radel (2022). On the use of LIPSS in single- and multi-scale laser-structured tool surfaces under lubricated conditions, *Journal of Manufacturing Processes*, 77, 819-830, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.03.049>.
178. M. Martínez-Calderon, A. Rodríguez, A. Dias-Ponte, M.C. Morant-Miñana, M. Gómez-Aranzadi, S.M. Olaizola (2016). Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS, *Applied Surface Science*, 374, 81-89, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.261>.
179. Fatema H. Rajab, Zhu Liu, Lin Li (2019). Long term superhydrophobic and hybrid superhydrophobic/superhydrophilic surfaces produced by laser surface micro/nano surface structuring, *Applied Surface Science*, 466, 808-821, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.099>.
180. Volpe, Annalisa, Caterina Gaudiuso, Leonardo Di Venere, Francesco Licciulli, Francesco Giordano, and Antonio Ancona (2020). Direct Femtosecond

Laser Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces with Anti-icing Properties, *Coatings*, 10, 6: 587, <https://doi.org/10.3390/coatings10060587>.

181. Yuxin Song, Cong Wang, Xinran Dong, Kai Yin, Fan Zhang, Zheng Xie, Dongkai Chu, Ji'an Duan (2018). Controllable superhydrophobic aluminum surfaces with tunable adhesion fabricated by femtosecond laser, *Optics & Laser Technology*, 102, 25-31, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.024>.

182. Придатко, А. В., Миронюк, А. В., & Свидерский, В. А. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(5(77)), 30–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647>.

183. S.A. Kulinich, M. Farzaneh (2004). Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers, *Surface Science*, 573, 3, 379-390, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.008>.

184. F.J. Montes Ruiz-Cabello, M.A. Rodríguez-Valverde, M.A. Cabrerizo-Vílchez (2014). Equilibrium contact angle or the most-stable contact angle? *Advances in Colloid and Interface Science*, 206, 320-327, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.09.003>.

185. Yang, Z., Liu, X. & Tian, Y. (2019). Hybrid Laser Ablation and Chemical Modification for Fast Fabrication of Bio-inspired Super-hydrophobic Surface with Excellent Self-cleaning, Stability and Corrosion Resistance. *J. Bionic. Eng.*, 16, 13–26, <https://doi.org/10.1007/s42235-019-0002-y>.

186. Chen, Jingbing, Yunyun Ma, Huiping Lin, Qingzhu Zheng, Xinxiang Zhang, Wenbin Yang, and Ran Li (2019). Fabrication of Hydrophobic ZnO/PMHS Coatings on Bamboo Surfaces: The Synergistic Effect of ZnO and PMHS on Anti-Mildew Properties, *Coatings*, 9, 1: 15, <https://doi.org/10.3390/coatings9010015>.

187. Narendra Singh, Hiroshi Kakiuchida, Tomoya Sato, Roland Hönes, Makoto Yagihashi, Chihiro Urata, and Atsushi Hozumi (2018). Omniphobic Metal Surfaces with Low Contact Angle Hysteresis and Tilt Angles, *Langmuir*, 34 (38), 11405-11413, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02430>.

188. Myronyuk, O., Baklan, D., & Nudchenko, L. (2020). Evaluation of the surface energy of dispersed aluminium oxide using owens-wendt theory. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(1(52), 25–27. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2020.200756>.
189. Fernando Fondeur & J. L. Koenig (1993) FT-IR Characterization of the Surface of Aluminum as a Result of Chemical Treatment, *The Journal of Adhesion*, 40:2-4, 189-205, DOI: 10.1080/00218469308031284.
190. Mukhurov, N.I., Zhvavyi, S.P., Gasenkova, I.V. et al. (2010). Photoluminescence of f-centers in films of anodic alumina. *J. Appl. Spectrosc.*, 77, 549–555, <https://doi.org/10.1007/s10812-010-9367-8>.
191. Mahendra K. Sharma (1991). Surface Phenomena and Additives in Water-Based Coatings and Printing Technology, *Springer New York*, NY, 1, X, 310, <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2361-5>.
192. Thritima Sritapunya, Boonyarach Kitiyanan, John F. Scamehorn, Brian P. Grady, Sumaeth Chavadej (2012). Wetting of polymer surfaces by aqueous surfactant solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, 30-41, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.025>.
193. J. Zeng (2004). Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, *K.L. Mittal, ed., VSP, Utrecht*, The Netherlands, 3, 177, ISBN 9789067644037.
194. Ebnesajjad and Ebnesajjad (2014). Surface treatment of materials for adhesive bonding, *William Andrew, Amsterdam*, 341, <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12914-5>.
195. Nairn JJ, Forster WA. (2017). Methods for evaluating leaf surface free energy and polarity having accounted for surface roughness. *Pest Manag Sci.*, 73(9):1854-1865, doi: 10.1002/ps.4551.
196. Guoyong Wang, Yanyan Zhu, Yunhui Zhai, Wanxu Wang, Zhiping Du, Jieqiong Qin (2017). Polyglycerol modified polysiloxane surfactants: Their adsorption and aggregation behavior in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, 121-127, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.023>.