

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

Баклан Денис Віталійович

УДК: 667.6; 544.722.132; 544.7; 544.72.023.26

ДИСЕРТАЦІЯ

**Одержання мікро- та нанотекстурованих водовідштовхуючих органо-
мінеральних поверхонь**

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

_____ Баклан Д.В.

Науковий керівник Миронюк Олексій Володимирович, доцент, кандидат
технічних наук, в.о. зав. кафедри ХТКМ

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Баклан Д. В. Одержання мікро- та нанотекстурованих водовідштовхуючих органо-мінеральних поверхонь. - Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Хіміко-технологічний факультет, Київ, 2023.

Дисертація присвячена встановлення закономірностей одержання текстурованих поверхонь з високим водовідштовхуючими властивостями, порівнянню та оцінці ефективності поверхонь отриманих екстрактивним методом, що полягає у абляції фемтосекундним лазером, та адитивним методом, що полягає у пневматичному напиленню для отримання органо-мінерального покриття, у якому текстура формується частинками наповнювачів.

У першому розділі було проведено аналіз існуючих методів створення водовідштовхуючих поверхонь. Розглянуто підходи до формування текстури на поверхнях, що включає створення мікро- та наноструктури, методи обробки отриманих текстур для збільшення водовідштовхуючих властивостей, шляхом модифікації речовинами, які знижують поверхневий натяг поверхні. Було проаналізовано теоретичні моделі для прогнозування властивостей, а саме куту змочування водою від геометричних особливостей структур на поверхні. Відповідно до проведеного аналізу, показано, що використання ієрархічних текстур, що полягають у поєднанні мікро- та нанорозмірних структур, є більш ефективним і дозволяє досягти супергідрофобного стану. Було проаналізовано проблеми, які виникають в експлуатаційних умовах: низька механічна стійкість, нестійкість стану Кассі, втрата водовідштовхуючих властивостей при тривалій дії УФ випромінення. Показано, що для більшого розповсюдження таких поверхонь існує проблема

масштабованості, що обмежує застосування на субстратах великої площі. Проаналізовано методи випробування водовідштовхуючих поверхонь.

У другому розділі було обґрунтовано вибір екстрактивного методу текстуровання поверхонь металів, суть якого базується на абляції за допомогою фемтосекундного лазера, що дозволяє формувати мікро- та нанотекстуру з використанням методики LIPSS та зменшити розміри напливів від розплавлення металу. Обґрунтовано вибір адитивної технології для створення текстурованих поверхонь, які мають водовідштовхуючі властивості, що полягає у формуванні тонкого шару полімерного покриття і складається з плівкоутворювача та неорганічних частинок, які формують мікро- та нанотекстуру на поверхні. Нанесення покриття адитивним методом відбувається з використанням технології звичної для лакофарбових матеріалів, що вирішує проблему масштабованості та сприяє зниженню собівартості. Було здійснено вибір неорганічних наповнювачів для створення мікротекстури, якими є поширені та доступні матеріали з необхідною формою частинок та гранулометричним розподілом, а для створення нанорівня використовується пірогенний діоксид кремнію. Здійснено вибір модифікаторів для зниження поверхневої енергії отриманих текстур, для обох методів одержання обґрунтовано використання аліфатичних, кремнійорганічних та фторкремнійорганічних сполук, але для модифікації кальциту використовується стеаринова кислота. Проведено вибір інструментальних методів. Для дослідження топографії вибрано метод скануючої електронної мікроскопії, а для дослідження хімічного складу отриманих поверхонь та наповнювачів вибрано метод ІЧ спектроскопії. Для визначення параметрів змочуваності було модифіковано існуючі методики для збільшення точності. Вибрано методи оцінки стійкості під впливом факторів зовнішнього середовища – абразивної дії, води, УФ випромінення та їх комбінації.

У третьому розділі було показано, що за допомогою фемтосекундної лазерної абляції можна отримувати мікротекстури, нанотекстури. у вигляді

фракталоподібних структур, та ієрархічні текстури на анодованому та неанодованому алюмінії марки 6061 з високою точністю. Показано, що на поверхні текстурованого алюмінію без додаткової обробки в атмосферичних умовах утворюється гідрофобний шар – самогідрофобізація, що у результаті дає кути змочування водою до 160° , при цьому стан Кассі є стабільним при значеннях поверхневого натягу рідини вище 55-57 мН/м. Встановлено, що використання алкоксисиланів та фторованих алкоксисиланів є ефективними засобами для модифікації поверхні алюмінію. У результаті отримано кут змочування водою 164° для нанотекстури та 160° для мікротекстури у випадку використання фторсилану, а при використанні алкоксисилану 152° та 144° для нанотекстури та мікротекстури відповідно. Показано, що модифікація поверхні дозволяє збільшити стабільність стану Кассі для рідин з поверхневим натягом вище 44 мН/м. Було показано, що метод Зісмана є зручним інструментом для характеристики стійкості до рідин з різним поверхневим натягом. Загальний вигляд кривої на графіку Зісмана на S-подібну з точками перегину: точку початку і кінцю переходу зі стану Кассі до стану Венцеля, що визначає стійкість отриманої поверхні до змочування рідинами зі зниженим поверхневим натягом. Встановлено, що положення точки початку переходу у стан Венцеля залежить від модифікатора. Рівняння Кассі є придатним для прогнозування кута змочування для впорядкованих текстур, але прогнозування стабільності стану Кассі не є точним і дає занижені значення для нанотекстур, що обумовлено високою розвиненістю поверхні і неможливістю врахування геометричних особливостей.

У четвертому розділі було показано, що для отримання водовідштовхуючих покриттів можна використовувати адитивний метод, який включає у себе звичайні для лакофарбової промисловості технології створення композиції, що полягає у нанесенні покриття пневматичним способом та подальше видалення розчинника для формування структурованого шару. Показано, що для створення текстури можуть використовуватися мікрочастинки карбонату кальцію, які попередньо було

модифіковано стеариноюю кислотою, та наночастинок пірогенного кремнезему, які попередньо було оброблено диметилдихлорсиланом. Як плівкоутворювач було використано ацетат-бутират целюлози та стиролбутилметакрилатний полімер. Показано, що використання обробленого стеариноюю кислотою карбонату кальцію дозволяє отримати водовідштовхуючі властивості, що характеризуються кутами змочування $125-130^\circ$ при цьому критична концентрація спостерігається при мінімум 75 мас. % наповнювача. Для наночастинок кремнезему це значення знаходиться у проміжку 8-20 мас. %. Показано, що використання полімерів, які утворюють кристалоподібну структуру на поверхні, не впливає на показники куту змочування водою, а у окремих випадках знижують це значення. Було встановлено, що використання наночастинок для формування текстури поверхонь адитивним методом дозволяє досягти високих водовідштовхуючих властивостей, які характеризується значеннями кута змочування водою в межах $130-145^\circ$. Було показано, що ієрархічні поверхні в яких використовується декілька фракцій наповнювача, дають кращі водовідштовхуючі властивості, при яких кут змочування водою досягає 150° . При цьому критична концентрація наповнювачів складає 87 мас. %. Також встановлено, що поєднання екстрактивного методу для створення мікротекстури та адитивного методу для створення нанотекстури у випадку обробки анодованого алюмінію, дозволяє покращити водовідштовхуючі властивості, при яких кут змочування збільшується на $7-12^\circ$. Стабільність стану Кассі при цьому для текстури у вигляді стовпчиків не покращується, але для текстури у вигляді отворів нанесення шару наночастинок дозволяє збільшити стабільність.

У п'ятому розділі було встановлено, що руйнування компонентів покриття під дією УФ випромінювання відбувається з різною швидкістю. Першим зазнає впливу полімер, що призводить до утворення полярних груп на поверхні, а при подальшій дії УФ випромінювання відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні частинок наповнювача.

Матеріали оброблені силоксановими модифікаторами є більш стійкими до УФ випромінювання ніж оброблені органічними кислотами. Встановлено, що дія води полягає у відриві частинок, що утворюють текстуру, що призводить до втрати гідрофобності за рахунок збільшення концентрації полімеру. При комбінованій дії УФ випромінювання та потоку води покриття, що мають текстуру з мікрочастинок мають більшу стійкість ніж покриття на основі наночастинок. У роботі було запропоновано послідовність руйнування мікрота нанотекстурованих водовідштовхуючих органо-мінеральних поверхонь, яка полягає у поєднанні швидкості відриву дисперсних частинок, через деструкцію модифікатора на поверхні, дії потоку води та деструкції полімеру. Показано, що для абразивної стійкості ієрархічних текстур утворених нано- та двома фракціями мікронаповнювачів, крупна фракція мікронаповнювача має вирішальну роль. При цьому оптимальні показники механічної стійкості забезпечується у поєднанні з дрібнодисперсним наповнювачем при співвідношенні, яке забезпечує щільну упаковку частинок, що дозволяє збільшити зносостійкість до 20 % у порівнянні з покриттями, які мають тільки одну фракцію наповнювача. Встановлено послідовність руйнування ієрархічних покриттів, де спершу відбувається абляція нанорозмірного наповнювача, що збільшує кут скочування води до 50 градусів, а далі утворюються та збільшуються тріщини на поверхні, що призводить до відшарування композиції.

У роботі вперше встановлено, що текстури створені за допомогою абляції фемтосекундним лазером на анодованому алюмінії марки 6063 мають рівну поверхню без нанорівня, але на неанодованому алюмінії текстура отримується з ієрархічною структурою, що дозволяє збільшити кут змочування. Було вперше описана послідовність руйнування при комплексній дії УФ випромінювання та потоку води для текстурованих нано- та мікрочастинами наповнювачів поверхонь у полімерних композиціях, де першим зазнає впливу полімер, що призводить до утворення полярних груп на поверхні, далі відбувається руйнування органічного модифікатора на

поверхні частинок наповнювача, а потік води спричиняє відрив частинок, що призводить до втрати гідрофобності за рахунок збільшення концентрації полімеру. Вперше продемонстровано можливість поєднання екстрактивного методу для створення мікротекстури з адитивним методом для створення нанотекстури та оцінено отримані водовідштовхуючі властивості та стабільність гідрофобного стану. Вперше показано послідовність руйнування ієрархічних покриттів у яких використовується нанонаповнювач та дві фракції мікронаповнювача в умовах абразивного зносу потоком частинок кварцу, де спершу відбувається абляція нанорозмірного наповнювача, що збільшує кут скочування води, а далі утворюються та збільшуються тріщини на поверхні, що призводить до відшарування композиції.

У роботі запропоновано способи одержання водовідштовхуючих поверхонь екстрактивним методом на поверхні анодованого та неанодованого алюмінію. Продemonстровано та випробувано методи отримання гідрофобних органо-мінеральних поверхонь, що мають мікро- та нанотекстуру. Сформульовані під час виконання роботи наукові положення та експериментальні підходи було впроваджено у курс «Експлуатаційна надійність композиційних матеріалів», освітньо-професійної програми другого (магістерського) рівня вищої освіти «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі ХТКМ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Подано заявку на патент України на корисну модель № u202301147.

Ключові слова: наночастинки, кремнезем, карбонат кальцію, мікрочастинки, гідрофобність, текстура, органо-мінеральні покриття, силани, змочування, фемтосекундний лазер, УФ стійкість, деградація, композит, модифікація структури, стабілізація

Список публікацій здобувача:

Статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Vasilyev, G. S., Rodin, A. M., Vanagas, E. (2022). Wetting patterns of liquid-repellent femtosecond laser textured aluminum surfaces. *Coatings*, 12(12), 1852. <https://doi.org/10.3390/coatings12121852>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2079-6412). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2352-4928). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

3. 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*, 12(3), 523–531. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01697-8>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2190-5517). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2021). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

4. 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>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (ISSN 1729-3774, E-ISSN 1729-4061). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2017). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, редагування статті.*

Статті у наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. Baklan, D. (2023). Determination of the resistance of water-repellent properties to ultraviolet radiation on self-hydrophobized surface textures of AISI 304 steel. Technology Audit and Production Reserves, 2(3(70), 6–9.
<https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.277986>

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Glukhovsky, V. (2022). Aspects of wetting of hydrophobized surfaces textured by a femtosecond laser. Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences, 313(5), 52–55.
<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-313-5-52-55>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

3. Myronyuk, O., Baklan, D. (2022). Aging analysis of textured water-repellent coatings under ultraviolet radiation and water. Technology Audit and Production Reserves, 4(3(66), 12–15. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.263528>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

4. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В., Новосельцев, А.В. (2021). Оцінка поверхневої енергії твердих тіл з використанням двокомпонентних сумішей пробних рідин. Вісник Хмельницького національного університету, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

5. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В. (2021). Визначення поверхневої енергії стохастичних супергідрофобних структур на основі карбонату кальцію. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, (4), 204–209. <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/31>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

6. 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>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

Тези доповідей:

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M., Yong Z., (2023). The combined effects of UV radiation and water flow on the deterioration of water-repellent coatings with textures. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.).

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Bilousova, A. (2023). The effect of pyrogenic SiO₂ nanoparticles on the photodegradation of polymer coatings when exposed to UV irradiation. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.).

3. Rodin, A. M., Myronyuk, O., Baklan, D., Vanagas, E. (2022). Wetting of femtosecond laser textured hydrophobized aluminum surfaces. Optica Advanced Photonics Congress 2022. <https://doi.org/10.1364/assl.2022.jm4a.20>

4. Myronyuk O., Rodin A., Vanagas E., Baklan D., Raks V. (2022). UV degradation of water repellency on nanostructured aluminum and steel surfaces. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2022.

5. Rodin, A. M., Myronyuk, O., Baklan, D., Vasyliiev, G., Vanagas, E. (2022). In Water-repellent Coatings Based on Anodized Aluminum under Femtosecond Laser Ablation (pp. 18–20). 5th International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL' 2022). Tenerife; International Frequency Sensor Association (IFSA) Publishing, S. L.

6. O. Myronyuk, D. Baklan Water repellent surfaces stability Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities Lviv Polytechnic National University Lviv, 2022 P.275

7. UV stability of superhydrophobic surfaces. Baklan D., Myronyuk O., Wang W., Yevpak V., Raks V. International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2021 25-27 August 2021, Lviv, Ukraine

8. Myronyuk, O., Baklan, D., Sivolapov, P. (2021). In Superhydrophobic coatings with hierarchical structures on the base of particulate materials. 4th EastWest Chemistry Conference. Kyiv, Ukraine. October 7-9, 2021

9. Myronyuk O.V., Raks V.A., Baklan D.V., Sivolapov P.V., Konoplytska O.P. (2020). Formation of critical concentration values in nanosized silica – polymer thin coatings. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 263. Springer, Cham. Lviv, Ukraine.

10. Raks V.A., Myronyuk O.V., Baklan D.V., Lysenko O.M., Sivolapov P.V. (2020). Owens-Wends characterization of superhydrophobic shift. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 263. Springer, Cham. Lviv, Ukraine.

11. Страшенко В.К. Миронюк О.В., Баклан Д.В. (2020). Дослідження зміни кута змочування полістиролу в умовах штучного старіння. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020. Київ, Україна.

SUMMARY

Baklan D. V. Obtaining micro- and nanotextured water-repellent organo-mineral surfaces. - Qualification work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 Chemical Technology and Engineering. - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Faculty of Chemical Technology, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the establishment of regularities of obtaining hydrophobic surfaces with high water-repellent properties, comparison and evaluation of the effectiveness of surfaces obtained by the extractive method, which consists in ablation with a femtosecond laser, and the additive method, which consists in pneumatic spraying to obtain an organic-mineral coating in which the texture is formed by filler particles.

The first section analyzes the existing methods for creating water-repellent surfaces. Approaches to the formation of texture on surfaces, including the creation of micro- and nanostructures, methods of processing the resulting textures to increase water-repellent properties by modifying them with substances that reduce surface tension. Theoretical models were analyzed to predict the properties, namely the angle of water wetting from the geometric features of the structures on the surface. According to the analysis, it is shown that the use of hierarchical textures, consisting of a combination of micro- and nanoscale structures, is more effective and allows to achieve a superhydrophobic state. The problems that arise in operational conditions were analyzed: low mechanical stability, instability of the Cassie state, loss of water-repellent properties under prolonged exposure to UV radiation. It is shown that for the wider distribution of such surfaces there is a scalability problem that limits their use on large-area substrates. The methods of testing water-repellent surfaces are analyzed.

In the second section, the choice of an extractive method for texturing metal surfaces was substantiated, the essence of which is based on ablation using a

femtosecond laser, which allows the formation of micro- and nanotexture using the LIPSS technique and reducing the size of the deposits from metal melting. The choice of an additive technology for creating textured surfaces with water-repellent properties is substantiated, which consists in the formation of a thin layer of a polymer coating consisting of a film-forming agent and inorganic particles that form micro- and nanotexture on the surface. The coating is applied by the additive method using the technology common to paints and varnishes, which solves the problem of scalability and helps to reduce the cost. Inorganic fillers were selected to create the microtexture, which are common and available materials with the required particle shape and particle size distribution, and pyrogenic silica is used to create the nanolayer. The choice of modifiers to reduce the surface energy of the obtained textures was made; for both methods of preparation, the use of aliphatic, organosilicon and fluorosilicon compounds was justified, but stearic acid was used to modify calcite. The choice of instrumental methods was made. The scanning electron microscopy method was chosen to study the topography, and the infrared spectroscopy method was chosen to study the chemical composition of the obtained surfaces and fillers. To determine the wettability parameters, existing methods were modified to increase accuracy. Methods for assessing stability under the influence of environmental factors - abrasive action, water, UV radiation and their combination - were selected.

In the third section, it was shown that femtosecond laser ablation can produce microtextures, nanotextures in the form of fractal-like structures, and hierarchical textures on anodized and unanodized aluminum of 6061 grade with high accuracy. It is shown that a hydrophobic layer, self-hydrophobization, is formed on the surface of textured aluminum without additional treatment under atmospheric conditions, which results in water wetting angles up to 160° , while the Cassie state is stable at values of the surface tension of the liquid above 55-57 mN/m. It has been established that the use of alkoxysilanes and fluorinated alkoxysilanes are effective means for modifying the aluminum surface. As a result, a water-wetting angle of 164° for the nanotexture and 160° for the microtexture

was obtained when using fluorosilane, and 152° and 144° for the nanotexture and microtexture, respectively, when using alkoxysilane. It has been shown that surface modification can increase the stability of the Cassie state for liquids with surface tension above 44 mN/m. It was shown that the Zisman method is a convenient tool for characterizing resistance to liquids with different surface tensions. The general view of the curve on the Zisman graph is S-shaped with inflection points: the point of beginning and end of the transition from the Cassie state to the Wenzel state, which determines the resistance of the resulting surface to wetting with liquids with reduced surface tension. It is established that the position of the point of beginning of the transition to the Wenzel state depends on the modifier. The Cassie equation is suitable for predicting the wetting angle for ordered textures, but the prediction of the stability of the Cassie state is not accurate and gives underestimated values for nanotexts, due to the high surface development and the impossibility of taking into account geometric features.

In the fourth section, it was shown that an additive method can be used to produce water-repellent coatings, which includes the usual technologies for creating a composition for the paint and varnish industry, consisting of applying the coating by pneumatic means and subsequent removal of the solvent to form a structured layer. It has been shown that calcium carbonate microparticles, which were previously modified with stearic acid, and pyrogenic silica nanoparticles, which were previously treated with dimethyldichlorosilane, can be used to create the texture. Cellulose acetate-butyrate and styrene-butyl methacrylate polymer were used as film forming agents. It is shown that the use of calcium carbonate treated with stearic acid allows obtaining water-repellent properties characterized by wetting angles of $125\text{--}130^\circ$, with a critical concentration observed at a minimum of 75 wt. % of the filler. For silica nanoparticles, this value is in the range of 8-20 wt. %. It has been shown that the use of polymers that form a crystal-like structure on the surface does not affect the water wetting angle, and in some cases reduces this value. It was found that the use of nanoparticles to form the surface texture by the additive method allows achieving high water-repellent

properties, characterized by the values of the water wetting angle in the range of 130-145°. It has been shown that hierarchical surfaces using several filler fractions provide better water-repellent properties, with a water-repellency angle of 150°. In this case, the critical concentration of fillers is 87 wt. %. It was also found that the combination of the extractive method for creating microtexture and the additive method for creating nanotexture in the case of anodized aluminum processing allows for improved water repellency, at which the wetting angle increases by 7-12°. The stability of the Cassie state is not improved for the columnar texture, but for the hole texture, the application of a layer of nanoparticles increases the stability.

In the fifth section, it was found that the destruction of coating components under the influence of UV radiation occurs at different rates. The first to be affected is the polymer, which leads to the formation of polar groups on the surface, and with further exposure to UV radiation, the organic modifier is destroyed on the surface of the filler particles. Materials treated with siloxane modifiers are more resistant to UV radiation than those treated with organic acids. It has been established that the effect of water is to detach the particles that form the texture, which leads to a loss of hydrophobicity due to an increase in the polymer concentration. Under the combined action of UV radiation and water flow, coatings with a texture of microparticles have greater resistance than coatings based on nanoparticles. In this work, a sequence of destruction of micro- and nanotextured water-repellent organo-mineral surfaces was proposed, which consists in combining the detachment rate of dispersed particles, due to the destruction of the modifier on the surface, the action of water flow and polymer destruction. It has been shown that the coarse fraction of the microfiller plays a decisive role for the abrasive resistance of hierarchical textures formed by nano- and two fractions of microfillers. At the same time, the optimal mechanical resistance is provided in combination with a fine filler at a ratio that ensures dense packing of particles, which allows increasing wear resistance by up to 20 % compared to coatings with only one filler fraction. The sequence of destruction of

hierarchical coatings has been established, where first, the nanoscale filler is ablated, which increases the water rolling angle to 50 degrees, and then cracks form and grow on the surface, leading to delamination of the composition.

The work first established that the textures created by femtosecond laser ablation on anodized aluminum of 6063 grade have a flat surface without a nanolayer, but on unanodized aluminum the texture is obtained with a hierarchical structure that allows increasing the wetting angle. The sequence of destruction under the complex action of UV radiation and water flow for surfaces textured with nano- and microparticles of fillers in polymer compositions was first described, where the polymer is the first to be affected, which leads to the formation of polar groups on the surface, followed by the destruction of the organic modifier on the surface of the filler particles, and the water flow causes the particles to detach, which leads to a loss of hydrophobicity due to an increase in the polymer concentration. For the first time, the possibility of combining the extractive method for creating a microtexture with the additive method for creating a nanotexture was demonstrated and the resulting water-repellent properties and stability of the hydrophobic state were evaluated. For the first time, the sequence of destruction of hierarchical coatings using a nanofiller and two fractions of microfiller under conditions of abrasive wear by a stream of quartz particles is shown, where first, the nanosized filler is ablated, which increases the angle of water rolling, and then cracks are formed and enlarged on the surface, which leads to delamination of the composition.

The paper proposes methods for obtaining water-repellent surfaces by the extractive method on the surface of anodized and unanodized aluminum. Methods for obtaining hydrophobic organo-mineral surfaces with micro- and nanotexture were demonstrated and tested. The scientific positions and experimental approaches formulated during the work were implemented in the course "Operational reliability of composite materials", educational and professional program of the second (master's) level of higher education "Chemical technologies of inorganic binders, ceramics, glass and polymeric and composite materials" at

the Department of Chemical Technology of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, specialty 161 "Chemical Technology and Engineering". An application for a patent of Ukraine for utility model No. u202301147 was filed.

Keywords: nanoparticles, silica, calcium carbonate, microparticles, hydrophobicity, texture, organo-mineral coatings, silanes, wetting, femtosecond laser, UV resistance, degradation, composite, structure modification, stabilization

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень символів, одиниць, скорочень та термінів.....	20
Вступ.....	21
Розділ 1. Огляд літератури	27
1.1. Опис властивостей водовідштовхуючих поверхонь	30
1.2. Методи одержання водовідштовхуючих покриттів	32
1.2.1. Електрохімічний метод	34
1.2.2. Метод напилення	35
1.2.3. Лазерна абляція	37
1.2.4. Покриття зануренням	40
1.2.5. Метод електроспінінгу	40
1.2.6. Хімічне та фізичне травлення.....	41
1.2.7. Золь гель синтез	43
1.2.8. Анодування.....	44
1.2.9. Порівняння методів	45
1.3. Експлуатаційні властивості супергідрофобних поверхонь	47
1.4. Формулювання мети та задач роботи	51
Розділ 2. Матеріали і методи.....	53
2.1. Обґрунтування вибору технології виготовлення.....	53
2.1.1. Екстрактивний метод отримання супергідрофобних поверхонь.....	53
2.1.2. Адитивний метод отримання супергідрофобних поверхонь	56
2.2. Матеріали для одержання композиції супергідрофобного покриття....	57
2.3. Методика нанесення покриттів	62
2.4. Методи дослідження властивостей отриманих поверхонь.....	63
2.4.1. Інструментальні методи дослідження	63
2.4.2. Методи оцінки змочування.....	65
2.4.3. Визначення експлуатаційних властивостей водовідштовхувальних поверхонь.....	70
2.5. Статистична обробка результатів експериментів.....	71

2.6. Висновки до розділу 2	74
Розділ 3. Створення текстурованих поверхонь за допомогою фемтосекундного лазера.....	77
3.1. Аналіз лазерного текстуровування анодованого алюмінію	77
3.2. Порівняння нанотекстури та мікроструктури на поверхні неанодованого алюмінію.....	88
3.3. Створення ієрархічних текстур на поверхні неанодованого алюмінію	100
3.4. Висновки до розділу 3	106
Розділ 4. Створення ієрархічних поверхонь за допомогою дисперсних частинок аддитивним методом	109
4.1. Порівняння водовідштовхуючих властивостей покриттів на основі композицій кальциту та кремнезему.....	109
4.2. Створення ієрархічних покриттів з поєднанням двох мікророзмірних фракцій створених адитивним методом	117
4.3. Додання нанорозмірного шару на поверхні створені екстрактивним способом.....	121
4.4. Висновки до розділу 4	128
Розділ 5. Стійкість адитивних покриттів	132
5.1. Стійкість до впливу уф середовища та води текстур отриманих адитивним методом.....	132
5.2. Механічна стійкість ієрархічних водовідштовхувальних покриттів...	146
5.3. Висновки до розділу 5	153
Висновки	156
Список використаних джерел	158

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ**

LIPSS – Лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури.

FOTS – 1H,1H,2H,2H-Перфторооктилтриетоксисилан.

OctES – Октилтриетоксисилан.

1107 – Поліметилгідрогенсилоксан.

AK – Стиролакрилатний полімер.

ABЦ – Ацетат-бутирату целюлози.

R972 – Нанорозмірний пірогенний кремнезем Aerosil R972.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Робота відноситься до дослідження закономірностей мікро- та нанотекстурованих поверхонь з водовідштовхуючими властивостями. Актуальність роботи зумовлена необхідністю вирішення проблеми високої собівартості та недостатньої вивченості стабільності водовідштовхуючих поверхонь, що мають стохастичні та упорядковані текстури. На даний момент, уявлення про процеси руйнування текстурованих поверхонь під дією факторів зовнішнього середовища є недостатньо повними. Хоч існуючі теоретичні моделі для прогнозування властивостей гідрофобних поверхонь і можуть достатньо точно передбачити характеристики для геометрично правильних текстур, але для стохастичних структур, які присутні на нанорівні для текстур отриманих фемтосекундною лазерною абляцією, ці моделі не дають точних результатів. Присутня необхідність для прогнозування стабільності стану змочування для текстурованих поверхонь, які було додатково модифіковано. Також існує необхідність збагачення розуміння процесів руйнування під дією факторів зовнішнього середовища, таких як УФ випромінювання та абразивний вплив, що обумовлює стабільність гідрофобних властивостей при експлуатації. Проблеми високої вартості, складного масштабування, необхідність специфічного обладнання, також низька стійкість до дії УФ випромінювання та рідин з низьким поверхневим натягом є перешкодами для широкого практичного використання водовідштовхуючих поверхонь.

Перспективним напрямком для застосування поверхонь з мікро- нанотекстурою, що модифіковано для зниження поверхневої енергії, є водовідштовхуючі покриття. Це дозволяє розширити практичне застосування таких поверхонь завдяки появі здатності до самоочищення, антиожедним властивостям та корозійній стійкості.

Таким чином, розробка встановлення закономірностей отримання водовідштовхуючих поверхонь з мікро- та нанотекстурою є актуальним науково-технічним завданням, вирішення якого дозволить розробити хімічні технології для отримання таких поверхонь, що будуть більш ефективними, дешевшими та мати більшу стійкість до дії зовнішнього середовища.

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

Дисертаційну роботу було виконано на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках спільного українсько-литовської НДР за темою «Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі» (№ держ. реєстрації 0122U002645).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є встановлення закономірностей одержання текстурованих поверхонь з високим водовідштовхуючими властивостями, порівняння та оцінка ефективності отриманих поверхонь методами пневматичного напилення та лазерної абляції.

Основними задачами досягнення мети є:

1. Проведення аналізу існуючих методів отримання водовідштовхуючих поверхонь та визначення їх обмежень. Здійснення вибору технологій формування гідрофобних поверхонь для подальшого дослідження та удосконалення;
2. Встановлення особливостей одержання та модифікації поверхні дисперсних частинок, які використовуються для формування мікро- та нанотекстури у ієрархічних поверхнях;
3. Дослідити закономірності формування водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі одержаних високодисперсних мікро- та наночастинок і полімерної матриці;
4. Встановлення особливостей одержання та модифікації поверхні сформованої методом лазерної абляції;

5. Провести оцінку експлуатаційних властивостей отриманих поверхонь з водовідштовхуючими властивостями, що мають ієрархічну структуру, під дією факторів оточуючого середовища.

Об'єкт дослідження – мікро- та нанотекстуровані поверхні з водовідштовхуючими властивостями, що сформовано екстрактивним або адитивним методами;

Предмет дослідження – фізико-хімічні особливості формування ієрархічних водовідштовхуючих поверхонь з гідрофобними властивостями, характеристики цих поверхонь, здатність до збереження властивостей після дії агресивних факторів.

Методи дослідження

Дослідження текстурованих поверхонь було виконано методами скануючої електронної мікроскопії (РЭМ 106И, Selmi; MIRA3, Tescan) та оптичної мікроскопії, змочування поверхонь було характеризовано методом сидячої краплі, для визначення куту змочування було використано оптичного мікроскоп з цифровою камерою (H5D, Delta Optical). Визначення хімічних перетворень полімеру при дії УФ випромінювання, аналіз взаємодії модифікаторів та наповнювачів було виконано з допомогою інфрачервоної спектроскопії (Nicolet Nexus 4700 для отримання ІЧ-спектрів на відбиття, Specord IR-75 для отримання ІЧ-спектрів на пропускання), елементний склад поверхні було визначено методом енергодисперсійної спектроскопії (INCA X-ACT, Oxford Instruments). Оцінка поверхневої енергії та стійкості до рідин з різним поверхневим натягом виконано з використанням методу Зісмана. Оцінка стійкості отриманих поверхонь була проведена методами статичної дії води, методом прискореного старіння в УФ камері та комбінованим методом з УФ випромінюванням та потоком води.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

1. Вперше встановлено, що текстури створені за допомогою абляції фемтосекундним лазером на анодованому алюмінії марки 6063 мають рівну

поверхню без нанорівня, але на неанодованому алюмінії текстура отримується з ієрархічною структурою, що дозволяє збільшити кут змочування.

2. Вперше описана послідовність руйнування при комплексній дії УФ випромінювання та потоку води для текстурованих нано- та мікрочастинками наповнювачів поверхонь у полімерних композиціях, де першим зазнає впливу полімер, що призводить до утворення полярних груп на поверхні, далі відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні частинок наповнювача, а потік води спричиняє відрив частинок, що призводить до втрати гідрофобності за рахунок збільшення концентрації полімеру.

3. Вперше продемонстровано можливість поєднання екстрактивного методу для створення мікротекстури з адитивним методом для створення нанотекстури та оцінено отримані водовідштовхуючі властивості та стабільність гідрофобного стану.

4. Вперше показано послідовність руйнування ієрархічних покриттів у яких використовується нанонаповнювач та дві фракції мікронаповнювача в умовах абразивного зносу потоком частинок кварцу, де спершу відбувається абляція нанорозмірного наповнювача, що збільшує кут скочування води, а далі утворюються та збільшуються тріщини на поверхні, що призводить до відшарування композиції.

Практичне значення отриманих результатів

У роботі запропоновано способи одержання водовідштовхуючих поверхонь екстрактивним методом на поверхні анодованого та неанодованого алюмінію. Продemonстровано та випробувано методи отримання гідрофобних органо-мінеральних поверхонь, що мають мікро- та нанотекстуру. Сформульовані під час виконання роботи наукові положення та експериментальні підходи було впроваджено у курс «Експлуатаційна надійність композиційних матеріалів», освітньо-професійної програми другого (магістерського) рівня вищої освіти «Хімічні технології

неорганічних в'яжучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі ХТКМ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Подано заявку на патент України на корисну модель № u202301147. Результати роботи можуть бути корисними для науковців, що працюють у галузі фізичної хімії, інженерами-технологами з виробництва лакофарбових матеріалів, викладачами, студентами та аспірантами вищих навчальних закладів, що здійснюють підготовку фахівців в галузі технології переробки полімерів, наноматеріалів, нанотекстурованих поверхонь, створення функціональних покриттів, органічного матеріалознавства тощо.

Особистий внесок здобувача

Дисертаційна робота була виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів, Хіміко-технологічного факультету, Київського Політехнічного Інституту імені Ігоря Сікорського. Дисертаційна робота включає результати самостійних досліджень та дослідження, що виконано у співавторстві з науковим керівником Миронюком О. В. та науковцями Ракс В. А., Родіним А. М., Васильєвим Г. В., Ванагасом Е. та ін.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу літературних джерел за темою дисертаційної роботи, виконанні експериментальних досліджень, проведенні аналізу отриманих даних, проведенні обробки, узагальненні, інтерпретації отриманих експериментальних даних та підготовці матеріалів до публікації. Постановка мети та задач виконання дисертаційної роботи, вибір матеріалів та методів дослідження та узагальнення експериментальних даних проведено разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації

Результати досліджень наукової роботи представлялись та обговорювались на 9 науково-технічних конференціях, у тому числі: «Композиційні матеріали» XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.); Optica Advanced Photonics Congress 2022;

Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2022; 5th International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL' 2022). Tenerife; International Frequency Sensor Association (IFSA); Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities Lviv Polytechnic National University Lviv, 2022; International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2021 25-27 August 2021; 4th EastWest Chemistry Conference. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020.

Публікації. Результати роботи висвітлено у 20 наукових публікаціях, з них: 3 (три) статті опубліковані у виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus (Q2); 1 (одна) стаття опублікована у виданні, яке індексується наукометричною базою Scopus (Q3); 6 (шість) публікацій у фахових виданнях України категорії «Б»; 10 (десять) тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 180 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 134 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 16 таблицями та 52 рисунками. Список використаних джерел містить 198 найменування.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

В основу супергідрофобних матеріалів покладено ефект лотоса, що проявляється у наявності кута змочування більше 150° і кута скочування, що становить не більше 10° , і дозволяє поверхні мати здатність до водовідштовхування за рахунок того, що краплі води, які потрапляють на поверхню не змочують її та стікають [1-3]. Цей ефект проявляється завдяки двом факторам: наявності неполярного шару з низькою поверхневою енергією та особливої структури на поверхні [4].

Гідрофобні тверді поверхні досліджуються протягом останніх років у зв'язку зі збільшенням потреб у водонепроникних тканинах, покриттів, що здатні до самоочищення, неадгезійних покриттів, покриттів для зовнішніх антен, біосенсорів та антиожеледних покриттів [5]. Такі поверхні привернули до себе увагу після відкриття ефекту лотоса в 1997 році [6]. Наслідуючи приклади з природи такі як лист лотоса, рисовий лист, крильця метелика і пелюстки червоної троянди, гідрофобні поверхні стають перспективними для застосування в галузі збору води, розділення нафти і води, боротьби з обростанням. За даними Elsevier починаючи з 2002 року кількість публікації, що мають ключове слово “Superhydrophobic” постійно зростає (Рис. 1.1).

Зростаюча кількість публікацій показує збільшення можливостей для застосування супергідрофобних покриттів. Основні властивості таких покриттів є здатність до самовідновлення, антикорозійний захист, антибіоадгезія та здатність до сепарування води від неполярних рідин [7]. Іншими властивостями є зменшення руйнівного впливу середовища за рахунок водовідштовхування, що не дозволяє потрапити воді у мікротріщини на поверхні. Крім того, їх можна використовувати як фільтри для очищення палив і масел від домішок води.

Супергідрофобні покриття можуть застосовуватися як антикорозійні за рахунок придання водовідштовхуючих властивостей поверхні металу. Популярними методами захисту є застосування інгібіторів корозії, катодний

захист, гальванізація тощо. Останнім часом приділяється увага модифікації поверхні металів як засіб ефективного запобігання корозії металів [8].

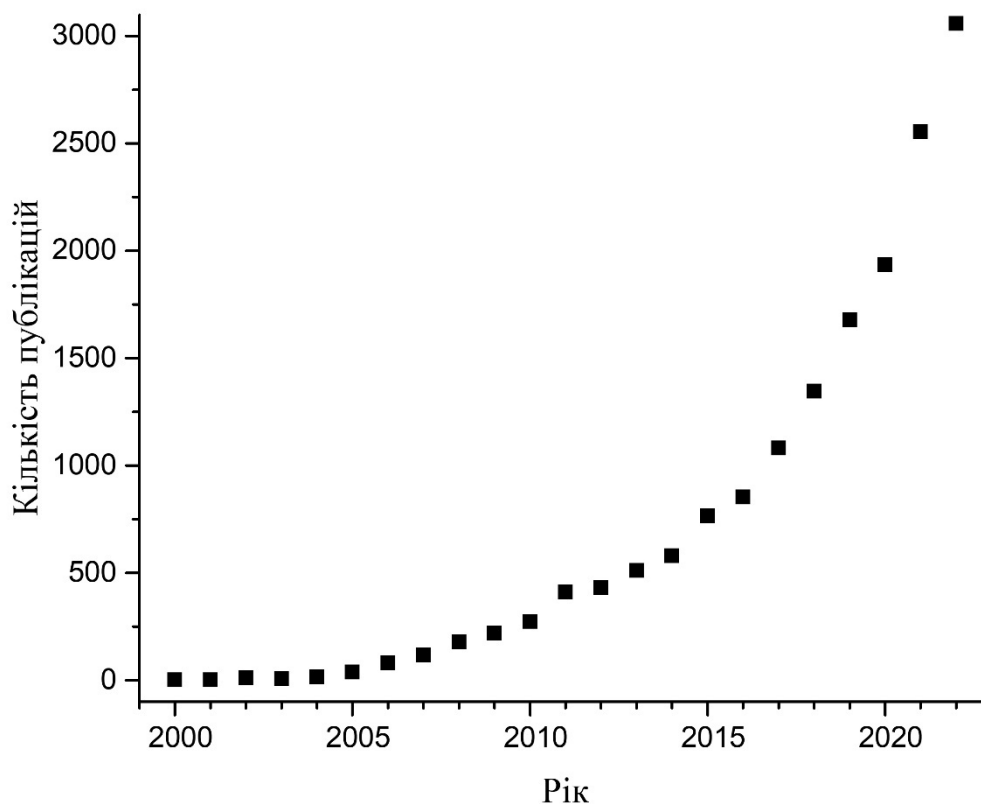


Рис. 1.1 – Кількість публікацій по рокам за ключовим словом «Superhydrophobic» (за даними ScienceDirect)

Шорсткість поверхні може забезпечуватися мікротекстурою на поверхні, нанотекстурою або їх комбінацією - ієрархічною структурою. Застосування останнього підходу дає змогу додатково збільшити поверхню розділу фаз тверда речовина – рідина.

Хімічний склад регулює поверхневу енергію, яка визначає змочуваність. Для забезпечення максимальних водовідштовхуючих властивостей супергідрофобні покриття повинні поєднувати два підходи: збільшення шорсткості поверхні та зменшення поверхневої енергії.

За останні роки було досліджено багато нових сфер застосування супергідрофобних покриттів, але застосування у реальних умовах є

обмеженим через наявність певних недоліків, які лімітують широке застосування та масштабування [9].

Проблеми полягають в підтримці та забезпеченні міцності поверхні, коли покриття піддаються впливу умов навколишнього середовища, таких як УФ-випромінення, механічний вплив, атмосферостійкість та ін. При використанні гідрофобних покриттів для роботи у середовищі води, спостерігається послаблення стабільності стану Кассі, оскільки присутній гідростатичний тиск на глибині кількох метрів, якого достатньо, що забезпечує перехід до стану Венцеля. Здатність довготривало зберігати властивості покриття є важливою проблемою для застосування у фотоелектричних елементах і самоочисних вікнах. Механічне стирання та деградація покриття призводять до забруднення та втрати супергідрофобних властивостей покриття [10-12]. Це актуалізує необхідність подальших досліджень для покращення міцності та стабільності супергідрофобних поверхонь.

Зазвичай механічні характеристики гладких поверхонь кращі, ніж нерівних або шорстких поверхонь. Досягнення ідеальної супергідрофобної структури, що подібно до голок або структури, схожої на стовпи (циліндричні, пірамідальні або кубічні), можливе, але демонструє недостатню міцність, що не підходить для застосувань у реальних умовах. Необхідна жорсткість мікроструктури може бути досягнута за допомогою створення сфероподібної мікрошорсткості, але це збільшує площу контакту краплі рідини, що знижує довговічність покриття [13]. Мікро- та наноструктури в супергідрофобних поверхнях мають чутливість до механічної деформації або розтягування. Тертя, що виникає на покриттях через дощ, бруд або сильний вітер протягом тривалої роботи в атмосферних умовах, може погіршити водовідштовхуючі властивості покриття. Однак, вже існують методи пасивної регенерації та активні методи відновлення від таких пошкоджень, але необхідні подальші дослідження для таких покриттів [14, 15].

Для деяких застосувань складно поєднати як водовідштовхуючі характеристики супергідрофобної поверхні, так і функціональність поверхні одночасно. Наприклад, для застосування в оптичній промисловості висока прозорість є основною вимогою, але створення прозорих супергідрофобних покриттів є неможливим через застосування шорсткості для покращення властивостей. Наприклад, якщо шорсткість покриття більше 100 нм, то супергідрофобність збільшиться, але при цьому зменшується прозорість. Хоча у видимому діапазоні світло має довжину хвилі в діапазоні 400 – 800 нм, але для створення прозорого покриття потрібна шорсткість не більше 100 нм [16-18].

Таким чином, супергідрофобні поверхні є перспективними, але існують проблеми, що перешкоджають їх широкому застосуванню: висока вартість, складне масштабування, необхідність специфічного обладнання, низька стійкість до дії УФ випромінювання та рідин з низьким поверхневим натягом.

1.1. Опис властивостей водовідштовхуючих поверхонь

Шорсткість поверхні є визначним фактором для супергідрофобних властивостей [19]. Її можна розділити на два типи –шорсткість, що зумовлена наявністю структур на нано- або мікрорівні, та ієрархічна шорсткість, яка поєднує як наноструктури, так і мікроструктури.

Змочування характеризується кутом змочування поверхні, що визначається як кут між дотичною до межі розділу рідина-повітря і твердою поверхнею у точці трифазного контакту. Для хімічно однорідної та ідеально гладкої поверхні можна застосовувати рівняння Юнга (1.1) [20]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\text{ТВ-Г}} - \gamma_{\text{ТВ-Р}}}{\gamma_{\text{Р-Г}}} \quad (1.1)$$

де θ це кут змочування рідини на поверхні твердої речовини; $\gamma_{\text{ТВ-Г}}$ поверхнева енергія між фазами тверда речовина – газ; $\gamma_{\text{ТВ-Р}}$ поверхнева енергія між фазами тверда речовина – рідина; $\gamma_{\text{Р-Г}}$ поверхнева енергія між фазами рідина – газ. З наведеного рівняння видно, що для твердої речовини з високою поверхневою енергією характерний низький кут змочування, у той час якщо поверхнева енергія низька – кут змочування високий.

Для шорстких поверхонь запропонована модель Венцеля (1.2), де рідина контактує з усією твердою поверхнею і повністю проникає в структурні порожнини на поверхні. Згідно моделі шорсткий матеріал має більшу площу поверхні, ніж гладка [21]:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (1.2)$$

де θ_w – кут змочування на поверхні з шорсткістю згідно моделі Венцеля; θ — кут змочування по рівнянню Юнга, r — коефіцієнт шорсткості, що визначається як відношення між площею змочування до площі поверхні проєкції.

Якщо коефіцієнт r дорівнює 1 поверхня є повністю однорідною, якщо перевищує 1 і поверхня є гідрофільною, наявність шорсткості на поверхні збільшує гідрофільність. У той час якщо r більше 1 та поверхня є гідрофобною, то шорсткість на поверхні збільшує гідрофобність [22]. Це рівняння дійсне лише тоді, коли крапля води або іншої рідини повністю проникає в нерівності.

Модель Кассі базується на тому, що крапля рідини на поверхні не досягає повного контакту, що пов'язано з наявністю повітряних кишень під краплею. У цьому випадку краплі рідини знаходяться на гетерогенній поверхні, яка складається з піків шорсткої поверхні і повітряних кишень між ними. Для поверхні, що складається з двох фракцій, одна з частковою площею f_1 і кутом змочування θ_1 , а інша з f_2 і θ_2 , відповідно, при чому $f_1 + f_2 =$

1. Кут змочування для гетерогенної межі розділу визначається як рівняння Кассі-Бакстера (1.3) [23]:

$$\cos \theta_c = f_1 \cdot \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cdot \cos \theta_2 = f_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (1.3)$$

де θ_c – кут змочування на шорсткій поверхні; θ_1 – кут змочування для гладкої поверхні без шорсткостей; f_1 – частка поверхні твердої речовини, що контактує з краплею.

Модель Кассі–Бакстера можна використовувати для оцінки частки площі краплі води (f_1), що контактує з поверхнею (тобто частки зволоженої твердої речовини). Супергідрофобність поверхні зумовлена шорсткістю, коли шорсткість поверхні збільшується, значення f_1 зменшується. Оскільки краплі рідини не проникають між порожнинами шорсткості, отже, водяні кульки набувають сферичну форму та скочуються з поверхні.

1.2. Методи одержання водовідштовхуючих поверхонь

Сучасні методи одержання супергідрофобних покриттів включають використання нанотехнологій або наноматеріалів, що використовуються для осадження наночастинок на субстрат для функціоналізації. Використання різноманітних наночастинок є найпростішим способом виготовлення супергідрофобних або суперолеофобних поверхонь з високою стійкістю до різних середовищ [24-26]. Використання наночастинок і наноструктур є корисним для покращення експлуатаційних характеристик, таких як супергідрофобність, здатність до самоочищення, блокування УФ-випромінювання [27].

На даний момент, виготовлення супергідрофобних поверхонь є областю для активних досліджень. Для створення супергідрофобних поверхонь використовуються різні методи, які використовуються для виготовлення мікро- та наноструктур. Найбільш відомими є покриття

зануренням, золь-гель синтез (метод Стобера), гідротермічний спосіб, методи напилення покриття, літографія, хімічне осадження з парової фази, електрохімічне осадження, плазмове нанесення, 3д друк, метод пошарового нанесення.

Необхідність створення мікро- і наношорсткості та зниження поверхневої енергії покриття призводять до створення двох методів виготовлення супергідрофобної поверхні:

1. Створення шорсткості на поверхні з початково гідрофобного матеріалу,
2. Модифікація вже існуючої шорсткої гідрофільної поверхні шляхом зміни хімії поверхні або шляхом нанесення на неї матеріалу з низькою поверхневою енергією. .

Шорсткість, є більш критичною властивістю, ніж низька поверхнева енергія, оскільки як гідрофобні, так і супергідрофобні матеріали можуть демонструвати подібну поведінку змочування при шорсткості [28]. Модифікація шорсткої поверхні здійснюється за допомогою матеріалів з низькою поверхневою енергією, таких як фторвуглецеві сполуки, органічні силани, фторовані силани, алкіламіни та силікати [29-32].

Загалом методи отримання супергідрофобних покриттів можна поділити на два процеси: багатостадійний процес і одностадійний процес. Одностадійний процес поєднує створення шорсткої структури і зниження поверхневої енергії одночасно. Багатостадійний спосіб має у собі стадію створення структури, а далі відбувається модифікація поверхні. Для зниження поверхневої енергії можуть використовуватися довголанцюгові жирні кислоти, наприклад, стеаринова кислота, органічні силани, зокрема фторсилани, тіоли та азиди.

Для створення супергідрофобних поверхонь на основі металевих, неметалічних і гібридних матеріалів розроблено численні методи виготовлення [33, 34].

1.2.1. Електрохімічний метод

Метод електроосадження є простим, ефективним та має низьку собівартість. У порівнянні з іншими методами, він не включає дорогої хімічної обробки або складного обладнання [35]. У роботі [36] було створено супергідрофобну плівку Ni-Co на металевій міді за допомогою одноетапного методу електроосадження, далі поверхня матеріалу піддавалася впливу повітря. Покриття без будь-яких додаткових хімічних модифікацій продемонстрували стійкість до корозії та хімічну стабільність, ніж чистий зразок. Утворена поверхня покриття шорстка і містить мікрokonуси та мікроніжі з неправильними наноструктурами. Адсорбовані повітряно-кислотні органічні вуглеводні на мікро- та наноструктурованій поверхні Ni-Co зменшили поверхневу енергію.

У роботі [37] повідомляється про виготовлення супергідрофобної нікелевої плівки на мідній підкладці методом одноетапного електроосадження в етанольному електроліті, який містить хлорид нікелю та міристинову кислоту. Виготовлене супергідрофобне покриття продемонструвало кращу стійкість до корозії у порівнянні з чистою міддю, оскільки створена шорстка поверхня забезпечує ефективне захоплення повітря у своїй структурі. Крім того, у роботі стверджується, що метод електроосадження є ефективним підходом для масового виробництва корозійностійкої супергідрофобної поверхні на різних металах. Виготовлення супергідрофобного покриття на міді з використанням нанокompозиту Ni-TiO₂ шляхом електроосадження з подальшою хімічною модифікацією поверхні за допомогою триметоксипропілсилану [38]. У роботі [39] було підготовлено супергідрофобні покриття на основі цинку на субстраті з вуглецевої сталі шляхом зміни густини струму для створення ієрархічних структур. Покриття було оброблено стеариноювою кислотою показали вищу корозійну стійкість, ніж інші цинкові покриття. У роботі [40] було за допомогою одноетапного методу електроосадження виготовлення супергідрофобної плівки без часток і

без обробки фторвмісними сполуками на підкладці з м'якої сталі з ефективністю інгібування до 99,74 %. У результаті виготовлені мікро- та наноструктури дозволили досягти супергідрофобності завдяки обробці додецилтриметоксисилану з низькою поверхневою енергією. У роботі [41] було запропоновано одноетапний метод електроосадження для виготовлення плівки пористого кремнезему, на підкладці з алюмінієвого сплаву марки AA2024, після отримання мікро та наноструктури було проведено модифікацію поверхні додецил-триметоксисиланом.

1.2.2. Метод напилення

Покриття за допомогою розпилення є одним із методів створення супергідрофобних покриттів, що є ефективним у часі виробництва і має низьку собівартість [42]. У роботі [43] було виготовлено антикорозійне супергідрофобне покриття на основі поліуретану та нано оксиду алюмінію методом напилення на підкладку з нержавіючої сталі. Зазначається, що даний метод підходить для широкомасштабного застосування. Пориста структура нано- Al_2O_3 дає дуже щільну мікротекстуру, яка додатково зміцнюється додаванням поліуретану, який функціонує як зв'язуюча речовина. У роботі [44] було застосовано одноетапний метод розпилення та створено супергідрофобне кремнеземне покриття на алюмінієвій підкладці. Введення гідрофобних наночастинок кремнезему дозволило створити шорстку поверхню з низької поверхневої енергією.

У роботі [45] запропоновано двоетапний метод. Спосіб підходить для промислових цілей. Покриття було створено шляхом розпилення адгезиву з вуглеводневої смоли та гідрофобних наночастинок кремнезему на підкладку з алюмінію. Супергідрофобні поверхні показали високу механічну міцність під час випробувань на стирання наждачним папером. У роботі [46] повідомляється про виготовлення екологічно чистого супергідрофобного покриття для інгібування корозії металу. У роботі методом напилення було

виготовлено екологічно чисте покриття з поліуретановим зв'язуючим, амінокремнієвої олії та перфтордецилтриетоксисилану як модифікатором та вуглецевих нанотрубок як наповнювач. Причиною підвищеної стійкості до корозії називають ієрархічну поверхню, що утримує повітря.

У роботі [47] запропоновано метод виготовлення механічно міцного супергідрофобного покриття з здатністю до самовідновлення та антикорозійними характеристиками. Покриття було отримано розпиленням суспензії, що не містить фторсполук, які зазвичай застосовується для модифікації. Отримане покриття має мікро- та наноструктури в морфології через агрегацію супергідрофобних наночастинок SiO_2 . Покритий магнієвий сплав зберігав супергідрофобність після занурення в киплячу воду на 2 год, рідкий азот на 1 год, та зразки витримали УФ-опромінення протягом 48 год. Отримане покриття було стійким до агресивних хімічних речовин. У роботі [48] запропоновано економічно ефективний метод виготовлення супергідрофобної нержавіючої сталі шляхом нанесення покриття термічним розпиленням. Низька поверхнева енергія металевої підкладки була досягнута завдяки використанню джерела CO, що дозволило утворити багату вуглецем плівку на поверхні. Ієрархічні структури, утворені методом термічного напилення, зберігали супергідрофобність покриттів. Даний метод дав неоднорідну вуглецеву плівку та пористу природу поверхні. У роботі [49] розроблено економічно ефективний метод створення супергідрофобного покриття на основі кремнезему, який було модифіковано силіконом поліуретану $\text{SiO}_2 + \text{Si-PU}$. Отримані покриття показали відмінну корозійну стійкість як у кислому, так і в лужному середовищі. Поверхнева енергія поліуретану була знижена шляхом введення кремнію в молекулярний ланцюг поліуретану.

1.2.3. Лазерна абляція

Лазерна абляція вважається одним з найпростіших методів, тому широко використовується для виготовлення металевих супергідрофобних поверхонь [50]. Даний метод дозволяє отримати текстуроване покриття прямо на поверхні металу [51, 52]. Лазерний підхід є найбільш перспективним, оскільки він дешевший і швидший за хімічні методи [53]. З усіх видів використовуваних лазерів [54], фемтосекундні та наносекундні лазери знайшли найбільшого застосування, але фемтосекундні лазери забезпечують більш гладку та чисту структуру, також є можливість отримання ієрархічних структур мікро- та нанорозмірів [55].

У роботі [56] запропонували виготовлення ієрархічних структур на нержавіючій сталі в один етап. Супергідрофобна поверхня виготовляється за допомогою фемтосекундної лазерної абляції на відкритому повітрі без додаткової обробки. На поверхні була утворена субмікронна структура, схожа канавки мікронної шкали. Поверхня, отримана фемтосекундним лазером, показала супергідрофобність без будь-якої додаткової обробки силанами, що було підтверджено вимірюванням кута змочування. У роботі [57] запропоновано виготовлення супергідрофобних алюмінієвих поверхонь з контрольованою адгезією за допомогою фемтосекундної лазерної абляції. Адгезію та супергідрофобність можна контролювати, регулюючи потужність лазера, інтервал імпульсів і швидкість сканування. Збільшуючи потужність лазера та зменшуючи швидкість сканування, можна змінити кут змочування. У роботі [58] представлено супергідрофобну поверхню, яка створена шляхом застосування наносекундної лазерної технології на поверхні титанового сплаву, далі проведена функціоналізація за допомогою органічного полісилазану. Покриття має низьку поверхневу енергію та міцну адгезійну взаємодію з підкладкою. Повідомляється, що металевим поверхням, обробленим лазером, потрібен тривалий період, щоб досягти супергідрофобності в навколишньому повітрі. Виготовлення стабільної

супергідрофобної поверхні алюмінію за допомогою гібридної лазерної абляції та хімічної модифікації поверхні пропонує низьку вартість і швидкий спосіб виготовлення. У роботі [59] запропоновано ефективний спосіб контролю часу перетворення змочуваності та хемосорбції на поверхні. Фторовані модифікатори (гептадекафтор-1,1,2,2-тетрадецил триетоксисилан) забезпечують низьку поверхневу енергію. Виготовлена поверхня з високим кутом змочування і продемонструвала відмінну хімічну стабільність за різного рН і хорошу стійкість до корозії завдяки синергічному ефекту ієрархічної структури та матеріалів з низькою поверхневою енергією. У роботі [60] представлено метод виготовлення супергідрофобної поверхні політетрафторетилену за допомогою пікосекундного лазера (ps-лазер). Ps-лазер забезпечує високу швидкість обробки і широке промислове застосування. У роботі [61] було виготовлено супергідрофобну поверхню на нержавіючій сталі з текстурою отриману наносекундним лазером та термічною обробкою нетоксичним силіконовим маслом. Для виготовлення покриття було потрібно більше 0,1 об. % силіконової олії. Ефект лазерного текстурування був більш важливішим, ніж використання силіконової олії та термічної обробки.

У роботі [62] повідомляється про методику виготовлення супергідрофобного покриття на алюмінієвій підкладці за допомогою надшвидкої лазерної технології шляхом зміни часу штрихування та швидкості лазера. Кут між шаблонами канавок також змінювався за допомогою вхідної потужності лазера. Ієрархічна структура, отримана за допомогою пікосекундного лазера, забезпечила високу шорсткість поверхні та низьку змочуваність. Застосована пікосекундна лазерна система має низькі витрати матеріалу та високу ефективність у порівнянні з іншими лазерними системами.

У роботі [63] використовували наносекундний лазер разом із методом вакуумної обробки, щоб виготовити шорстку поверхню з мікроструктурами на алюмінієвому сплаві марки 7075. У дослідженні супергідрофобність

досягається без будь-якої додаткової хімічної обробки обробленої лазером поверхні. Процес лазерної абляції генерує іони Al^{3+} та O^{2-} на поверхні алюмінію, тому поверхня містить шар Al_2O_3 . Гідроксильні групи оксидів металів сприяють хемосорбції органічних молекул з атмосфери. Хемосорбція органічних молекул на поверхні текстури збагатила поверхню неполярними елементами, які перетворили зробили перехід змочування з гідрофільного на супергідрофобне. За нормальних атмосферних умов це перетворення займає кілька днів (15-20 днів), оскільки на механізм адсорбції значною мірою впливає водяна пара, присутня в атмосфері. У статті було застосовано вакуум для пришвидшення гідрофобізації. Таким чином, час, необхідний для переходу від гідрофільного до супергідрофобного, скоротився до кількох годин завдяки запобіганню пасивації гідроксильних ділянок і, у результаті, посиленню хемосорбції неполярних елементів на поверхні з текстурою.

У роботі [64] представлено метод виготовлення покриття із тривимірною ієрархічною структурою, що складається з нанострижнів на поверхні міді, за допомогою комбінованого методу надшвидкої лазерного текстуровання та хімічної модифікації. Було виготовлено серію ієрархічних поверхонь з мікроконусами і досліджено вплив геометрії текстури на покращення стабільності стану Кассі. Виготовлені поверхні з оптимальною висотою мікроконусів можуть витримати чотири цикли стирання без втрати супергідрофобності. У роботі [65] створено супергідрофобну поверхню на підкладці з нержавіючої сталі марки 316L за допомогою економічно ефективною наносекундної лазерної абляції в УФ діапазоні. Лазерно текстурована поверхня продемонструвала відмінну корозійну стійкість у порівнянні з оголеною підкладкою з нержавіючої сталі 316L завдяки ієрархічній структурі.

На додаток до надання певної структури, важливо також надати гідрофобності, інакше в результаті вийде супергідрофільна поверхня. Після обробки метал сам стає гідрофобним через деякий час [66], однак для прискорення процесу використовують кремнійорганічні сполуки [67]. Для

алюмінію ці агенти здатні реагувати з оксидним шаром, а точніше, з функціональними групами цього шару [68].

1.2.4. Покриття зануренням

Метод покриття зануренням найчастіше використовується для одержання супергідрофобних поверхонь. Для осадження частинок використовуються різні типи матеріалів, такі як SiO_2 , TiO_2 , та ZnO для створення супергідрофобних поверхонь [69, 70]. Цей метод вимагає занурення субстрату в розчин покриття, а далі сушіння та подальшого отвердження. Розчин для отримання покриття може містити водну дисперсію наночастинок для створення шорсткості та модифікатора, щоб зменшити поверхневу енергію шару покриття.

1.2.5. Метод електроспінінгу

Метод електроспінінгу – це техніка синтезу безперервних надтонких полімерних волокон за допомогою електростатичних сил. Метод є простим і ефективним способом виготовлення супергідрофобного покриття з високою шорсткістю та низькою поверхневою енергією.

У роботі [71] розроблено супергідрофобне покриття на скляній підкладці, використовуючи фторовані поліедральні олігомерні волокна силсесквіоксан–полівініліденфторидгексафторпропілену (POSS-PVDF-HFP) методом електроспінінгу. Силсесквіоксан завдяки наявності силікатних комірок має високу термічну стабільність і володіє високою супергідрофобністю завдяки низькій поверхневій енергії.

У роботі [72] виготовили подвійний шар із TiO_2 , покритого методом занурення, і полістиролу, нанесеного методом електроспінінгу, на підкладці з нержавіючої сталі у атмосфері повітря та кімнатної температури. Нижній шар виготовляється методом електроспінінгу, а верхній – зануренням. Метод

виготовлення, що включає комбіноване використання покриття зануренням і електроспінінгу, дозволив отримати металеве покриття з високою антикорозійною здатністю, придатного для застосування в морському середовищі.

У роботі [73] повідомили про виготовлення підкладки алюмінію, покритої нановолокнами PVDF/стеаринової кислоти, методом електроспінінгу. Алюміній має власну стійку до корозії оксидну плівку. Покриття PVDF + стеаринова кислота діє як ще один бар'єрний шар для корозійного середовища. Пори, утворені мікроволокнами, посилили корозійну активність, перешкоджаючи проникненню корозійного розчину в підкладку. Супергідрофобні властивості посилюються завдяки вмісту диспергованої стеаринової кислоти, що зменшує межу контакту метал/середовище. У роботі [74] повідомляється про виготовлення нанокомпозитних покриттів PBX+ZnO на сплаві алюмінію за допомогою технології електроспінінгу. За допомогою цієї методики на металі було нанесено покриття з тонких полімерних волокон. Виготовлене таким чином супергідрофобне покриття продемонструвало знижену швидкість корозії.

1.2.6. Хімічне та фізичне травлення

Травлення є ще одним економічно ефективним і простим методом створення супергідрофобних покриттів з шорсткою поверхнею [75]. Існують різні методики травлення: хімічне та плазмове травлення [76], ферментне травлення [77], лазерне травлення [78], лужне травлення [79].

У роботі [80] було розроблено метод створення шорсткості на поверхні для придання супергідрофобних властивостей на алюмінії, міді та цинку шляхом хімічного травлення за допомогою дислокаційного реактиву Бека, Лівінгстона та HCl з подальшою модифікацією фторалкілсиланом. У роботі [81] створено супергідрофобну поверхню на підкладці алюмінію за допомогою методу травлення шляхом занурення в реактив Бека з подальшою

модифікацією за допомогою розчину лауринової кислоти та етанолу. Лауринова кислота виявилася ефективною для посилення супергідрофобності. У роботі було виявлено оптимум часу травлення при якому вдалося досягти максимального куту змочування.

У роботі [82] продемонстровано метод виготовлення супергідрофобного покриття на латуні за допомогою хімічного травлення та термічного окислення. Модифікація призводить до утворення ієрархічної квіткоподібної структури, що складається з оксиду міді та оксиду цинку. Повітряні кишені в ієрархічній структурі відігравали роль інгібітора корозії та перешкождали адсорбції корозійних іонів з електроліту на поверхню латуні. У роботі [83] було розроблено супергідрофобну алюмінієву поверхню методом, що складається з краплинного травлення та хімічної модифікації. З підвищенням температури та дією модифікаторів з низькою поверхневою енергією підвищується супергідрофобність поверхні. Збільшення шорсткості поверхні пояснюється підвищеною гідрофобністю внаслідок утворення ієрархічної структури. Після крапельного травлення шорсткість на поверхні алюмінію виявилася однорідною. Технологія виготовлення не призвела до надмірних втрат матеріалів, подібно до традиційного методу занурення. У роботі [84] показано метод виготовлення супергідрофобної поверхні на магнієвому сплаві з нанопокриттям кремнезему за допомогою техніки лазерного травлення. Вершини та западини на поверхні можуть затримувати повітря. Поверхня з підвищеним вмістом повітря ізолює поверхню металу від корозійного середовища.

У роботі [85] досліджували антикорозійні властивості супергідрофобного покриття, виготовленого за допомогою травлення, електроосадження та подальшої модифікації фторсиланом на латуні марки Н62. Отримане покриття на поверхні латуні, складалося з нікелевої та фторсиліканової плівки. Результати показали, що покриття мало хорошу зносостійкість завдяки мікро- та наноструктурам, утвореним шляхом травлення та електроосадження. У роботі [86] наведено методику

виготовлення нанопелюсток оксиду цинку на підкладці зі сплаву алюмінію. Поверхня з високою корозійною стійкістю виготовляється шляхом поєднання процесу хімічного травлення, гідротермального процесу та методу хімічного осадження з парової фази для створення покриття полідиметилсилоксану. У цьому випадку полідиметилсилоксан застосовано для зниження поверхневої енергії. Підготовлена поверхня продемонструвала супергідрофобність з кутом змочування водою 161° і кутом скочування 4° . У роботі [87] було розроблено покриття на сплавах магнію-алюмінію-цинку (марки AZ31 та AZ91) за допомогою методу травлення та хімічної модифікації поверхні. Отримані поверхні показали відмінну хімічну стабільність у широкому діапазоні pH і високу термічну стабільність. Присутність стеаринової кислоти на поверхні сприяла збільшенню кута змочування до 160° .

1.2.7. Золь гель синтез

Методика золь-гель синтезу має переваги у вигляді простоти та низької собівартості, дозволяє виготовляти тонкі мікроструктури та супергідрофобні плівки при низьких температурах та атмосферному тиску. Але ця техніка має недоліки у низькій швидкості [88].

У роботі [89] було виготовлено супергідрофобне покриття на алюмінієвій підкладці золь-гель синтезом зі полістирольним сферичним шаблоном із кремнеземом. Фторалкілсилан було розподілено по поверхні. У результаті було досягнуто високі значення кута змочування. Виготовлене покриття мало антикорозійні властивості та хімічну стабільність у широкому діапазоні pH. Основна хімічна стабільність була завдяки присутності фторсилану і кремнезему. У роботі [90] розроблено супергідрофобну мідну пластину на основі гідролізу молекул вінілтриметоксисилану методом золь-гель синтезу шляхом надання поверхні низької енергії та шорсткості. Ієрархічна структура з кулькоподібними частинками кремнезему на поверхні міді дозволила створити шорстку супергідрофобну поверхню. Але отримане

покриття є хімічно нестійким, оскільки супергідрофобні властивості були втрачені після занурення в розчин хлориду натрію.

У роботі [91] було виготовлено нефторовану супергідрофобну прозору та стабільну кремнеземну поверхню за допомогою використання тетраетоксисилану і гідрофобних частинок кремнезему отриманих золь-гелевим методом. Шорсткість поверхні досягнута за допомогою частинок кремнезему. У роботі [92] було розроблено супергідрофобну поверхню, що містить SiO_2 на наночастинках титану. Утворені зв'язки Si-O-Si між Si-OH дозволили отримати термічну та механічну стабільність. Фторовані полімерні ланцюги на основі кремнезему були додані до золь-гель матриці для досягнення кращої гідрофобності.

1.2.8. Анодування

Анодування – це методика електролітичного окислення, яку можна використовувати для створення мікро- або нанорозмірних шорстких поверхонь для отримання супергідрофобних поверхонь із такими властивостями, як антикорозійні властивості, самоочищення або антиобledenіння. Анодування використовується для створення оксидних шарів на поверхні металів та сплавів [93].

У роботі [94] було створено супергідрофобну поверхню на алюмінії за допомогою процесу анодування, далі проведено хімічну модифікацію з використанням міристинової кислоти. Створені канавки ефективно запобігали проникненню корозійного середовища і, таким чином, захищали алюміній від корозії. У роботі [95] запропоновано спосіб створення супергідрофобного покриття на алюмінієвому сплаві з поліпропіленовим покриттям після анодування. Результати показали, що створена поверхня не є довговічною, але модифікація силанами покращує супергідрофобні властивості та довговічність.

У роботі [96] запропоновано метод виготовлення супергідрофобного покриття на алюмінієвому сплаві 6061. Метод заснований на одноетапному анодуванні в середовищі H_2SO_4 з подальшою модифікацією матеріалами з низькою поверхневою енергією такими як стеаринова кислота. У роботі [97] було створено супергідрофобне покриття на поверхні алюмінієвого сплаву марки 5083 з мікро- та наноієрархічною морфологією за допомогою анодування з подальшою обробкою 1H,1H,2H,2H-перфтороктилтриетоксисиланом, що дозволило отримати кут змочування 159° .

1.2.9. Порівняння методів

Загалом існуючі методи одержання текстурованих супергідрофобних поверхонь, які включають у себе наявність ієрархічної структури та низьку енергію змочування, можна умовно поділити на дві групи. Перша це адитивні методи отримання, які полягають у доданні певного шару матеріалу або речовини на поверхню субстрату. Друга група це методи, які дозволяють видалити частину матеріалу з поверхні субстрату.

У таблиці 1.1. та таблиці 1.2. наведені порівняння методів обох умовних груп для створення супергідрофобних поверхонь.

Таблиця 1.1

Переваги та недоліки екстрактивних методів одержання супергідрофобних поверхонь

Метод	Переваги	Недоліки
Електрохімічний метод	Низька собівартість	Велика тривалість процесу, можливість створення супергідрофобних покриттів тільки на металах, низька екологічність
Лазерна абляція	Висока ефективність	Висока енергоємність, ускладнена масштабованість
Хімічне та фізичне травлення	Проста технологія виготовлення, низька собівартість	Низька ефективність, імовірність дефектів, низька екологічність

Таблиця 1.2

Переваги та недоліки адитивних методів одержання супергідрофобних поверхонь

Метод	Переваги	Недоліки
Метод напилення	Легка масштабованість	Необхідність застосування зв'язуючого
Покриття зануренням	Легка масштабованість	Низька екологічність
Метод електроспінінгу	Низька собівартість	Ускладнена масштабованість, низькі механічні властивості
Хімічне та фізичне осадження з газової фази	Висока ефективність	Ускладнена масштабованість, висока собівартість
Золь гель синтез	Низька собівартість, екологічність	Низька механічна міцність (крихкість)

Узагальнюючи можна зробити висновок, що більшість методів мають недоліки у складній масштабованості та високій собівартості, а також деякі методи мають обмеження на субстрат. Наведені недоліки вирішуються з застосуванням методу занурення та пневматичного напилення. Ці методи є широко застосовуваними і є звичними для промисловості. У такому випадку, методика отримання супергідрофобних покриттів є схожою на технологію отримання полімерних покриттів, що наповнені модифікованими неорганічними дисперсними частинками.

Іншими недоліками є низька відтворюваність та точність утворених мікроструктур, що потенційно знижує максимальний можливий кут змочування водою. Даних недоліків немає при використанні методу лазерної абляції для створення текстури. Застосування фемтосекундного лазера дозволяє одержати мікроструктури з високою відтворюваністю без облою, також дана методика дозволяє отримати наноструктури на поверхні сформованих мікротекstur – лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури (LIPSS).

1.3. Експлуатаційні властивості супергідрофобних поверхонь

При застосуванні супергідрофобних поверхонь для придання антиофеледних, антикорозійних та самоочистних властивостей виникають проблеми з експлуатаційними властивостями. До таких проблем належать низька механічна стійкість, нестійкість стану Кассі та втрата водовідштовхуючих властивостей при тривалій дії УФ випромінення.

Більшість описаних методів створення супергідрофобних поверхонь є енергозатратними та вимагають специфічного обладнання. Також існує проблема масштабованості, що обмежує застосування супергідрофобних на субстратах великої площі.

Одним з варіантів вирішення проблеми масштабування є застосування загально прийнятих методів безповітряного нанесення покриттів,

пневматичного методу. У такому випадку створення адитивного покриття відбувається за рахунок нанесення розчину або дисперсії плівкоутворювача з наповнювачем, на якому було попередньо створено наноструктури та знижено поверхневу енергію за допомогою модифікаторів.

Для зниження поверхневої енергії і створення куту змочування до 140-160° часто використовуються фторвмісні силани, які мають низьку екологічність. Тому для можливого здешевлення та збільшення екологічності актуальним є пошук альтернативних модифікаторів, зокрема інших силанів, які не мають фтору у складі.

Мікро елементи текстури на поверхні супергідрофобних покриттів не є механічно стійкими (Рис. 1.2.). Наприклад, структури у виді голок або стовпчиків є найбільш вразливими, але у той же час структури у вигляді заглиблень, таких як каверни або кратери є більш стійкими [98]. Дія механічних пошкоджень призводить до втрати водовідштовхуючих властивостей – збільшення кута скочування та зменшення кута змочування, а при достатньо низьких значеннях це призводить до залишення крапель води на поверхні.

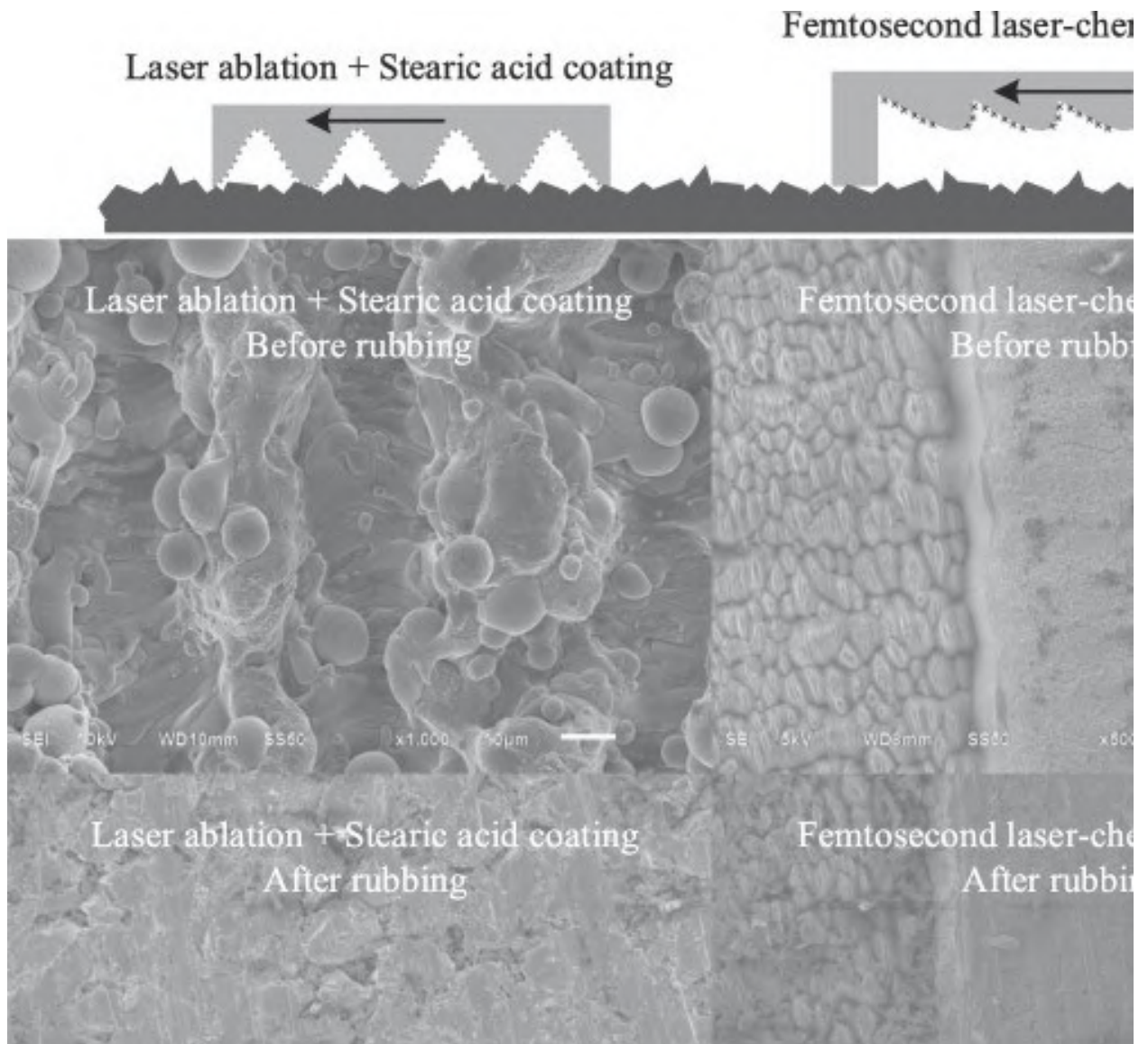


Рис. 1.2 – Приклад мікроструктур до та після випробовування на зносостійкість [99]

Розміри мікроструктур на поверхні є доволі низькими 1-100 мкм і потрапляння, наприклад, гідрофільних частинок призводить до втрати супергідрофобних властивостей (Рис. 1.3.). Дана проблема вирішується промиванням поверхні водою, яка забирає забруднення. Також повідомляється, що через зменшення елементів структури ієрархічні текстури можуть довше зберігати здатність до самоочищення [100].

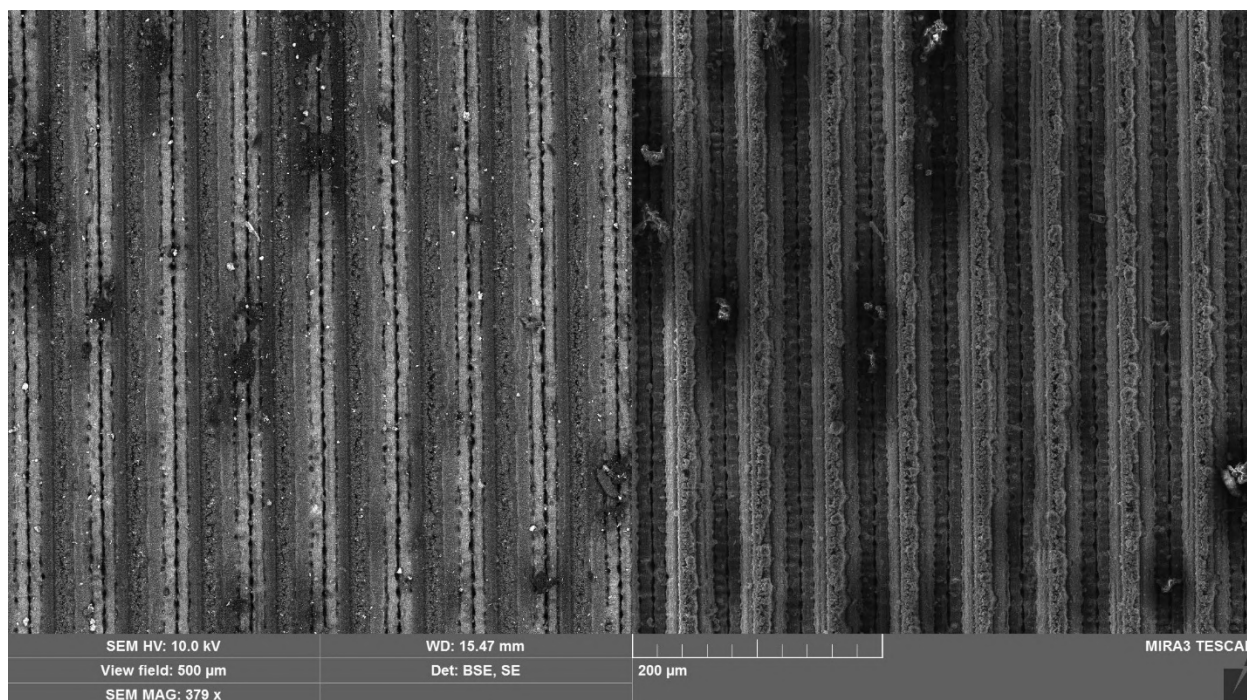


Рис. 1.3 – Приклад забруднення мікроструктур

Проблему механічної міцності можна вирішити за рахунок використання силіконового еластомеру, який було модифіковано гідрофобними наночастинками кремнезему та фторсиланом [101]. Застосування поліаніліну та фторсилану дозволило отримати механічно стійке покриття також було досягнуто високу кислото та температуростійкість [102].

Супергідрофобні покриття для плоских поверхонь, на даний момент, ще залишаються недостатньо дослідженими. Одним з варіантів вирішення є використання епоксидних покриттів [103] та покриттів на основі модифікованих силанами наночастинок гідрофобного кремнезему [104]. Дані покриття показали високі характеристики міцності.

Для випробовування супергідрофобних покриттів використовується тангенціальна зносостійкість, але результат важко повторити між різними лабораторіями, оскільки присутні багато факторів через факторів, від яких залежить результат, наприклад, швидкість руху абразивного матеріалу, тиск, який діє на зразок, параметри абразиву тощо. Іншим варіантом є метод динамічної ударної в'язкості, частіше за все використовуються тверді

частинки. Також зменшення участі людини дозволяє зменшити похибку між експериментами [105]. У роботі [106] було нанесено композицію на основі акрилового полімеру, наповненого наночастинками карбонату кальцію. Потім насипали пісок з розміром частинок 200 мкм і характеризували за кутом змочування водою. Після випробування покриття залишалося гідрофобним. У роботі [107] було отримано супергідрофобне і олеофобне покриття з використанням сажі. Після випробування на поверхні хоч і утворилися тріщини, але супергідрофобні властивості зберігалися до повного видалення покриття з субстрату.

Для адитивних методів виробництва супергідрофобних поверхонь є важливою адгезія покриття до субстрату. Шляхом вирішення є збільшення площі контакту і полярності субстрату та самого покриття.

Дія ультрафіолетового випромінювання призводить до втрати водовідштовхуючих властивостей. Це пояснюється появою полярних груп на поверхні плівкоутворювача, що знижують кут змочування [108]. Модифікований силаном кремнезем є більш стійким до УФ-випромінювання, ніж полімер і руйнування водовідштовхуючого шару у композиції починаються з деструкції полімеру [109].

Таким чином, існуючі проблеми низької механічної стійкості, втрата водовідштовхуючих властивостей при дії УФ випромінювання та низька нестійкість стану Кассі, можуть бути вирішені використанням силанових модифікаторів, наповнювачів з крупними частинками та використання стійких до дії УФ випромінювання полімерів.

1.4. Формулювання мети та задач роботи

Приймаючи до уваги вище наведені особливості методів одержання супергідрофобних поверхонь, експлуатаційні проблеми та варіантів їх вирішення було сформульовано мету роботи та відповідні задачі роботи.

Метою роботи є визначення закономірностей одержання гідрофобних поверхонь з високим водовідштовхуючими властивостями, порівняння та оцінка ефективності отриманих поверхонь методами пневматичного напилення та лазерної абляції.

Відповідно до поставленої мети було вирішено наступні задачі:

1. Проведення аналізу існуючих методів отримання водовідштовхуючих поверхонь з гідрофобними властивостями та визначення їх обмежень. Здійснення вибору технологій формування гідрофобних поверхонь для подальшого дослідження та удосконалення;
2. Встановлення особливостей одержання та модифікації поверхні дисперсних частинок, які використовуються для формування мікро- та нанотекстури у ієрархічних поверхнях;
3. Дослідити закономірності формування водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі одержаних високодисперсних мікро- та наночастинок і полімерної матриці;
4. Встановлення особливостей одержання та модифікації поверхні сформованої методом лазерної абляції;
5. Провести оцінку експлуатаційних властивостей отриманих поверхонь з водовідштовхуючими властивостями, що мають ієрархічну структуру, під дією факторів оточуючого середовища.

Об'єкт дослідження – мікро- та нанотекстуровані поверхні з водовідштовхуючими властивостями, що сформовано екстрактивним або адитивним методами;

Предмет дослідження – фізико-хімічні особливості формування ієрархічних водовідштовхуючих поверхонь з гідрофобними властивостями, характеристики цих поверхонь, здатність до збереження властивостей після дії агресивних факторів.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

2.1. Обґрунтування вибору технології виготовлення

2.1.1. Екстрактивний метод отримання супергідрофобних поверхонь

Завдяки відсутності відходів та високій екологічності процесу перевага була надана методу лазерного текстурування. Даний метод підходить для обробки всіх металевих субстратів. У роботі було виконано текстурування на алюмінії марки 6061, що є досить розповсюдженими сплавами цих металів [110, 111]. Для порівняння впливу анодування було створено рівномірне покриття Al_2O_3 . Процес було проведено у розчині 2,4 М сірчаної кислоти при наступних параметрах: анодна щільність струму 2 А/дм², час проведення 1 година, допоміжний електрод свинець, температура розчину 10 °С. Для створення мікротекстури та нанотекстури на поверхні металу застосовувався фемтосекундний лазер "Carbide" (Light Conversion, Литва). Параметри лазерного текстурування наведені на Рис. 2.1. та у Табл. 2.1., 2.2.

Таблиця 2.1

Параметри сканування фемтосекундного лазера для створення нанотекстури

Параметр	Значення
Час імпульсу	360 фс.
Частота імпульсу	60 КГц
Діаметр променя	1,7 мм
Швидкість переміщення зразку	60 мм/с
Енергія імпульсу	45-47 мкДж
Діаметр плями пучка	79-81 мкм
Густина енергії	0,9 Дж/см ²
Крок між лініями	30 мкм

Таблиця 2.2

Параметри сканування фемтосекундного лазера для створення мікротекстури

Параметр	Значення
Час імпульсу	360 фс
Частота імпульсу	60 КГц
Діаметр променя	6,8 мм
Швидкість переміщення зразку	60 мм/с
Енергія імпульсу	21-35 мкДж
Діаметр плями пучка	5 мкм
Густина енергії	107-178 Дж/см ²
Крок між лініями	30 мкм

Дані параметри були оптимізовані заздалегідь для одержання максимальної продуктивності текстурування, але приймаючи до уваги необхідність мінімізації потужності та енергії лазера для зменшення забруднення зразку.

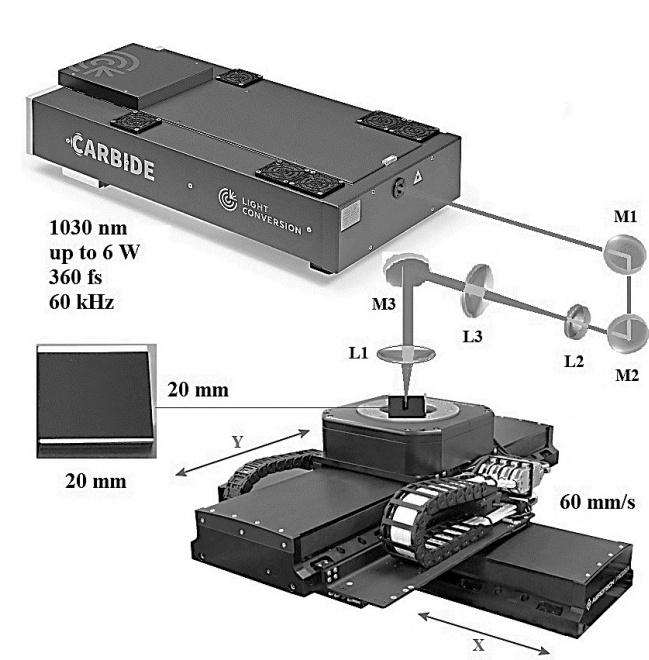


Рис. 2.1 – Схема процесу лазерного текстурування на зразках алюмінію (M1, M2 і M3 - відхиляючі дзеркала, L1 - фокусуюча лінза, L2 - плоско-увігнута лінза, L3 - плоско-опукла лінза)

Після виконання лазерної обробки зразки промивалися ізопропіловим спиртом і залишалися на 10 хв. у ультразвуковій ванні для видалення забруднень, які могли з'явитися при обробці лазером.

Для порівняння з текстурованими лазером пластинами було виконано анодування пластин алюмінію. Процес проводився у 2,4 М розчині сірчаної кислоти, густина струму складала $0,02 \text{ А/см}^2$, температура середовища 10°C , тривалість анодування 20 хв.

Після виконання лазерної абляції на поверхні мікроструктур знаходиться оксид алюмінію, який є хімічно інертним, але через наявність полярності кут змочування водою для оксиду є низьким. Для подальшого зменшення поверхневої енергії було виконано обробку модифікаторами:

- 1H,1H,2H,2H-Перфторооктилтриетоксисилан (FOTS) – є найбільш ефективним модифікатором для алюмінію [112, 113];
- Октитриетоксисилан (OcTES) – є аналогом FOTS, але за рахунок відсутності у складі фтору є більш екологічним і слугує варіантом заміни FOTS [114];
- поліметилгідрогенсилоксан (1107) – є альтернативою до OcTES, Xiameter MNX-1107;
- Олеїнова кислота – для порівняння використання силанів та вуглеводневих модифікаторів [115-117]

Для модифікації поверхні пластин зразки занурювалися у 1 мас. % розчин FOTS та OcTES в ізопропіловому спирті на 60 хвилин при 25°C . Після витримки зразки виймалися з розчину та поміщалися у сушильну шафу на 60 хв. при температурі $120\text{-}130^\circ\text{C}$ для хімічного прищеплення [118].

Обробка олеїною кислотою відбувалася зануренням у 1 мас. % розчин олеїнової кислоти в ізопропіловому спирті на 60 хвилин при 25°C . Після витримки зразки були висушені у сушильній шафі при температурі 80°C протягом 30 хв [119].

2.1.2. Адитивний метод отримання супергідрофобних поверхонь

Згідно літературного огляду найбільш легко масштабувати адитивні методи, особливо технології лакофарбових покриттів. Суть цього методу полягає у нанесенні композиції на субстрат, а наповнювачі у складі створюють мікроструктуру. Композиція містить плівкоутворювач та розчинник, який випаровується після нанесення покриття на субстрат. Також можливе використання водних дисперсій, але за необхідності використання у таких композиціях поверхнево-активних речовин кут змочування і водовідштовхуючі властивості можуть бути знижені. Наповнювачами можуть бути неорганічні солі або оксиди. Варіювання геометричних розмірів та співвідношення компонентів композиції дозволяє регулювати властивості покриття.

Для формування нанотекстури для водовідштовхуючих покриттів краще за все підходить діокрид кремнію SiO_2 , але через гідрофільність частинок проводиться додаткова модифікація поверхні, наприклад, диметилдихлорсиланом, що дозволяє знизити поверхневу енергію до 32 мН/м [120].

Створення ієрархічних структур вимагає поєднання мікро- та нанонаповнювачів. Наночастинки, які об'єднані у кластери, самі по собі можуть формувати мікроструктуру, наприклад, кластеризація наночастинок SiO_2 , які було отримано методом Стобера, але такі структури не є механічно стійкими.

Формування мікроструктури забезпечується за рахунок наповнювачів з мікророзмірами. Такі наповнювачі є доступними, оскільки широко використовуються у лакофарбовій промисловості, пластиках та еластомерах. Основними вимогами до таких частинок є низька поверхнева енергія, яку можливо досягти за рахунок модифікації, та середній розмір часток 1 – 100 мкм.

Плівкоутворювач у композиції водовідштовхуючого покриття слугує для закріплення частино наповнювачів та для створення адгезії покриття до субстрату. Найкраще підходять плівкоутворювачі, які застосовуються для покриттів стійких до дії зовнішнього середовища (атмосферостійкість, УФ стійкість). До таких можна віднести термопластичні полімери, які розчинні у органічних розчинниках. Такі матеріали є більш стійкими до навантажень і дозволяють варіювати процес формування покриття.

2.2. Матеріали для одержання композиції супергідрофобного покриття

У роботі як плівкоутворювач було використано полімери, які призначені для створення атмосферостійких композицій. Основним є стирол-акриловий полімер NeoCryl B-880 виробництва DSM NeoResins (Нідерланди). Це сополімер стиролу та ізобутилметакрилату (Рис. 2.2) в твердій формі. Підходить для застосувань у фарбах, герметиках та композиціях для просочування бетонних та цементних основ, може використовуватися для дорожніх покриттів та для металів, що працюють у морській воді. Плівкоутворювач розчинний у етилацетаті та ксилолі у концентрації до 25 мас. %.

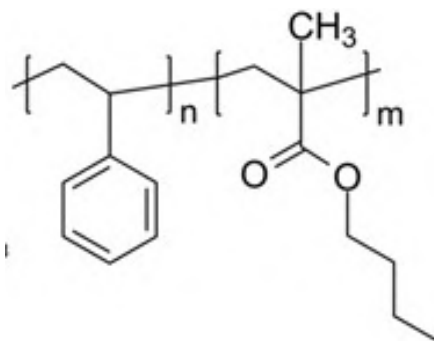


Рис. 2.2 – Структурна формула сополімеру стиролу та ізобутилметакрилату

Основні характеристики:

Середня молекулярна маса – 90000;

Вміст полімеру – мін. 98 %;

Кислотне число – 4 мг КОН/г;

Середня густина – 1,05 г/см³;

Температура склування – 52 °С;

Температура розм'якшення – 135 °С;

В'язкість – 350-550 мПа·с (Ротаційна віскозиметрія по Брукфільду, 25 °С, 38,5 % розчин, розчинники 90 % толуол + 10 % уайт-спірит).

Іншим плівкоутворювачем є ацетат-бутират целюлози САВ 381-0,5 виробник Eastman – це ефір целюлози (Рис. 2.3) з середнім вмістом бутирилу і низькою в'язкістю, який був розроблений для використання там, де потрібна низька в'язкість при відносно високому вмісті твердих речовин, має високу атмосферостійкість і використовується у автомобільних покриттях [121]. Вибір ацетат-бутирату целюлози зумовлений здатністю до утворення кристалоподібної структури на поверхні, яка може додатково утворювати мікро- або нанотекстуру. Плівкоутворювач розчинний у спиртах у концентрації до 30 мас. %.

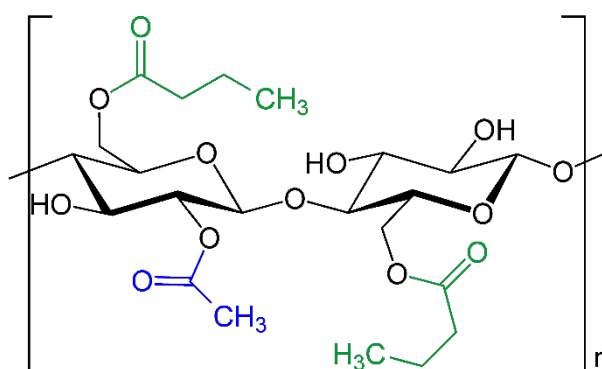


Рис. 2.3 – Структурна формула ацетат-бутирату целюлози

Основні характеристики:

Середня молекулярна маса – 30000;

Вміст полімеру – мін. 97 %;

Вміст бутирилу – 37 мас. %;

Вміст ацетилу – 13 мас. %;

Вміст гідроксилилу – 1,5 мас. %;

Кислотність в перерахунку на оцтову кислоту – 0,03 мас. %;

Середня густина – 1,2 г/см³;

Температура склування – 130 °С;

Температура плавлення – 155-165 °С;

В'язкість – 190 мПа·с (вимірювання згідно стандарту ASTM Method D 1343, склад розчину: 20 мас. % ацетат-бутирату целюлози, 72 мас. % ацетону, 8 мас. % етиловий спирт).

Для створення нанотекстури було використано неагломерований пірогенний діоксид кремнію марки Aerosil R972 виробник Evonik (Німеччина), що пройшов обробку диметилдихлорсиланом для гідрофобізації поверхні.

Основні характеристики:

Вміст вуглецю – 0,6-1,2 мас. %;

Рівень pH – 3,6-5,5;

Вміст SiO₂ – мін. 99,8 мас. %;

Питома площа поверхні – 90-130 м²/г;

Середній розмір окремих частинок – 16 нм

Для створення мікророзмірних структур у роботі використовувався карбонат кальцію як один з доступних наповнювачів, який, також при необхідності можна модифікувати додатково. У роботі було використано Normcal-2 виробництва Som Calcite, середній розмір частинок 2,4 мкм, форма частинок псевдокубічна. А також Normcal-100 з розміром частинок 26 мкм. Поверхня кальциту може бути гідрофобізована модифікаторами, зокрема, жирними кислотами.

Наведений наповнювач – кальцит є гідрофільним, тому для використання у композиціях супергідрофобних покриттів необхідне проведення гідрофобізації.

Для гідрофобізації кальциту було обрано обробку жирними кислотами. Цей вибір обґрунтований наявністю лужної поверхні на цих частинках, що дозволяє проводити хемосорбцію між групами -ОН на поверхні кальциту та карбоксильною групою -COOH від жирної кислоти, таким чином, щоб від поверхні частинки була розташована вуглецевий ланцюг, який є неполярним і забезпечує гідрофобні властивості. Дана методика гідрофобізації є розповсюдженою для модифікації карбонатів кальцію [122]. Метод модифікації у розчині, у якому розчинені кислоти є більш ефективним та потребує меншої витрати матеріалів [123].

Стеаринова кислота була використана як модифікатор для кальциту – є довгочисловою аліфатичною кислотою з функціональною групою на кінці (Рис. 2.4, б) та її використання може забезпечити кут змочування до супергідрофобних значень, а також кут скочування є нижчим ніж для олеїнової кислоти [124, 125], а також за рахунок відсутності подвійного зв'язку (Рис. 2.4, а) є більш стабільним під УФ випромінюванням.

а

б

Рис. 2.4 – Структурні формули: а – олеїнової кислоти; б – стеаринової кислоти

Для обробки поверхонь підходять кремнійорганічні модифікатори, оскільки поверхня насичена активними кислотними центрами. Для порівняння ефективності було використано ряд модифікаторів:

Диметилдихлорсилан – вже нанесений на поверхню пірогенного діоксиду кремнію Aerosil R972;

Ізобутилтриетоксисилан – Protectosil 100NK (Evonik, Німеччина);

Суміш декаметилциклопентасилоксан та октаметилциклотетрасилоксан – Dowsil HV 495 (Dow, США);

Триетоксиоктилсилан – Dowsil 87 (Dow, США);

Етоксилат вторинного спирту – Xiameter MEM-0347G (Dow, США);

Гідрокси-термінований полідиметилсилоксан (Xiameter PMX-0156) (Dow, США);

Поліметилгідрогенсилоксан – Xiameter MNH-1107 (Dow, США).

Диметилдихлорсилан є найбільш ефективним модифікатором для SiO_2 , що обумовлює розповсюдженість у промисловому застосуванні. Декаметилциклопентасилоксан та ПДМС не здатні хімічно сорбуватися на поверхні та використовуються як приклад модифікації методом осадження без хімічної реакції. Різні варіанти алкоксисиланів є також ефективними модифікаторами для мінеральних наповнювачів та їх взаємодія з активними -ОН групами на поверхні часток також проходить за механізмом хемосорбції.

Першою стадією обробки наповнювачів є просушування матеріалів до постійної маси при температурі 105 – 110 °C для повного видалення вологи, що могла бути сорбована матеріалом при зберіганні. Далі були створені суспензії наповнювачів у співвідношенні 10:90 мас. % сухого матеріалу та розчинника відповідно. При застосуванні стеаринової кислоти розчинником слугував ізопропіловий спирт, для силанів о-ксилол. У суміш додавався модифікатор у кількості 3 мас. % відносно всієї кількості. Далі створені суспензії з модифікатором залишалися на магнітній мішалці протягом 2 годин, при температурі 40-60 °C. Після проходження цього часу суспензії залишалися на 24 години для охолодження та осадження. Для видалення розчинника було виконано декантацію та проведено фільтрацію модифікованого наповнювача на воронці Бюхнера під вакуумом. В

залежності від модифікатора стадія просушування та промивання відрізнялась:

- При модифікації стеариновою кислотою матеріал промивався додатково ізопропіловим спиртом і сушився у сушильній шафі при температурі 80 °С, а далі сухий матеріал було просіяно через сито 63 мкм;
- При модифікації функціоналізованими силанами, що здатні до хемосорбції, матеріал висушувався у сушильній шафі протягом 1 години при температурі 130-135 °С для повного видалення розчинника, далі виконувалось промивання розчинником на воронці Бюхнера та проводилася сушка матеріалу ще раз, але протягом 30 хвилин при температурі 80 °С;
- При обробці нереакційноздатними силанами промивання не проводилося. Просушування для видалення розчинника відбувалося при температурі 80 °С протягом 1 години.

2.3. Методика нанесення покриттів

Створення рідкої композиції покриття для подальшого нанесення відбувалося по технології, яка є популярною у лакофарбовій промисловості. Спочатку відповідно рецептури відбувається дозування компонентів, далі створюється розчин плівкоутворювача у розчиннику. Ізопропіловий спирт слугував розчинником для ацетат-бутирату целюлози та о-ксилол для стирол-акрилатного полімеру. Для перемішування та диспергації було використано лабораторний дисольвер, але для уникнення подрібнення модифікованих наповнювачів необхідна низька швидкість перемішування, щоб не оголити не гідрофобізовані частини поверхні наповнювачів. За допомогою гриндометра контролювався рівень диспергації – 20 мкм.

Для можливості нанесення пневматичним способом рідка композиція була розбавлена до в'язкості не більше 0,1 Па·с. Нанесення композиції відбувалося у декілька шарів за допомогою фарбопульту (80-898, МІОЛ) з компресором (81-120, МІОЛ) при робочому тиску 4 бар, діаметр сопла 0,3

мм. Особливості методу полягають у наявності змішування з повітрям композиції, що, у свою чергу, призводить до часткового висихання розчинника при русі потоку рідкої композиції від сопла до субстрату. Це приводить до появи мікрошорсткості на поверхні, що може вплинути на поверхневі властивості.

Метод наливу, що є аналогом занурення, полягає у наливанні рідкої композиції на субстрат та подальшим видаленням розчинника. Особливістю цього методу є можливість осадження часток наповнювача при процесі висихання, що спричиняє нерівномірність покриття по товщині.

Після нанесення субстрати з покриттям сушилися перші 30 хв. при кімнатній температурі, а далі переносилися у сушильну шафу для запобігання появи тріщин та усадки покриття при висиханні. Температура сушки складала 80 °С, тривалість 20-30 хв.

2.4. Методи дослідження властивостей отриманих поверхонь

2.4.1. Інструментальні методи дослідження

Для визначення геометричних розмірів часток наповнювачів та отриманої текстури отриманої лазерною абляцією було використано метод оптичної мікроскопії методом просвіту для наповнювачів та методом відбиття для металічних зразків. У роботі було використано оптичний мікроскоп Levenhuk D870T з об'єктивами x4, x10, x40 та x100 (імерсійний) та цифровою камерою H5D Delta Optical, оптичне збільшення складає x10. Така оптична система дозволяє відрізнити елементи або часточки з розмірами до 500 нм. Для аналізу отриманих зображень було використано програмне забезпечення ScopeView (ScopeTek). Підготовка зразків для оптичної мікроскопії була наступною: просушування матеріалу, відбирання 0,1-0,2 г порошку на поміщення його на предметне скло, додавання 0,1-0,2 мл силіконової олії (полідиметилсилоксан ПМС-200), далі відбувалося перемішування порошку наповнювача з олією до рівномірності, зверху

накривалося покривним склом та залишалося на 1-2 хвилини для зупинки руху частинок, який відбувся при накриванні. Для оцінки середнього розміру частинок було використано по 5 фотографій оптичної мікроскопії на кожний матеріал. Аналіз отриманих фото було виконано за стандартними методиками описаними у ISO 9276-2:2001: Представлення результатів гранулометричного аналізу - Частина 2: Розрахунок середніх розмірів/діаметрів частинок та моментів за розподілами розмірів частинок ISO 13322-2 Гранулометричний аналіз - Методи аналізу зображень - Частина 2: Методи динамічного аналізу зображень.

Для точної побудови інтегральної та диференційної гранулометричних кривих було використано метод лазерної дифракційної спектроскопії – на обладнанні Analysette 22 (FRITSCH), діапазон вимірювання 160 нм – 1,16 мм.

Для визначення топографії отриманих поверхонь та покриттів було використано метод скануючої електронної мікроскопії. Для зменшення струмопровідності зразків та покращення якості зображення було виконано напилення тонких плівок металів за допомогою іонно-променевої напилювач 681 (GATAN). На зразки наносилося 10-20 нм покриття, що складалося з Au-Pd суміші. Для отримання фотографій було використано СЕМ марки REM-106 (Selmi), для отримання фото з високою роздільною здатністю було використано MIRA3 (Tescan). Було використано 2 типи детекторів для отримання зображень – детектор відбитих електронів для аналізу гетерогенності складу поверхні та детектор вторинних електронів для аналізу топографії поверхні. Для визначення елементного складу на окремих ділянках поверхні зразку було використано метод енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) INCA X-ACT (Oxford Instruments, UK).

Для аналізу хімічного складу було використано метод інфрачервоної спектроскопії. У роботі було використано Nicolet Nexus 4700 (Thermo Fisher) з приставкою для неповного внутрішнього відбиття для отримання ІЧ спектрів поверхні та прилад Specord IR-75 (Carl Zeiss Jena) для отримання ІЧ спектрів на пропускання. Для отримання ІЧ спектрів порошкових матеріалів

було використано метод таблетування, який полягав у створенні таблетки з KBr як носія та досліджуваного матеріалу при співвідношенні 150:3. Для урівномірення та подрібнення було використано лабораторний кульовий млин. Тиск формування таблетки складав 0,7 МПа. Для отримання ІЧ спектрів низькомолекулярних речовин їх було нанесено тонкою плівкою на KRS 5 вікно. Для отримання ІЧ спектрів полімерів та композицій було нанесено на KBr або KRS 5 вікно методом пневматичного нанесення, після нанесення покритий носій було висушено при 60 °С з повільним нагрівом та охолодженням.

2.4.2. Методи оцінки змочування

Кут змочування було визначено як основний показник для оцінки властивостей водовідштовхування, оскільки є простим та швидким методом контролю. Для отримання чисельного значення кута змочування було використано установку, що складалася з оптичного мікроскопу (об'єктив 3,5х) з цифровою камерою H5D (Delta Optical) (Рис. 2.5.). Перед проведенням вимірювання кутів змочування зразки були висушені при температурі 50 °С, а при вимірюванні підтримувалася температура 20 °С для зразків та пробних рідин. При вимірюванні об'єм краплі, яка наносилася на поверхню, було утримано в межах 20-30 мкл, а саме вимірювання куту змочування (виконання фото) відбувалося в перші 5-10 секунд після нанесення. Далі було проведено аналіз отриманих зображень крапель і визначався кут змочування з обох сторін краплі за допомогою програмного забезпечення ScopePhoto (ScopeTek). На кожній поверхні яка аналізувалася, було нанесено мінімум 5 крапель та зображень для кожної пробної рідини.

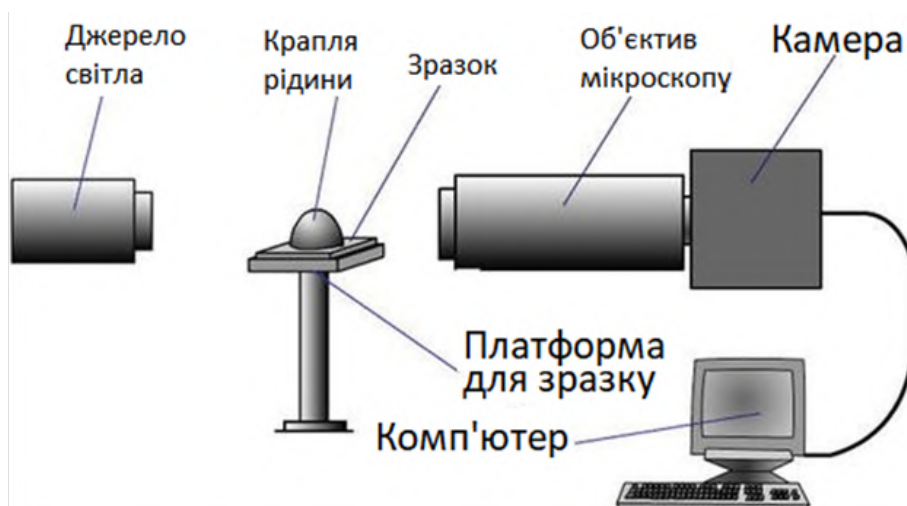


Рис. 2.5 – Схема установки для визначення кута змочування

Оскільки для гідрофільних матеріалів неможливо визначити кут змочування, оскільки присутній капілярний ефект, було використано метод капілярного підняття Уошбурна. Підготовка зразків була наступною: підготовлено суспензію у 5 мас. % в ізопропіловому спирті, нанесено 0,2-0,5 мл отриманої суспензії на предметне скло та висушено при 60 °С протягом 10 хвилин. На отриманих пластинах з тонким шаром порошкового матеріалу було нанесено мітки на відстані 2-3 мм одна від одної. При проведенні дослідження отримані пластини опускалися до першої мітки у пробну рідину та вимірювався час проходження фронту змочування до другої мітки. Час фіксувався за допомогою відеозйомки з кадровою частотою 60 к/с (16,6 мс на кадр). Дослідження проводилося від неполярної рідини (гексан) до полярної (вода), скільки вода може пошкодити або зсунути тонке покриття на склі. Для кожної пробної рідини та зразку було виконано мінімум 5 вимірювань.

Для перерахунків часу капілярного підняття у кут змочування було використано рівняння Уошбурна з наступними припущеннями (2.1):

1. Приймається, що гексан як неполярна рідина повністю змочує поверхню частинок досліджуваного матеріалу, тоді у такому випадку статичний кут змочування такою рідиною є 0°, а косинус рівний 1;
2. Відстань, яку проходить рідина, є однаковою для двох різних пробних рідин, бо використовувався один і той же зразок.

$$\cos\theta_1 = \frac{2\eta_1 \times h_1^2}{r_1 \times \sigma_1 \times t_1} \times \frac{r_2 \times \sigma_2 \times t_2}{2\eta_2 \times h_2^2} = \frac{\eta_1 \times \sigma_2}{\eta_2 \times \sigma_1} \times \frac{t_2}{t_1} \quad (2.1)$$

де η_1 та η_2 – кінематичні в'язкості першої та другої пробної рідини мПа·с, σ_1 та σ_2 – поверхневий натяг першої та другої пробної рідини в мН/м відповідно, t_1 та t_2 – час проходження фронту змочування в с. для першої та другої пробної рідини, відповідно.

Кут змочування поверхні це параметр, який пов'язує між собою поверхневу енергію рідини, що змочує, субстрату, на якому знаходиться ця рідина, та повітря. Поверхнева енергія, у даному випадку, це поверхневий натяг (σ), що виникає на межі поділу фаз між рідиною, твердою речовиною та повітрям. Рівняння Юнга визначає значення кута (2.2):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{ТВ}} - \sigma_{\text{ТВ+Р}}}{\sigma_{\text{Р}}} \quad (2.2)$$

де $\sigma_{\text{ТВ}}$ – поверхневий натяг на межі поділу твердої фази та повітря; $\sigma_{\text{ТВ+Р}}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз твердого тіла та рідини; $\sigma_{\text{Р}}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз рідини та повітря.

Якщо відбувається повне змочування рідиною поверхні, то значення косинусу складає 1, якщо матеріал гідрофобний, тобто значення кута змочування $90 - 180^\circ$ значення косинусу дорівнює від -1 до 0, якщо матеріал гідрофільний, значення косинусу знаходиться у межах від 0 до 1. Згідно рівняння знак косинуса визначає відношення $\sigma_{\text{ТВ+Р}}$ та $\sigma_{\text{ТВ}}$, тобто якщо значення $\sigma_{\text{ТВ+Р}}$ більше $\sigma_{\text{ТВ}}$, то поверхня є гідрофобною (якщо рідина вода).

Метод Зісмана базується на рівнянні Юнга і може бути використаний для неполярних поверхонь. В основі цього методу лежить припущення, що є певне значення поверхневої енергії рідини, яка повністю змочує поверхню, та відповідає критичному поверхневому натягу, що і є поверхневою енергією самого матеріалу [126-128]. Це дає змогу застосовуючи ряд пробних рідин

визначити кут змочування, а далі за допомогою екстраполяції визначити поверхневу енергію поверхні (Рис. 2.6).

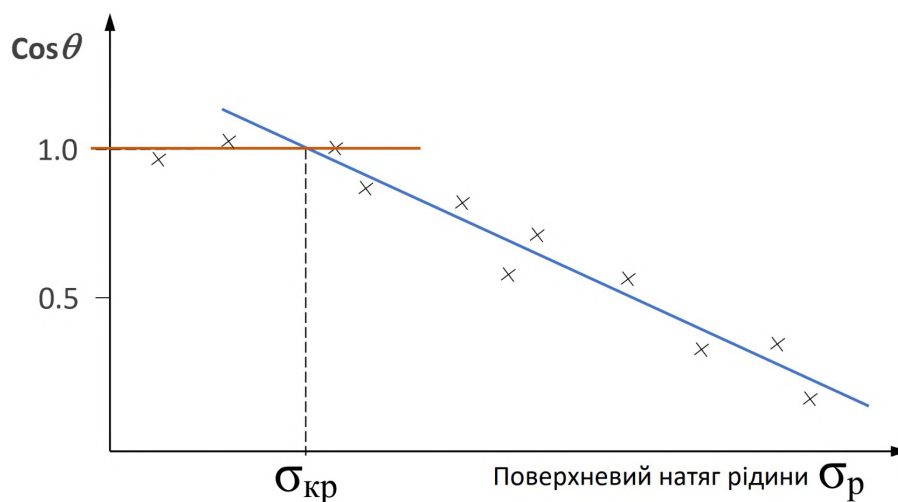


Рис. 2.6 – Приклад графіку Зісмана

Як пробні рідини можуть використовуватися різні речовини:

Вода – 72,1 мН/м;

Гліцерин – 64 мН/м;

Циклогексан – 25,2 мН/м;

ДМСО – 44 мН/м

Етиленгліколь – 48 мН/м;

Пропіленгліколь – 45,6 мН/м;

Диметилформамід – 58 мН/м;

Недоліком такого набору речовин є їх можливість реакції, руйнування, або неможливість прибрати краплю рідини з поверхні. Також існує проблема обмеженості у кількості точок. Варіантом рішення цих проблем є використання сумішей двох речовин для яких було попередньо розраховано значення поверхневого натягу та його компонентів – полярної та дисперсійної. Як пробна суміш може бути суміш води та етанолу [129]. Але маючи розбіжності у температурі середовища при вимірюванні було використане удосконалене рівняння для розрахунку значення компоненти поверхневого натягу суміші:

$$\sigma_{\text{суміші}} = \sigma_{\text{води}} - \left(1 + \frac{aX_{\text{води}}}{1-bX_{\text{води}}}\right) X_{\text{етанолу}} (\sigma_{\text{води}} - \sigma_{\text{етанолу}}) + 10,7 \quad (2.3)$$

де $\sigma_{\text{суміші}}$, $\sigma_{\text{води}}$, $\sigma_{\text{етанолу}}$ – компонента поверхневий натяг суміші, води, етилового спирту, відповідно; $X_{\text{води}}$ та $X_{\text{етанолу}}$ – мольна доля води та етанолу у суміші, відповідно; а та b – емпіричні коефіцієнти, що складають 0,9 та 0,96 відповідно.

Для підтвердження відповідності розрахованих значень поверхневого натягу для сумішей води та етанолу, було виконано порівняння на поверхні алюмінію, без текстури, але який було оброблено модифікатором FOTS. Результати показали, що даний спосіб визначення поверхневого натягу є достовірним і відхилення від індивідуальних сумішей складає ± 3 % (Рис. 2.7).

Метод Зісмана для визначення поверхневої енергії текстурованих матеріалів має недоліки, що зумовлені появою похибки значення кута змочування через виникнення переходу у стан перехідний стан Венцеля з стану Кассі. У такому випадку значення кута змочування зумовлене частково з поверхневою енергією самого досліджуваного матеріалу, а частково зумовлене тим, що частина краплі знаходиться у контакті рідини-повітря.

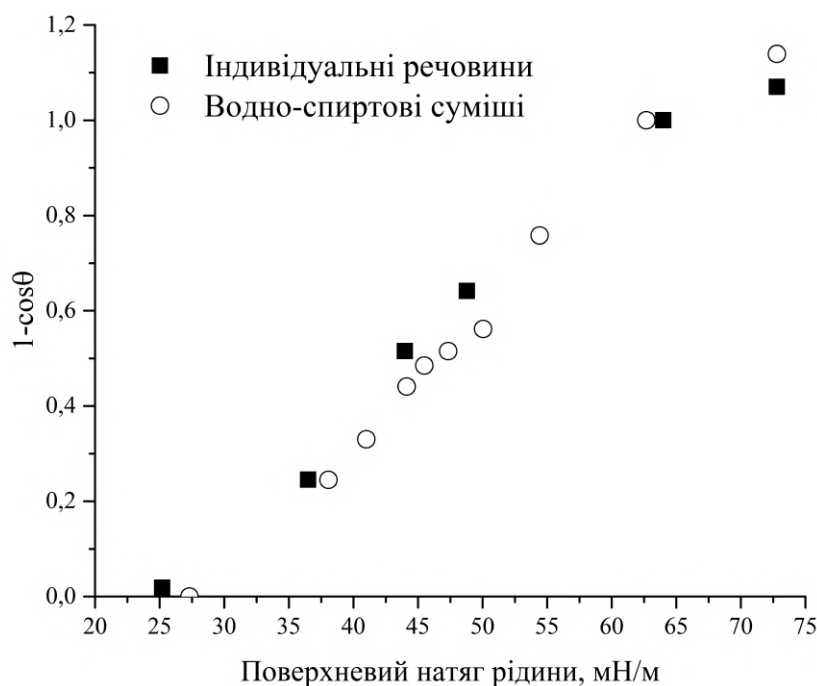


Рис. 2.7 – Графік Зісмана для індивідуальних пробних рідин та водно-етанольних сумішей

2.4.3. Визначення експлуатаційних властивостей водовідштовхуючих поверхонь

Одним з завдань даної роботи є оцінка експлуатаційних властивостей водовідштовхуючих поверхонь, якими є стійкість до дії факторів середовища та здатність збереження водовідштовхувальних властивостей. Як фактори, що діють на поверхні було визначено: УФ випромінювання, дія води (статична та динамічна), комбінація дії води, УФ випромінювання, абразивна стійкість та стійкість до дії рідин з низькою поверхневою енергією.

Випробування на стійкість до УФ випромінювання було виконано за стандартом ASTM D4329, ASTM G 154 та ASTM G 151. Дане випробування є імітацією сонячного світла в середньому та короткому діапазоні 340 UVA. Використовувалася флуоресцентна лампа потужністю 400 Вт. Згідно стандарту ASTM 4329 випробовування проводилось по циклам, які складали 12 годин, де перший етап циклу це 8 годин УФ опромінення при температурі 60 ± 3 °C, другий етап циклу 4 години витримка без УФ випромінювання при

температурі 50 ± 3 °C. Зразки було встановлено на циліндрі, що обертається зі швидкістю 1 оберт на секунду. Циліндр, що тримає зразки занурений в дистильовану воду на $1/3$ свого діаметра. Вода при цьому циркулюється для підтримання температури не вище 60 ± 3 °C.

Випробовування на динамічну дію води було виконано за аналогічною методикою, але без застосування УФ опромінення.

Випробовування на статичну дію води було виконано шляхом занурення дослідних зразків у ємність глибиною 5 см. При виконанні випробування через кожні 30 хв. зразки виймалися з води та просушувалися при температурі 60 °C протягом 20 хвилин. Оцінка змочування визначалася лише після охолодження зразків до кімнатної температури.

Абразивна стійкість була визначена згідно стандарту ASTM D968 та DIN 1164. На поверхню зразку діють потік абразивних частинок – кварцевий пісок з розміром частинок 100 – 250 мкм. На поверхню висипалася фіксована маса піску – 25 г. Потік частинок відбувався по скляній трубі висотою 1,5 м. Зразок було встановлено під кутом 45° до потоку абразивних частинок. Після проходження кожних 25 г. піску було видалено його залишки методом обдуву, а далі визначалися кут змочування поверхні, кут скочування та зміна маси зразку.

Для визначення мінімального значення стійкості покриттів до дії рідин з низьким поверхневим натягом, яке ще забезпечує збереження стану Кассі та високих водовідштовхувальних властивостей, було застосовано метод Зісмана.

2.5. Статистична обробка результатів експериментів

У роботі було виконано первинну обробку експериментальних результатів, знайдено середнє значення та довірчі інтервали з використанням критерія Стюдента (рівень довірчої вірогідності 95 %). Оцінка межі довірчого інтервалу розрахована за формулою (2.4).

$$X = \frac{\sigma \cdot ts}{\sqrt{n}} \quad (2.4)$$

де σ – середньоквадратична похибка, ts – значення критерія Стюдента, n – кількість значень у вибірці.

Якщо для дослідження було використано стандартизовані методики, у яких вже вказано методику статистичної обробки, то виконувалася статистична обробка згідно стандарту без додаткових розрахунків.

Для розрахунку середньоквадратичного відхилення результатів було використано формулу (2.5):

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (2.5)$$

де x_i – це значення результату експерименту, \bar{x} – це середньоарифметичне значення отриманих результатів; n – кількість проведених досліджень.

Для забезпечення відтворюваності результатів експериментальних досліджень та визначення необхідної кількості проведення паралельних дослідів було застосовано критерій Кохрена, згідно з яким проводилось розрахунки. Результати розрахунків було порівняно з критерієм Кохрена при достовірності, що складає 0,95. Для перевірки гіпотез при проведенні апроксимації був застосований f -критерій Фішера. Для кожної серії паралельних дослідів було обчислено середнє арифметичне значення функції відгуку (2.6):

$$\bar{y} = \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k y_i \quad (2.6)$$

Розрахунковий критерій Кохрена було використано для проведення перевірки відтворюваності досліджень (2.7):

$$G = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^k S_k} \quad (2.7)$$

де S_{max}^2 це максимальна середньоквадратична дисперсія, $\sum_{i=1}^k S_k$ це сума значень дисперсії.

Для статистичної обробки та виконання апроксимації було використано програмне забезпечення, що включає статистичну обробку OriginPro 12.0 (OriginLab) та Excel (Microsoft).

2.6. Висновки до розділу 2

1. Було обґрунтовано вибір екстрактивного методу текстуровання поверхонь металів, суть якого базується на абляції за допомогою фемтосекундного лазера. Цей метод дозволяє формувати мікро- та нанотекстуру з використанням методики LIPSS;

2. Обґрунтовано вибір адитивної технології для створення текстурованих поверхонь, які мають водовідштовхуючі властивості. Адитивна технологія полягає у формуванні тонкого шару полімерного покриття, що складається з плівкоутворювача та неорганічних частинок, які формують мікро- та нанотекстуру на поверхні. Нанесення такого покриття відбувається за звичної технології лакофарбових матеріалів, що вирішує проблему масштабованості та сприяє зниженню собівартості;

3. Здійснено вибір неорганічних наповнювачів для створення мікротекстури, яким є промислово доступні матеріали з необхідною формою частинок та гранулометричним розподілом. Для створення нанорівня використовується пірогенний діоксид кремнію;

4. Для зниження поверхневої енергії отриманих текстур для обох методів одержання обґрунтовано використання аліфатичних, кремнійорганічних та фторкремнійорганічних сполук для модифікації;

5. Обґрунтовано вибір інструментальних методів дослідження топографії та хімічного складу отриманих поверхонь. Для визначення параметрів змочуваності було модифіковано існуючі методики для збільшення точності. Вибрано методи оцінки стійкості під впливом факторів зовнішнього середовища – абразивної дії, води, УФ випромінення та їх комбінації.

Публікації за даним розділом:

Статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Vasilyev, G. S., Rodin, A. M., Vanagas, E. (2022). Wetting patterns of liquid-repellent femtosecond laser textured aluminum surfaces. *Coatings*, 12(12), 1852. <https://doi.org/10.3390/coatings12121852>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2079-6412). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2352-4928). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

3. 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>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (ISSN 1729-3774, E-ISSN 1729-4061). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2017). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, редагування статті.*

Статті у наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. Baklan, D. (2023). Determination of the resistance of water-repellent properties to ultraviolet radiation on self-hydrophobized surface textures of AISI 304 steel. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(70), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.277986>

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Glukhovsky, V. (2022). Aspects of wetting of hydrophobized surfaces textured by a femtosecond laser. Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences, 313(5), 52–55. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-313-5-52-55>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

3. Myronyuk, O., Baklan, D. (2022). Aging analysis of textured water-repellent coatings under ultraviolet radiation and water. Technology Audit and Production Reserves, 4(3(66)), 12–15. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.263528>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

4. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В., Новосельцев, А.В. (2021). Оцінка поверхневої енергії твердих тіл з використанням двокомпонентних сумішей пробних рідин. Вісник Хмельницького національного університету, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

5. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В. (2021). Визначення поверхневої енергії стохастичних супергідрофобних структур на основі карбонату кальцію. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, (4), 204–209. <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/31>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

6. 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>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

РОЗДІЛ 3. СТВОРЕННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА

Субстратом для формування текстури екстрактивним способом є алюміній сплав 6061, який є поширеним сплавом у сфері автомобілебудування та авіаційній промисловості. У даному розділі досліджуються утворені текстури на мікрорівні, нанорівні та при їх поєднанні. Також оцінюється вплив анодування на формування мікро- та нанотекстури на поверхні.

Метод лазерної абляції дозволяє створювати чіткі та правильні структури ніж ті, що отримуються адитивно методом напилення. При цьому застосування фемтосекундного лазера дозволяє зменшити розміри та кількість облою після проходження лазера [130]. Завдяки чому, такі поверхні можуть виступати модельними для порівняння геометрії текстури на поверхні та їх водовідштовхуючих властивостей.

Завдання зниження поверхневої енергії було досягнуто обробкою гідрофобізаторами, що можливе за рахунок наявності оксиду алюмінію та -ОН груп на поверхні, які утворюються при обробці лазером та дії атмосферного кисню.

3.1. Аналіз лазерного текстурування анодованого алюмінію

У роботі було виготовлено зразки з текстурами у виді стовпчиків, отворів та ліній на поверхні 6061 алюмінію. Товщина субстратів складала 2 мм, а розміри 20×20 мм². Після виконання текстурування оброблені пластини було промито в ультразвуковій ванні у середовищі ізопропілового спирту. Після промивки зразки було висушено та залишено на 1 місяць при атмосферних умовах.

На Рис. 3.1 наведене СЕМ фото отриманої за допомогою лазерної абляції мікроструктури на алюмінії (мА). З фото видно, що текстурована

поверхня відрізняється від аналогічних структур, що було отримано без попереднього анодування [131]. У випадку анодованих зразків утворені структури є рівними та мають рівні краї. Верхня частина структур є плоскою та поверхня між самими структурами є відносно рівною, хоча присутні каверни, сколи та уламки.

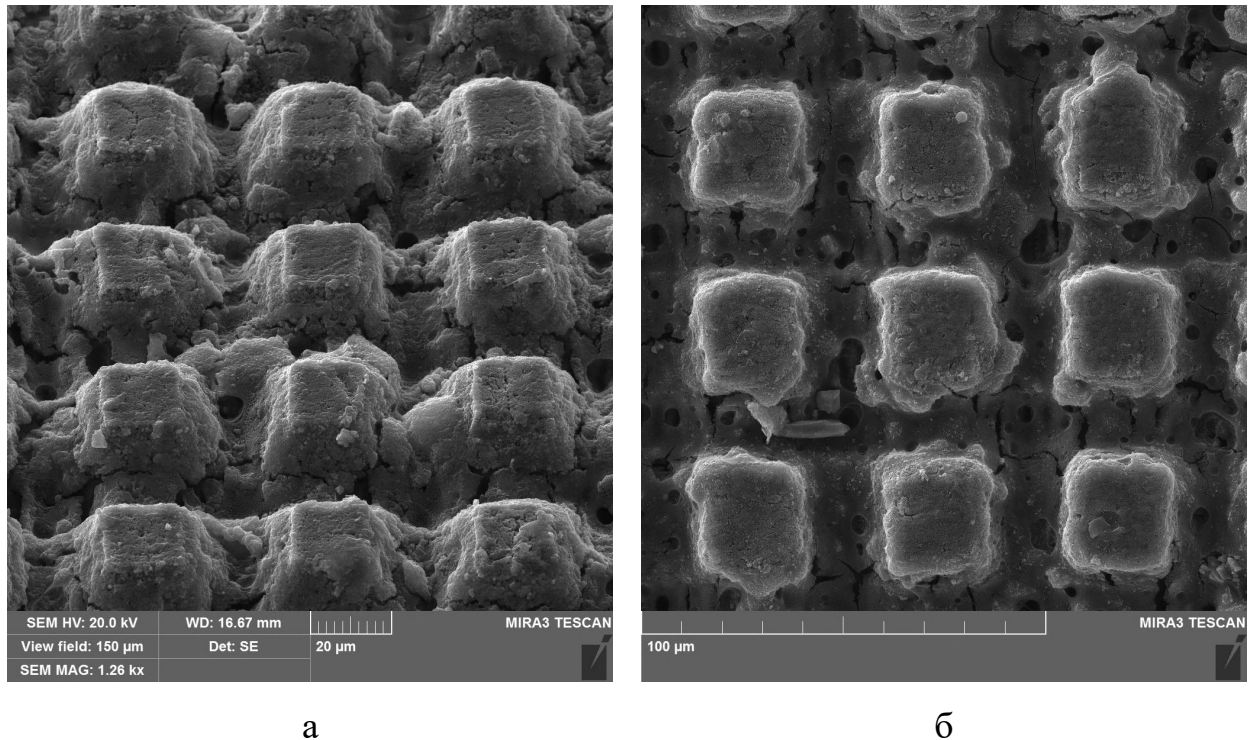


Рис. 3.1 – СЕМ фото зразку з мікротекстурою (МА): а – фото зразку під кутом 45°; б – фото зразку під кутом 0°

Структурні елементи зразка МА (Рис. 3.1) мають вигляд стовпчиків з квадратним перерізом з розміром сторони 28 ± 1 мкм та середньою висотою 14 ± 1 мкм. Розміри траншеї між стовпцями становить 16 мкм. Шар матеріалу, який знаходиться між стовпчиками, має нерівності через оплавлення алюмінію, що знаходиться під тонким шаром оксиду, але краї лишаються рівними і не мають прогинів. Верхня частина стовпчиків складається із оксиду алюмінію та має форму усіченої піраміди з плоскою ділянкою квадратної форми зі стороною 16-20 мкм. Поверхня цієї плоскої ділянки зверху містить дефекти у виді тріщин або спученостей, утворених при

проходженні променю лазеру. Уламки та сколи, які можна знайти у траншеї, мають зерноподібну структуру з розміром від 1 - 10 мкм.

З аналізу СЕМ фото поверхні встановлено, що частка площі залишкового оксидного шару від площі основи пірамід становить приблизно 26 % та 12 % від всієї загальної площі проекції.

Поверхня зразків О.1, О.2 та О.3 має іншу структуру, яка була отримана не лазерним скануванням, а послідовними імпульсами лазеру в одну точку. З СЕМ фото (Рис. 3.2) отриманих поверхонь видно, що відстань між центрами отворів складає 45 ± 1 мкм, але діаметри отворів відрізняються і складають 19, 16 та 11 мкм для зразків О.1, О.2 та О.3, відповідно. Проміжок між отворами складає 22-25 мкм та зайнятий шаром необробленого алюмінію. Видно, що дефекти у вигляді облою є більшими для зразка з ширшим діаметром отворів, що пояснюється більшою кількістю лазерної абляції під час обробки поверхні. Зразки з такою текстурою не мають ефекту зміни геометрії внаслідок плавлення металу.

Маючи данні про геометрію текстури на поверхні, можливо приблизно оцінити значення кута змочування застосувавши рівняння Кассі-Бакстера (3.1) для отриманих структур:

$$\cos \theta_c = f_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (3.1)$$

де θ_c – кут змочування на поверхні з текстурою; θ_1 – кут змочування для гладкої поверхні без текстури; f_1 – частка поверхні твердої речовини, що контактує з краплею.

Така оцінка є наближеною, адже не враховує наявність утворень на нанорівні, такі як облой, але такий підхід дає можливість знайти його наявність, якщо будуть отримані значення, що мають значне відхилення від розрахованих.

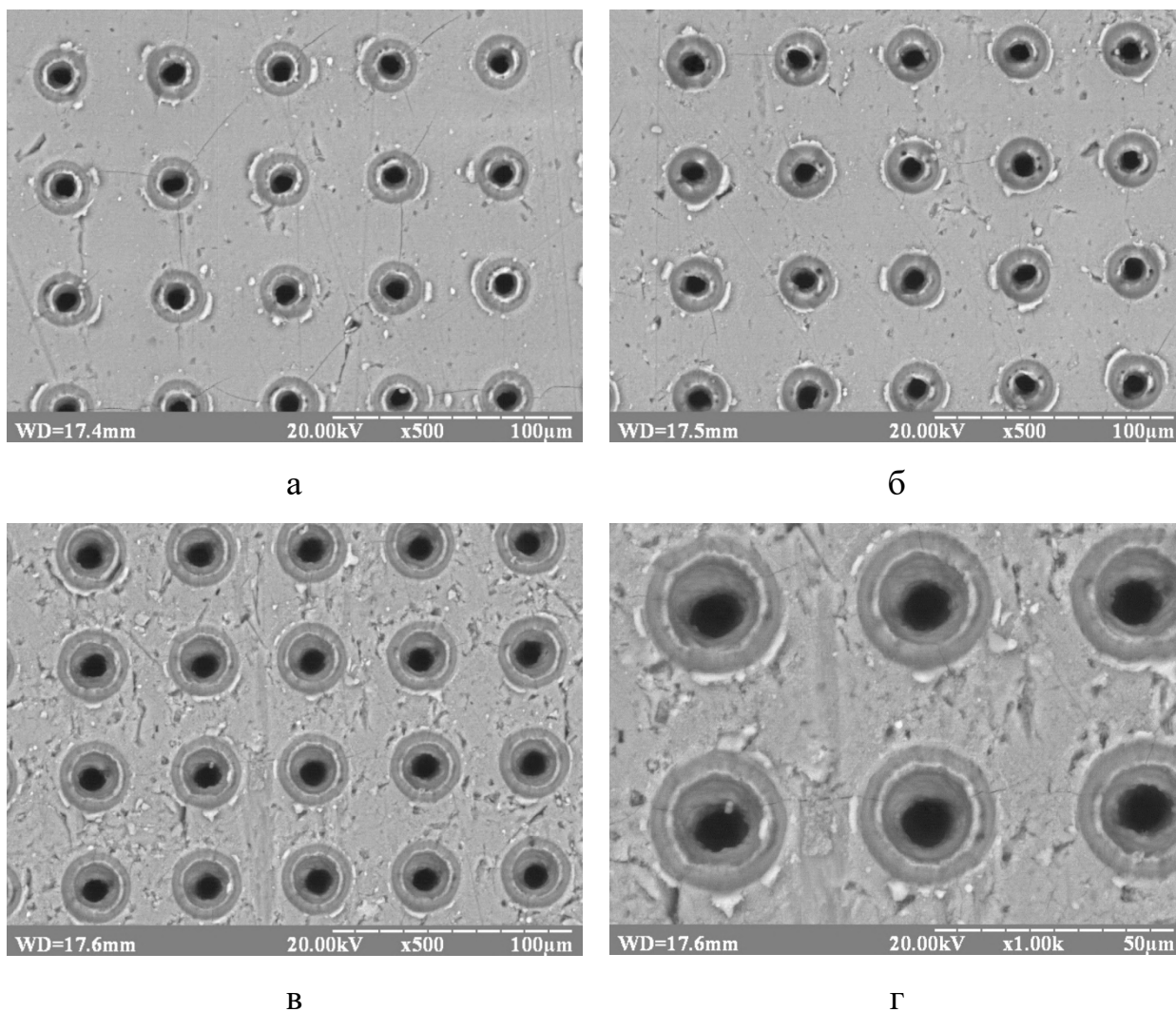


Рис. 3.2 – СЕМ фото зразку з текстурою у формі отворів: а – 0.1; б – 0.2; в та г – 0.3

Відповідно до отриманої геометрії текстури частка поверхні, яка знаходиться у контакті з краплею рідини для зразка з мікротекстурою (мА) у вигляді стовпчиків складає значення коефіцієнту f_1 0,21, а зразка з текстурою у виді отворів не менше 0,8. Повітря є повністю гідрофобним та не утворює кут змочування з поверхнею, тому можна прийняти, що кут становить 180° . У роботах [132, 133] наводиться, що для поверхонь, що містять шар модифікатору на основі алкілсилану, значення куту змочування водою становить 94° . Якщо було виконано модифікацію фторсиланами, то кут буде становити 106° . У такому випадку, можна розрахувати теоретичні значення кутів змочування води для зразку з мікротекстурою і обробленого

алкоксиланом становитимуть 144° , а у разі обробки фторсиланами кут змочування буде становити вже 148° . У той же час якщо обробити алкоксисиланом та фторсиланом зразок з текстурою у виді отворів «О.3» значення будуть складати 104° та 114° , відповідно.

Поверхня анодованого шару складається з оксиду алюмінію і є гідрофільною – значення кута змочування водою 45° також крапля води повністю зникає у пори на поверхні через наявність капілярного ефекту. Кут змочування пасивованого алюмінію не змінюється протягом часу при витримці на повітрі, але такий перехід змочування можливий для поверхні алюмінію без анодування [134].

Для придання гідрофобних властивостей поверхню було оброблено рядом модифікаторів: ізобутилтриетоксисиланом (Protectosil 100NK); сумішшю декаметилциклопентасилоксана та октаметилциклотетрасилоксана (Dowsil HV 495); триетоксиоктилсилан (OcTES) (Dowsil 87); етоксилатом вторинного спирту (Xiameter MEM-0347G); гідрокси-термінованим полідиметилсилоксаном (Xiameter PMX-0156); поліметилгідрогенсилоксаном (Xiameter MNH-1107). З усіх перерахованих гідрофобізаторів для поверхні анодованого алюмінію модифікація була успішною тільки для поліметилгідрогенсилоксану.

Обробка поверхні гідрид силоксанами дозволяє досягти гідрофобних властивостей. Це відбувається за рахунок реакції оксиду алюмінію, а саме гідроксильними групами, на поверхні [135, 136]. Дана реакція може проходити за кімнатної температури та стандартної атмосфери, що є корисним для легкого масштабування.

Для підтвердження хімічної обробки поверхні алюмінієвих поверхонь було отримано ІЧ спектри (Рис. 3.3). ІЧ-спектр поліметилгідрогенсилоксану має піки поглинання на хвильових числах 2966 та 2902 см^{-1} , що відповідають за асиметричні та симетричні валентні коливання С-Н груп відповідно. Пік високої інтенсивності при 2166 см^{-1} відповідає коливанням Si-H груп. На спектрі присутні асиметричні та симетричні коливання зв'язків –Si у групах

–O–Si– при 1093 та 1047 см^{-1} відповідно. Також присутні симетричні коливання зв'язків –Si–C– при 1261 см^{-1} та асиметричні коливання C–H груп на 1407 см^{-1} . ІЧ-спектр поверхні відповідає ІЧ спектру анодованого алюмінію [137, 138], але на спектрі текстурованого алюмінію відсутній пік, що відповідає адсорбованій воді та знаходиться у зоні 3200-3400 см^{-1} .

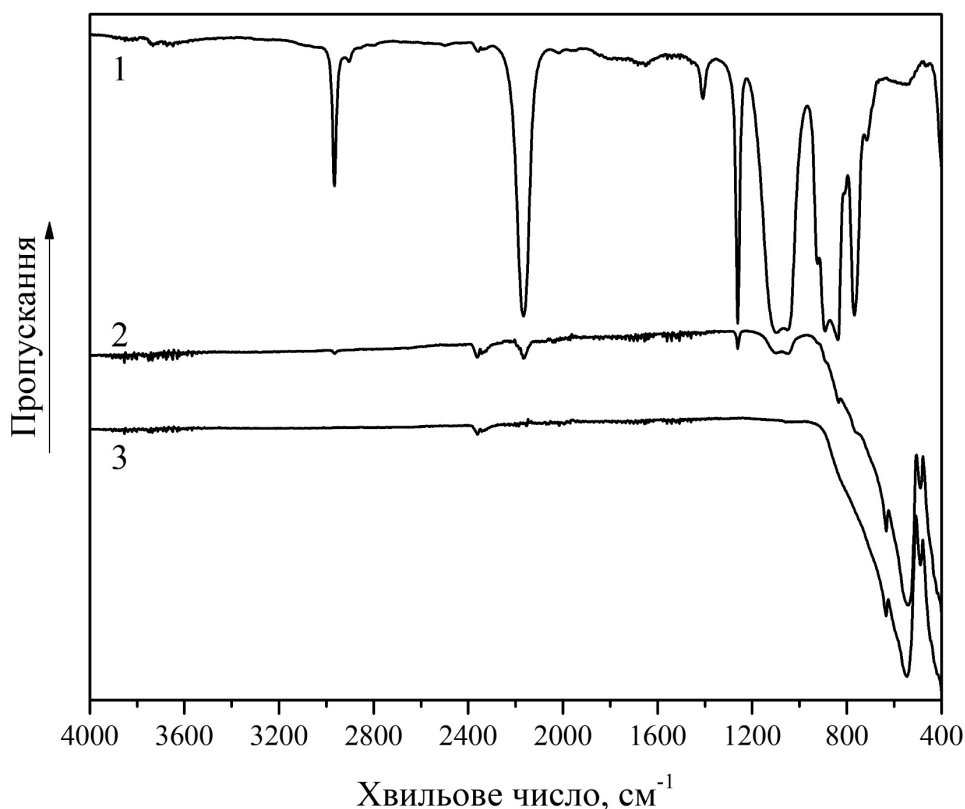
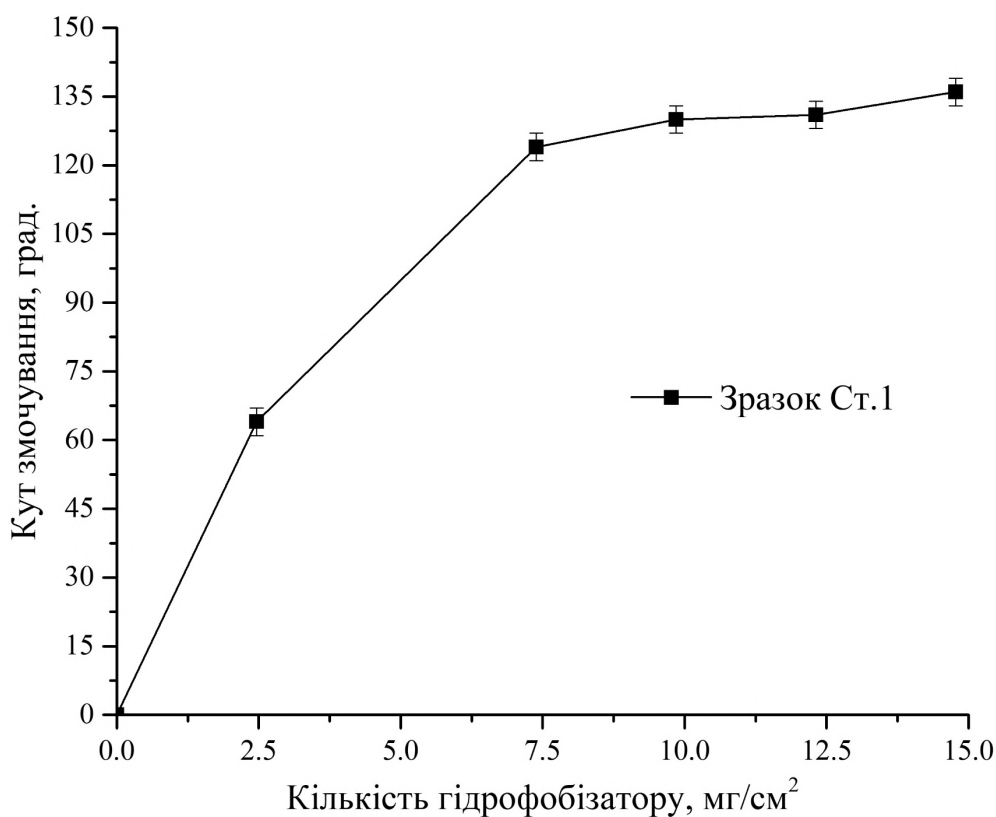


Рис. 3.3 – ІЧ спектри: 1 – поліметилгідрогенсилоксан; 2 – оброблена поверхня алюмінію; 3 – поверхня алюмінію після лазерного текстурування

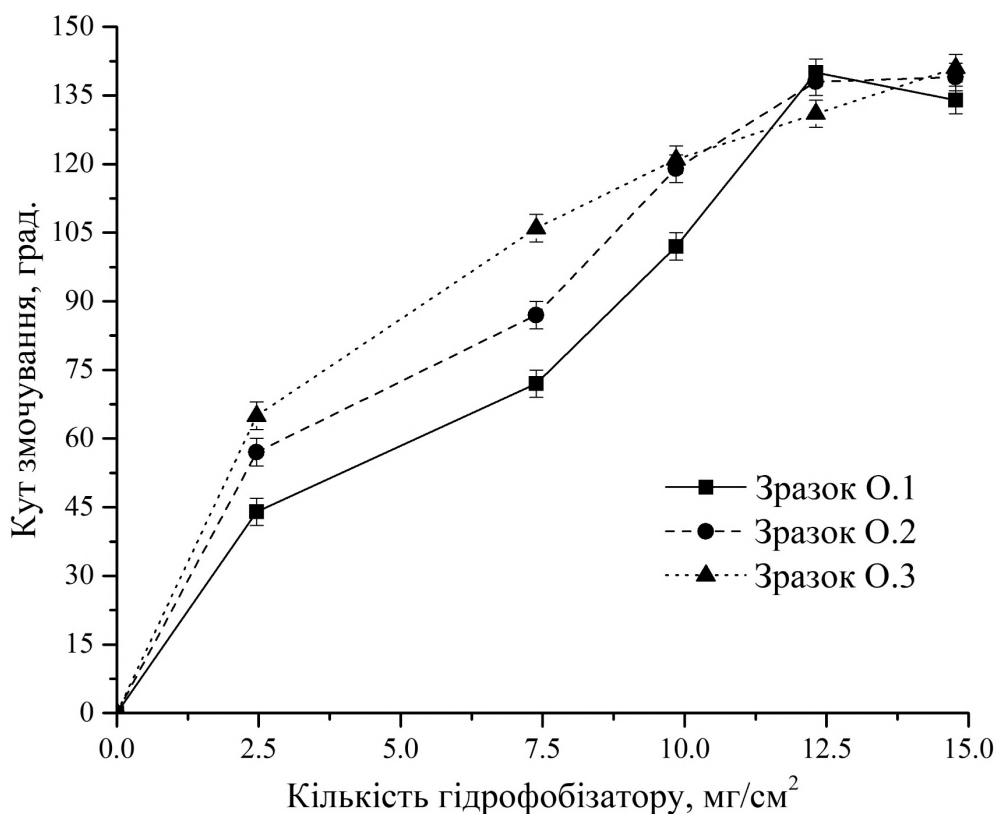
ІЧ-спектр матеріалу, який було оброблено поліметилгідрогенсилоксану, підтверджує наявність модифікації поверхні і наявності полімеру. На ІЧ-спектрі присутні асиметричні та симетричні коливання C–H груп з тим же положенням як і у рідкого поліметилгідрогенсилоксану. Важливою відмінністю є зсув на 5 см^{-1} піку, що відповідає коливанням Si–H груп, тобто у обробленого матеріалу присутній пік на 2161 см^{-1} . Також його інтенсивність відносно піку на 2966 см^{-1} від групи C–H є більшою у 2,8 рази у порівнянні з чистим поліметилгідрогенсилоксаном. Одним з можливих пояснень може

бути наявність водневих зв'язків між модифікатором та поверхнею алюмінію.

Було проведено визначення оптимальної кількості модифікатора для порівняння ефективності відштовхувуючих властивостей. Для цього на текстуровану лазером поверхню наносилося по крапельно 0,05 мас. % розчин поліметилгідридсилоксану у ксилолі. Наносилася певна кількість розчину на поверхню алюмінію при кімнатній температурі, а далі висушувалися при 80 °С протягом 10 хв. Після охолодження було проведено вимірювання кута змочування. Далі проводилося знову нанесення розчину та процес повторювався. Результати вимірювань кута змочування наведено на Рис. 3.4.



а



б

Рис. 3.4 – Залежність кута змочування водою оброблених текстурованих поверхонь: а – зразок МА; б – зразки О.1, О.2 та О.3

Згідно Рис. 3.4 видно, що збільшення куту змочування водою спостерігається при мінімальній кількості модифікатора ($2,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^2$). Стабільна гідрофобізація вже досягається при концентраціях близько $7,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^2$ для текстури у вигляді стовпчиків, а для текстури у вигляді отворів – $12 \text{ мг}\cdot\text{см}^2$. Найбільші значення кутів змочування водою, що було досягнуто, складають 135° при кількості гідрофобізатора вище $10 \text{ мг}\cdot\text{см}^2$. Згідно виконаної теоретичної оцінки можливого кута змочування за моделлю Кассі-Бакстера (3.1) отримані експериментальні значення є близькими для зразків з текстурою у вигляді стовпчиків. Але отримані значення кута змочування є вищими ніж ті, що було розраховано для текстури у вигляді отворів. Можливою причиною більшого кута змочування є наявність додаткових структур у вигляді облою, які спостерігаються навколо отворів текстури, та мікрочастинок оксиду алюмінію на поверхні [139].

З графіків (Рис. 3.4) видно, що нанесена кількість поліметилгідрогенсилоксану перевищує кількість, що необхідна для створення мономолекулярного шару модифікатора на поверхні. Таке явище можна пояснити тим, що при висушуванні розчину, концентрація модифікатора збільшується, а також при висушуванні залишок гідрофобізатору може нерівномірно розподілятися по створеним структурам. Таким чином, при висушуванні текстури у вигляді стовпчиків фронт розчину першим проходить верхівки структур, тоді модифікація повної висоти стовпчиків можлива тільки при високих концентраціях.

При надлишку гідрофобізатора не вдається досягти супергідрофобного стану (Табл. 3.1), хоча і отримані кути змочування є близькими до теоретично розрахованих значень. Значення кутів змочування залежить від наявності текстури на поверхні, ніж від виду або геометричних параметрів цієї структури.

Таблиця 3.1

Значення кутів змочування водою текстурованого анодованого алюмінію

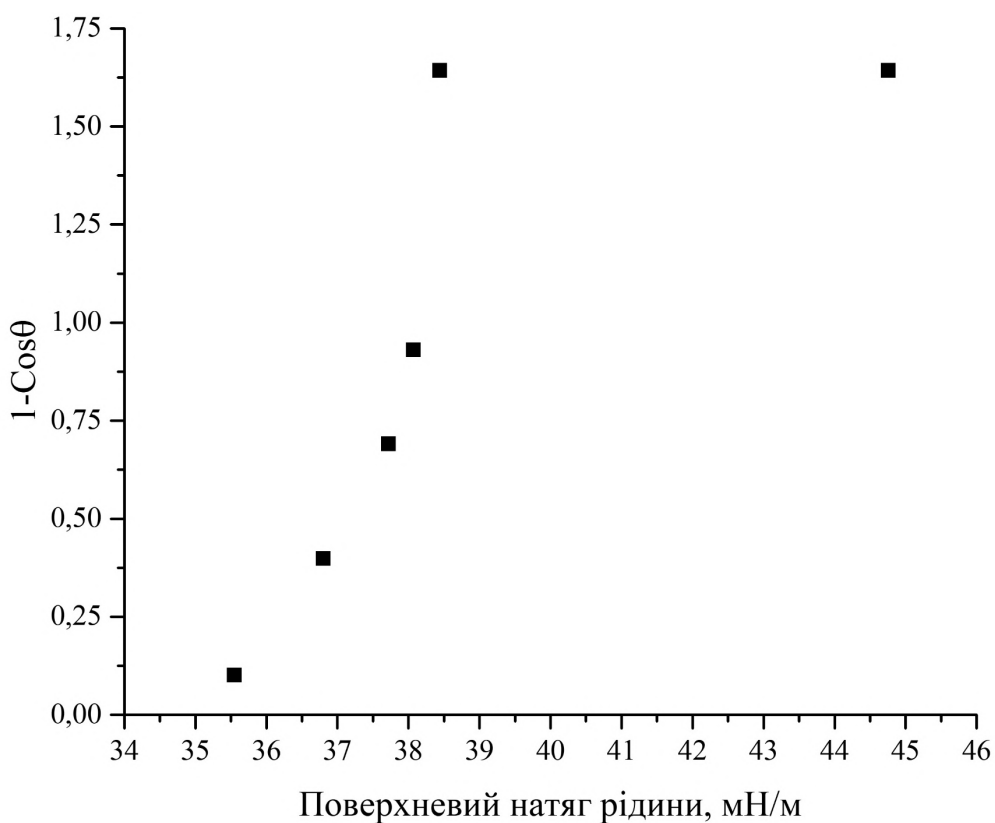
Позначення зразку	Кут змочування водою, град.
Без текстури	55 ± 2
мА	132 ± 3
О.1	125 ± 3
О.2	132 ± 3
О.3	134 ± 3

Методом Зісмана було використано для встановлення поверхневого натягу отриманих та модифікованих текстур. Суть методу полягає у визначенні такого поверхневого натягу при якому спостерігається повне змочування поверхні. Обмеження даного методу полягають у тому, що метод підходить тільки якщо поверхневий натяг складається з дисперсійної

складової, у той же час полярна складова або іонна повинні бути відсутні [140].

Результати з визначення поверхневої енергії наведені на Рис. 3.5 у вигляді графіків Зісмана.

Отримані значення критичного поверхневого натягу складають приблизно 35 мН/м для текстури у вигляді стовпчиків та приблизно 33-34 мН/м для текстури у вигляді отворів. Ці значення є вищими у порівнянні з значеннями плівки поліметилгідридсилоксану, що складають 20 мН/м [141]. Однією з причин може бути присутність на поверхні деякої кількості Si-H груп, які могли залишитися непрореагованими з поверхнею оксиду алюмінію, що, у свою чергу, може збільшувати значення поверхневого натягу.



а

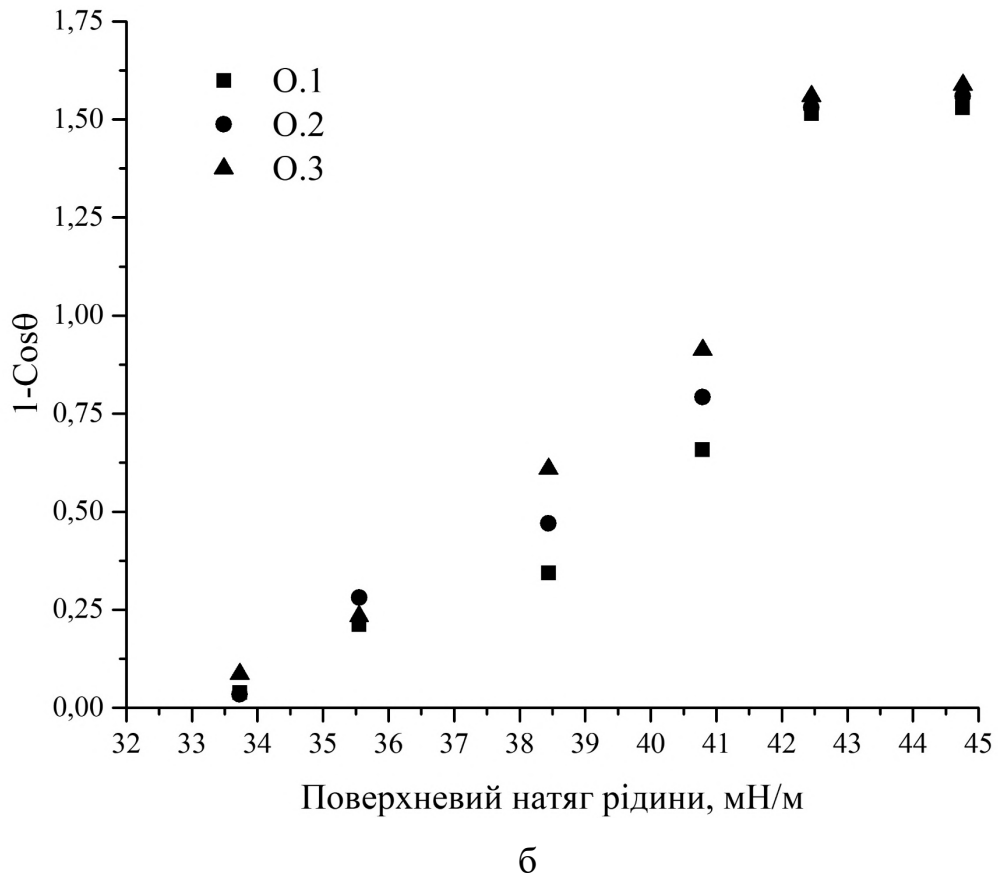


Рис. 3.5 – Графік Зісмана: а – зразок мА; б – зразки О.1, О.2 та О.3

Особливістю використання анодованого алюмінію є відсутність напливів та облою матеріалу при лазерному текстуруванні, які присутні при обробці неанодованого алюмінію [142, 143]. Такий варіант хоч і дозволяє отримати більш чисті та правильні структури, але відсутність нанорівня на цій поверхні не дозволяє отримати високі значення кута змочування. Відповідно, оксидний шар є відмінним субстратом для точного текстурування на мікрорівні, але для отримання супергідрофобних покриттів необхідна наявність наноструктури.

3.2. Порівняння нанотекстури та мікроструктури на поверхні неанодованого алюмінію

Отримання наноструктурованого шару на поверхні алюмінію є важливим завданням, вирішення дозволить створювати супергідрофобні поверхні з більшим кутом змочування водою. [144, 145].

Для порівняння з мікротекстурою було виготовлено зразки, на яких присутня тільки нанотекстура. Одержана текстура (Рис. 3.6) не є LIPSS структурами, оскільки на ній відсутні повторювальні елементи, але дана поверхня має вигляд схожий на фрактальні структури. Створена текстура у мікромасштабах (Рис. 3.6 а) є однорідною за виглядом, але присутні включення у вигляді каверн або тріщин шириною до 0,5 мкм та довжиною до 10 мкм. При більших збільшеннях на СЕМ фото (Рис. 3.6 б) видно, що стінки цих тріщин сформовані з агрегатів наночастинок з середнім розміром на рівні 100 нм. Після лазерної обробки отримані поверхні алюмінію були промиті ізопропиловим спиртом та витримано в ультразвуковій ванні протягом 10 хвилин.

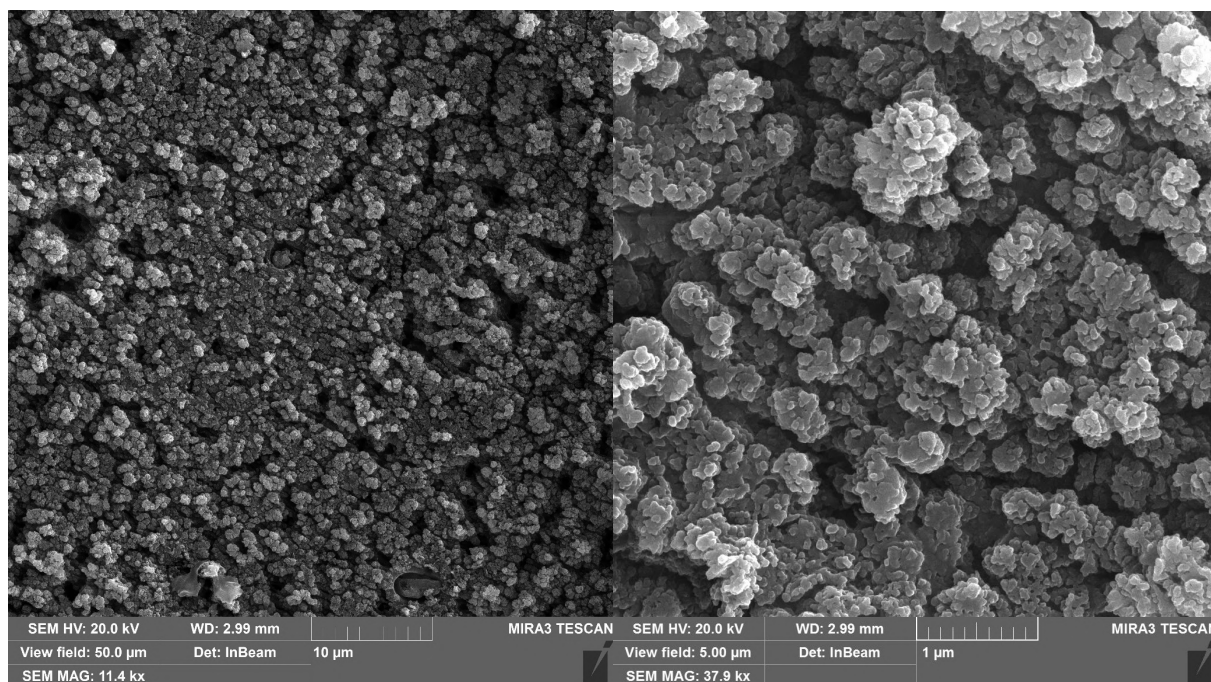


Рис. 3.6 – СЕМ фото отриманої нанотекстури

Для перевірки можливості прогнозування стабільності станів Кассі та станів Венцеля для текстурованих водовідштовхуючих поверхонь було оброблено гідрофобізаторами мікротекстурою (мА), нанотекстурою (нА) та без текстури (пЛА), як референс. Модифікаторами було вибрано октилтриетоксисилан (OcTES) та його фтор-заміщений аналог 1H,1H,2H,2H-Перфтороктилтриетоксисилан (FOTS). Це дозволило збільшити кут змочування водою до значень 164° (Рис. 3.7). Кут змочування для текстурованих поверхонь залежить від геометрії текстури на поверхні і від хімічного складу цієї поверхні, що додатково підтверджує дані з літератури.

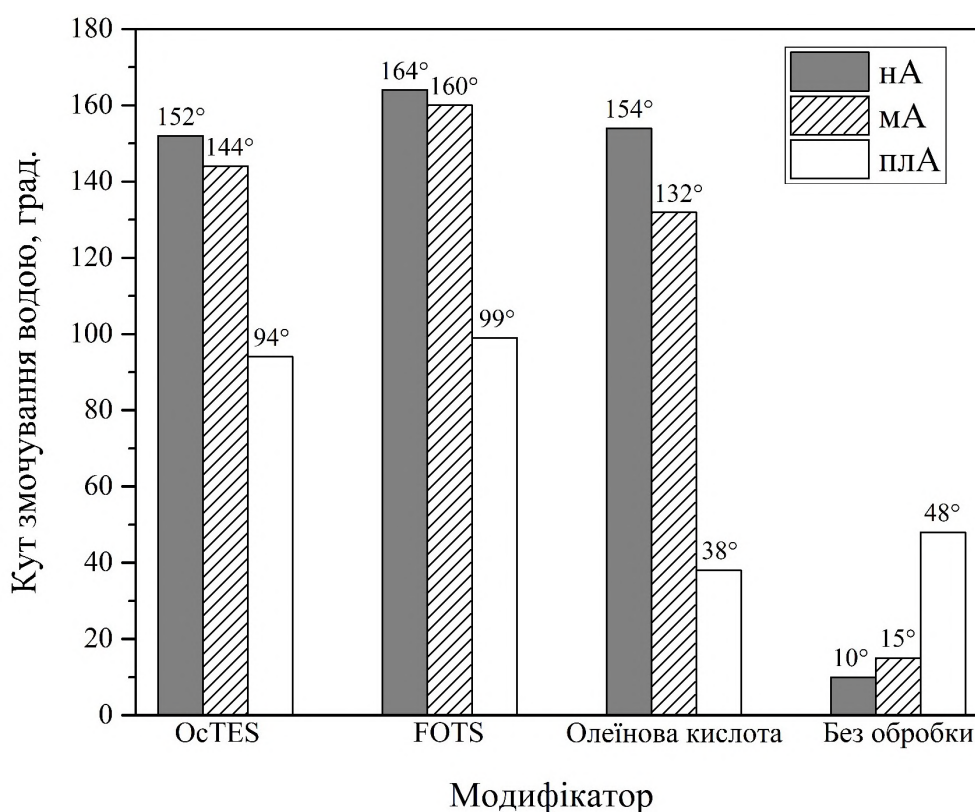


Рис. 3.7 – Кути змочування водою для текстурованих поверхонь

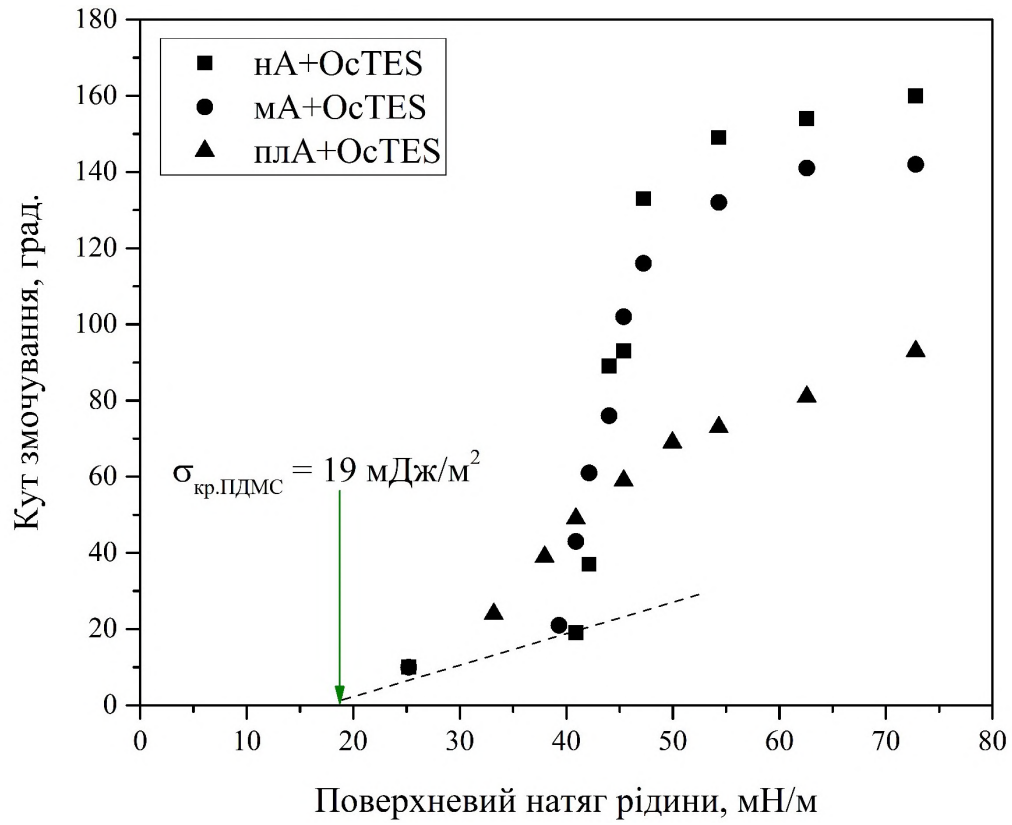
Поверхня з нанотекстурою має більші кути змочування водою ніж мікротекстура при застосуванні всіх модифікаторів. Модифікатор FOTS дозволяє отримати найвищі значення кута для всіх видів поверхонь. Олеїнова кислота та OcTES показують майже схожі результати для зразку нА. У той

же час для зразку з мікротекстурою більш ефективним модифікатором є OcTES.

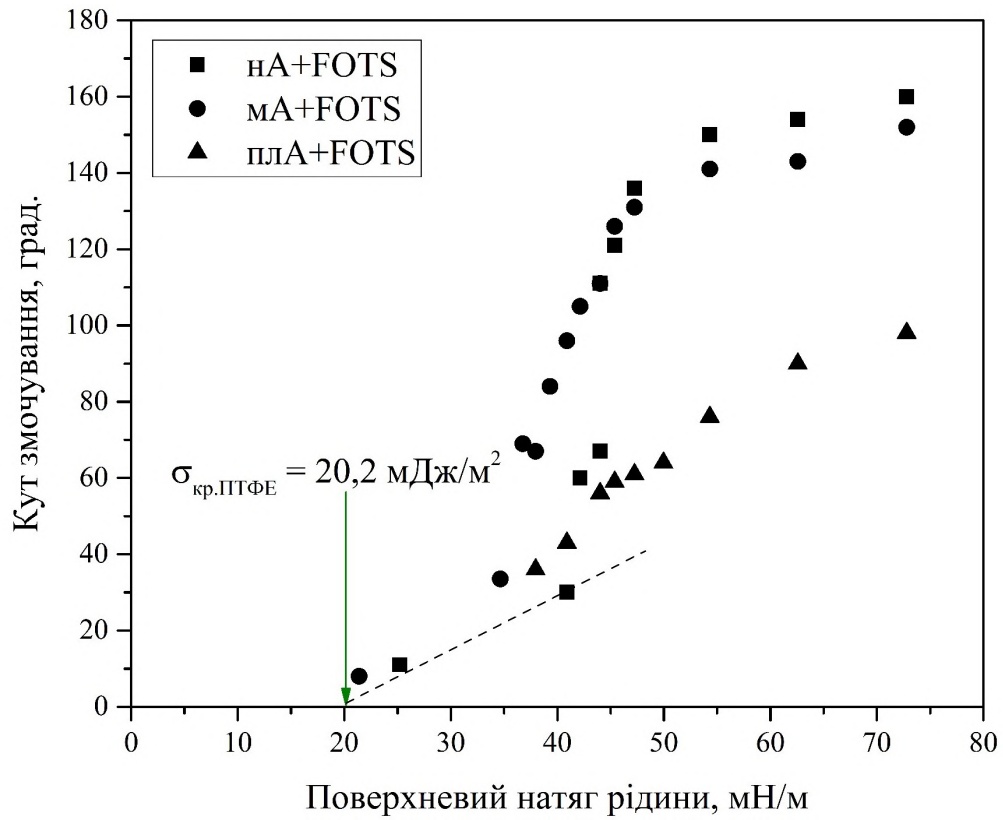
Спостерігається зменшення кута змочування водою для зразку плА, що було оброблено олеїною кислотою, це можна пояснити можливістю відсутністю орієнтації молекули жирної кислоти на поверхні, оскільки при обробці лазером змінюється хімічний склад поверхні.

Було досліджено залежність кута змочування тестової рідини від її поверхневого натягу на поверхнях текстурованого алюмінію. Ця залежність має особливий вигляд (Рис. 3.8) – крива має дві ділянки. Перша це поступове зменшення кута змочування до рідини з поверхневим натягом приблизно 47 мН/м, а далі спостерігається спад. Друга частина кривої знаходиться у діапазоні поверхневої енергії рідини від 30 до 45 мН/м, що можна екстраполювати до точки перетину осі X, тобто на значення критичного поверхневого натягу.

Пласкі поверхні, що було модифіковано OcTES та FOTS, має інший вид кривої Зісмана, де спостерігається точка зламу при 40-45 мН/м поверхневого натягу тестової рідини.



а



б

Рис. 3.8 – Кут змочування ($\pm 3^\circ$) тестової рідини на текстурованих алюмінієвих поверхнях, поверхню яких модифіковано: а – OcTES; б – FOTS

Використання рівняння Кассі-Бакстера (3.1) дозволяє прогнозувати частку поверхні, яка взаємодіє з тестовою рідиною [146]. Якщо припустити, що текстура на поверхні зразка з у вигляді зрізаних пірамід, є близькою до структури теоретичної моделі – прямокутних стовпчиків, тоді частку поверхні, що знаходиться у контакті з рідиною, можна розрахувати за рівнянням (3.2):

$$f_1 = \frac{\cos\theta_c + 1}{\cos\theta_1 + 1} \quad (3.2)$$

де $\cos\theta_c$ кут змочування для текстурованої поверхні, f_1 частка поверхні, що контактує з рідиною, $\cos\theta_1$ кут змочування рідини на нетекстурованій поверхні.

Коефіцієнт f_1 залежить від типу структур на поверхні, тобто текстури та модифікатора (Табл. 3.2). Найнижчі значення коефіцієнту досягаються для нанотекстури. Для мікротекстури FOTS є більш ефективним модифікатором ніж OcTES.

Таблиця 3.2

Кути змочування водою та частка змоченої поверхні на текстурованих зразках

Зразок	Кут змочування водою, град.	Частка змоченої поверхні
мА + OcTES	144 ± 3	0,21
нА + OcTES	152 ± 3	0,07
пЛА + OcTES	94 ± 3	1
мА + FOTS	160 ± 3	0,14
нА + FOTS	164 ± 3	0,07
пЛА + FOTS	99 ± 3	1

Залежність частки поверхні, що змочується пробною рідиною, від поверхневого натягу цієї рідини наведено на Рис. 3.9. У мікротекстурованому зразку видно, що змочування відбувається тільки з оксидним шаром на вершинах структур. Згідно цього частка площі від загальної площі поверхні становить 12,6 % ($f_1 = 0,126$), якщо припустити, що поверхня зрізаних пірамід є пласкою. Згідно Рис. 3.11 та Рис. 3.12 це значення відповідає стабільному стану Кассі для зразку мА. Для нанотекстурованого зразку видно, що при стабільному стані Кассі покриті тільки наноструктури на поверхні.

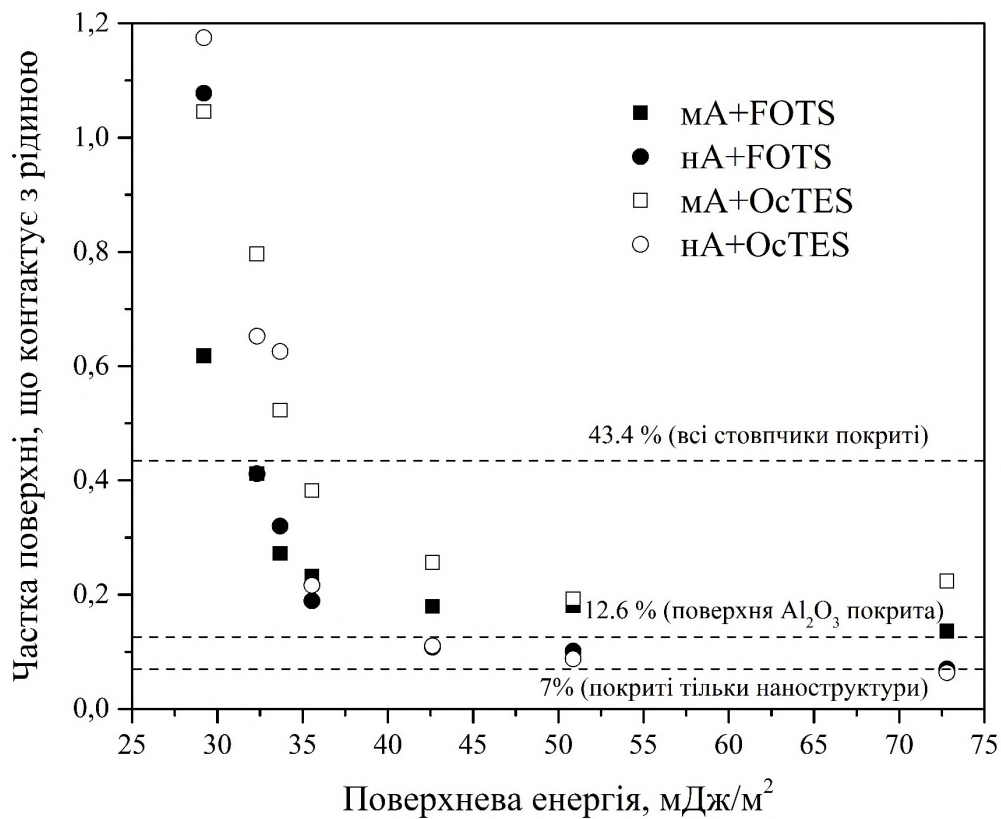


Рис. 3.9 – Залежність частки змоченої поверхні від поверхневої енергії пробної рідини (відсоток контакту рідини з поверхнею позначені пунктирними лініями)

Для зразків нА значення коефіцієнта f_1 має значення 0,07 при стабільному стані Кассі. У рівнянні (3.2) не враховується геометрія та шорсткість поверхні, що змочується рідиною. У такому разі можливе

зниження значення f_1 . У роботі [147] приводиться, що такі ієрархічні структури мають більшу стійкість до утримання стану Кассі при наявності конденсації пари у структурах на поверхні. Для зразків з наноструктурою параметр f_1 неможливо адекватно порівнювати з мікротекстурою у вигляді геометричної текстури. У такому разі значення коефіцієнта f_1 є тільки ілюстративним і показує лише більшу водовідштовхуючу здатність поверхні у випадку нанотекстури у порівнянні з мікротекстурою.

Використання моделі Кассі з відповідним коригуванням, щоб враховувати геометрію структур на поверхні, може бути корисним для прогнозування водовідштовхуючих властивостей нестохастичних текстур, що отримані лазерною обробкою у роботі [148] або поверхонь, що отримано анізотропним хімічним травленням на поверхні кремнію у роботі [149].

Моделі Кассі, Венцеля та Зісмана дозволяють визначити загальний або характеристичний вигляд кривої змочування досліджуваної поверхні з використанням ряду пробних рідини з різними значеннями поверхневим натягом. Але існує певна розбіжність у порівнянні та інтерпретації теоретичних розрахунків та експериментальних значень через неможливість повного врахування всіх геометричних особливостей на поверхні, що вимагає практичної перевірки.

Для створених поверхонь криві змочування по моделі Зісмана мають характерний вигляд у вигляді S-подібної кривої з кількома критичними точками зламу або вигину кривої (Рис. 3.10). У діапазоні поверхневого натягу тестової рідини 47–73 мН/м на поверхнях з нанотекстурою та мікротекстурою випробувальна рідина залишається у стані Кассі, але нижче цих значень, менше 47 мН/м, відбувається перехід у стан Венцеля, при якому поступово зі зменшенням поверхневого натягу рідини змочується більша частка структур на поверхні. Згідно моделі Зісмана [150] критична поверхнева енергія поверхні є рівною поверхневому натягу рідини, яка повністю змочує цю поверхню, тобто у такому випадку кут змочування рівний 0° . У такому випадку критична поверхнева енергія це координата

точки у якій відбувається перетин вісі абсцис. Наявність переходу у стан Венцеля зі стану Кассі дозволяє встановити екстремальні стани, які визначають форму кривих змочування Зісмана для текстурованих поверхонь.

До таких точок відносяться:

А – точка, що відповідає поверхневому натягу води;

Б і В – початок і кінець переходу до стану Венцеля від стану Кассі;

Г – точка, що відповідає еквіваленту значення критичного поверхневого натягу з графіка Зісмана і у якій відбувається повне змочування текстурованої поверхні.

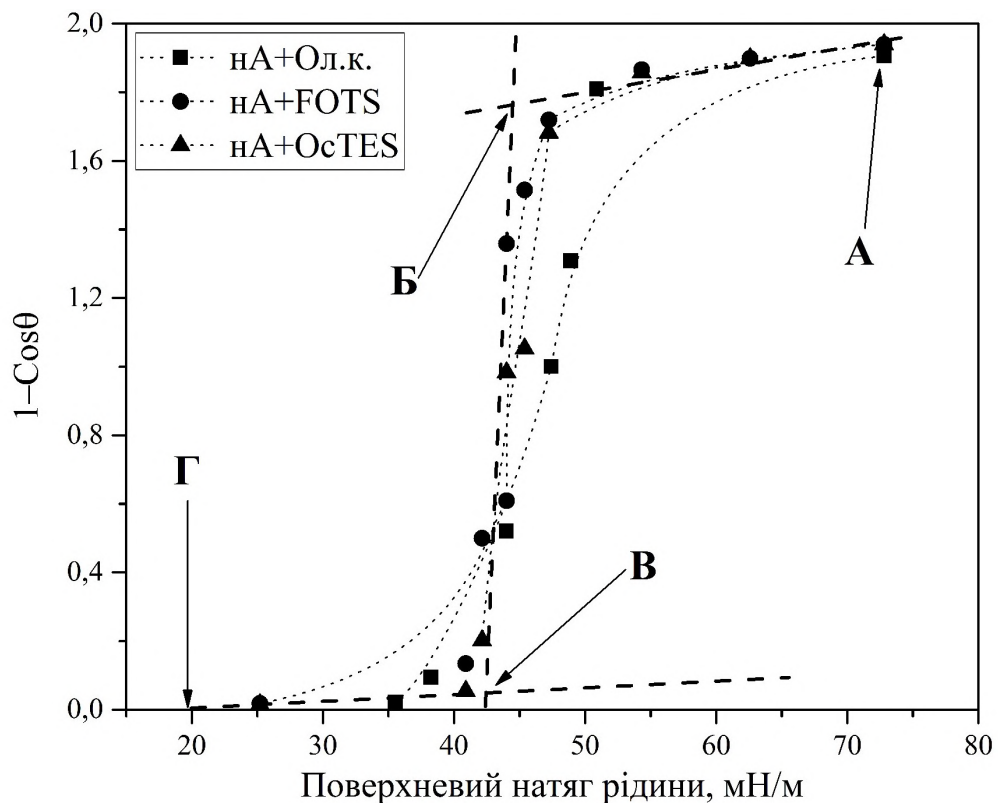


Рис. 3.10 – Криві змочування в координатах Зісмана для нанотекстурованої поверхні алюмінію: А – змочування водою; Б – поріг у якому ще зберігаються відштовхувальні властивості; Г – екстрапольоване повне змочування; Д – повне змочування поверхні.

Для прогнозування положення точки А, тобто значення кута змочування водою для текстурованих поверхонь, існують моделі, які описані

у роботах в [151, 152]. Ці моделі засновані на моделях Кассі та Венцеля, але точність прогнозування і можливість застосування для широкого спектру поверхонь є обмеженою, що зумовлене відсутністю точних геометричних параметрів структур на поверхні.

Положення точки Б має практичне значення, оскільки дозволяє прогнозувати стійкість стану Кассі для рідин з різним поверхневим натягом, але моделі для визначення положення цієї точки не сформульовано. Приймаючи до уваги умови термодинамічної стійкості стану Кассі та стану Венцеля [153, 154] для текстурованих поверхонь з правильною геометрією та диференціальний баланс енергії [155], значення критичного кута, який відповідає положенню точки Б можна визначити за рівнянням (3.3):

$$\cos \theta_c = \frac{-f_2}{r-f_1} \quad (3.3)$$

де θ_c – це критичний кут змочування рідиною текстурованої поверхні, f_1 частка поверхні контакту рідини та поверхні, f_2 частка поверхні контакту рідини та повітря. Відповідно, якщо кут змочування θ рідини на поверхні без текстури ($\theta < \theta_c$), то стан Венцеля переважає. У випадку, якщо кут змочування $\theta > \theta_c$, то стан Кассі-Бакстера переважає. При геометрично розвиненій поверхні, наприклад у випадку нанотекстури, значення коефіцієнта f_1 не є рівним $1-f_2$ і може у випадку ієрархічної поверхні перевищувати значення 1. Рівняння (3.3) не можна застосувати для поверхонь, що мають повторювальні текстури з високою точністю, але є можливість використання для мікроструктури, хоча результат буде мати похибку. У Табл. 3.3 наведено параметри f_1 , f_2 та r у випадку якщо рідина на текстурованій поверхні покриває лише верхню частину мікротекстури, але не змочує поверхні які знаходяться нижче верхівок стовпчиків.

Таблиця 3.3

Порівняння значення θ_c для умовної ідеальної мікротекстури

Частка площі поверхні верхівки стовпчика, що змочується	100 %	26 %
Значення f_1	0,48	0,13
Значення f_2	0,52	0,87
Значення r	1,77	1,39
θ_c розраховане	113	133
θ_c експериментальне	93 – 98	

Таким чином, кут змочування для поверхні з мікротекстурою повинен бути більшим, ніж отримані експериментальні значення для стану Кассі, що можна пояснити неточністю рівняння (2), яке не охоплює всі особливості реальних структур на поверхні. Мінімальне значення кута змочування, яке можна розрахувати з рівняння 3 це 90° . Приймаючи до уваги результати вимірювання кутів змочування для гідрофобізованих поверхонь без текстури є меншими за 90° . Ці результати збігаються з експериментальними результатами у роботі [156], де кути змочування менше 90° були у зразків плаского алюмінію, що було оброблено FOTS. У такому разі, поверхня з текстурою може зберігати стабільний стан Кассі, що не можна спрогнозувати за допомогою критерію θ_c , наприклад у випадку амфіфобних та омніфобних поверхонь [157, 158].

Згідно методу Зісмана, критична поверхнева енергія є рівною найбільшому поверхневому натягу рідини, що повністю змочує поверхню. Це значення можна отримати за рахунок екстраполяції спадаючої частини кривої (В–Г). Але використання методу Зісмана обмежується наявністю текстури на поверхні та полярною складовою поверхневого натягу рідин, що використовуються як пробні [140, 159].

Положення точки Г можна знайти на перетині з віссю абсцис у точках, що є близькими до значень критичної поверхневої енергії

полідиметилсилоксану (19-21 мН/м [160]) та політетрафторетилену (20,2 мН/м [161]) (Рис. 3.11).

Екстраполяція кривої у низхідній частині Б–В для поверхонь з текстурою до точки перетину з віссю X дає положення точки В, тобто для модифікатора ОсTES положення точки В становить 39 мН/м для мікро- та нанотекстури (Рис. 3.11).

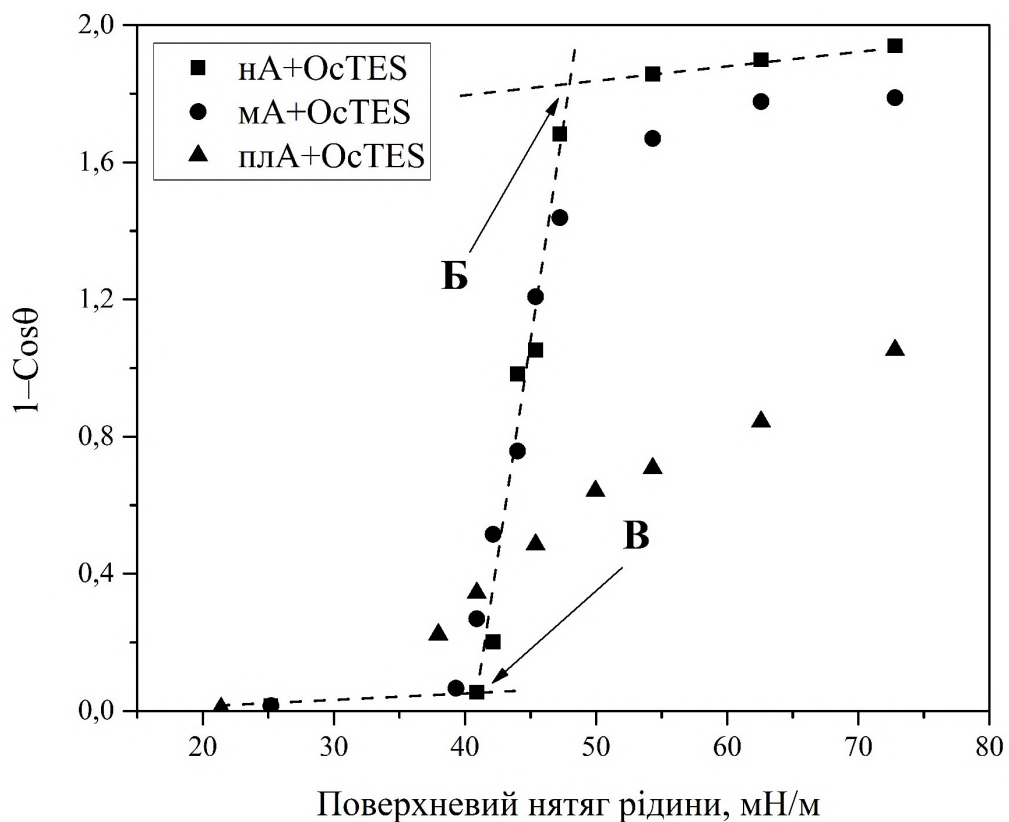


Рис. 3.11 – Графік Зісмана для поверхонь оброблених ОсTES

Для модифікатора FOTS значення становить 33,2 мН/м для мікротекстур та 39,4 мН/м для нанотекстури (Рис. 3.12). Зниження значення кутів змочування у цій області у порівнянні з поверхнями без текстури пояснюється моделлю Венцеля [162], яка враховує загальну шорсткість поверхні (3.4):

$$\cos\theta_c = r \cdot \cos\theta_0 \quad (3.4)$$

де $\cos\theta_c$ це кут змочування для поверхні з текстурою (шорсткістю), $\cos\theta_0$ кут змочування для поверхні без текстури (без шорсткості), r це коефіцієнт шорсткості, значення якого є рівним відношенню повної площі поверхні до проекції цієї площі.

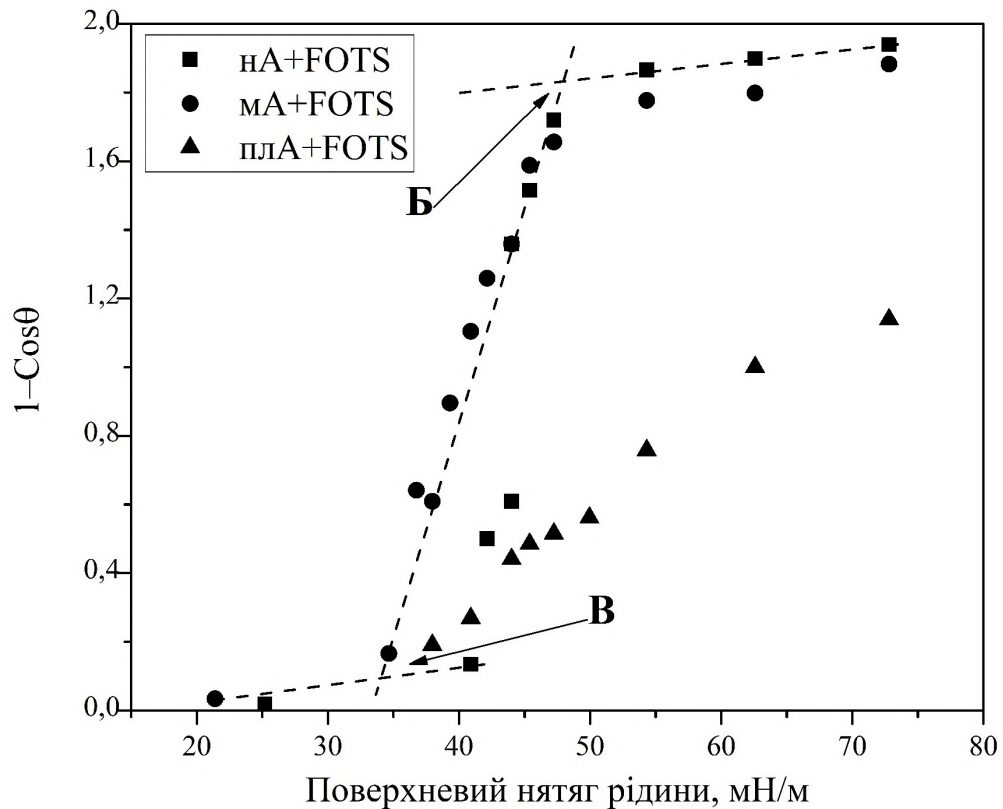


Рис. 3.12 – Графіки Зісмана для поверхонь оброблених FOTS

При умові, коли відбувається повне змочування. Значення θ_c є рівним 0, тоді значення $\cos\theta_c$ рівне 1. Тоді рівняння для визначення коефіцієнту шорсткості буде мати вигляд (4.5):

$$r = \frac{1}{\cos\theta_0} \quad (4.5)$$

Звідси, для рідини, що має поверхневий натяг 39 мН/м, кут змочування для плоскої поверхні, що була оброблена ОСТЕС, становить 42°, тоді

коефіцієнт шорсткості r буде дорівнювати 1,35, для поверхні обробленої FOTS коефіцієнт становить 39° , тоді значення $r = 1,29$.

Таким чином, використання рівняння Венцеля для прогнозування водовідштовхуючих властивостей текстурованих поверхонь не є точним, а також параметр шорсткості, який розраховується має занижені значення. Розмір похибки цього значення залежить від розвиненості поверхні, наприклад, для нанотекстур заниження параметру шорсткості є більш суттєвим. Одним з пояснень є наявність капілярного ефекту при змочуванні рідинами, при якому всмоктування відбувається текстурою на поверхні. Для коригування моделі можна застосувати рівняння Уошберна, але швидкість цього капілярного змочування є занадто високою для врахування та застосування [163].

3.3. Створення ієрархічних текстур на поверхні неанодованого алюмінію

Були створено ряд ієрархічних поверхонь, у яких поєднано мікро та нанотекстури (Рис. 3.13). Текстури на поверхні алюмінію мають лінійний текстур. Характеристики отриманих поверхонь наведено у (Табл. 3.4). Водовідштовхуючі властивості таких поверхонь зумовлені тонким шаром сорбованих гідрофобних речовин з повітря. Дане явище спостерігається для поверхонь металів, які було текстуровано лазером і має назву – самогідрофобізація або перехід змочування від гідрофільного (відразу після текстурування) до гідрофобного (через декілька місяців на повітрі). Це явище полягає у поступовій адсорбції з повітря вуглеводнів [164], що, в залежності від текстури, дозволяє отримати значення кута змочування до 160° .

З ряду створених текстур зразок Г, має LIPSS подібну структури утворену за рахунок багатократного проходження лазера.

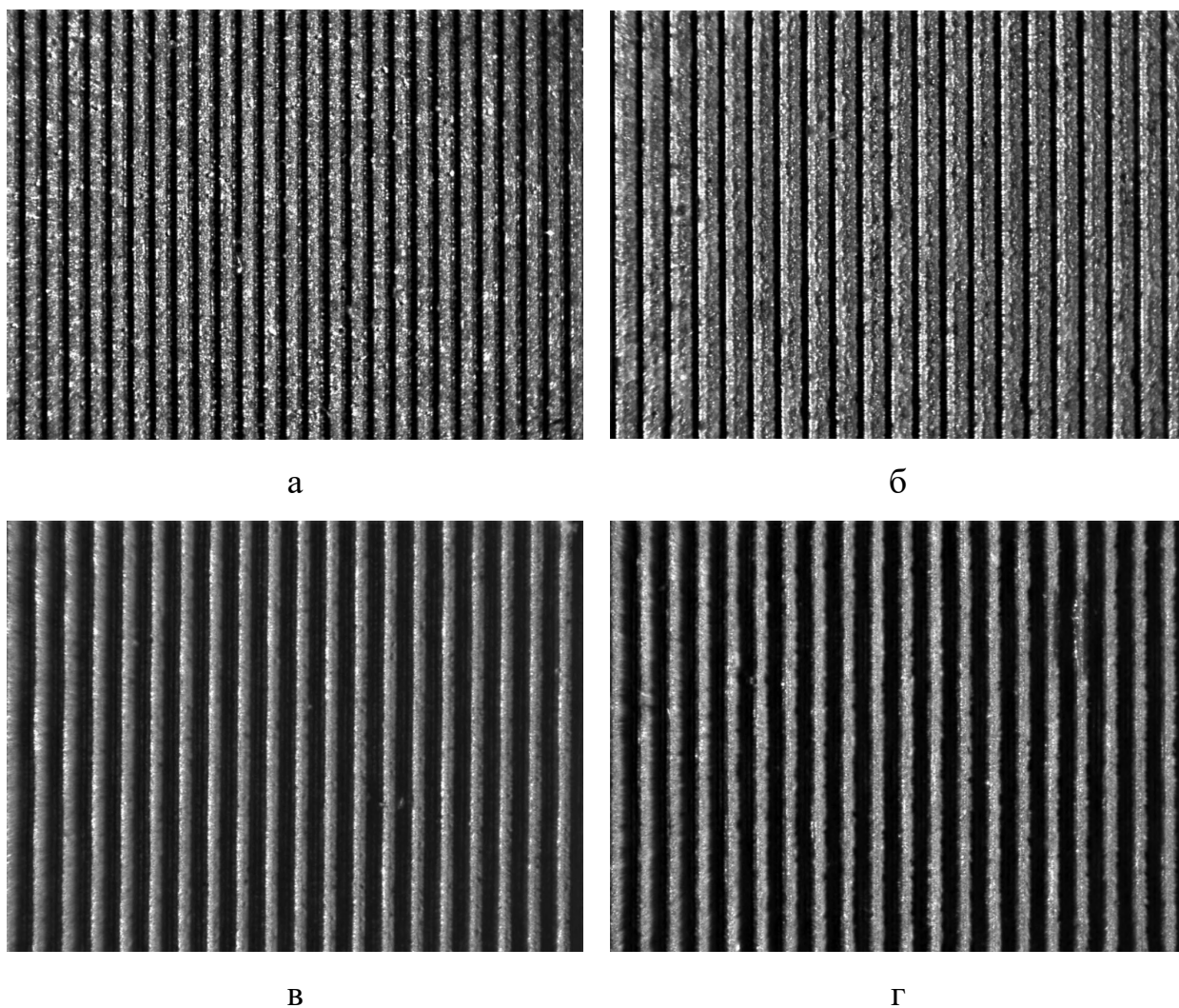


Рис. 3.13 – Фото оптичної мікроскопії: а – Зразок А (період 45 мкм, ширина канавки 20 мкм); б – Зразок Б (період 57 мкм, ширина канавки 20 мкм); в – Зразок В (період 60 мкм, ширина канавки 45 мкм) ; г – Зразок Г (період 60 мкм, ширина канавки 45 мкм, без LIPSS)

Таблиця 3.4

Параметри отриманих ієрархічних поверхонь

Тип текстури	Нанотекстура	А	Б	В	Г
Період структури, мкм	-	45	57	60	60
Ширина канавки, мкм	-	20	20	45	45
Кут змочування водою, град.	62	71	131	149	160

Для зразків Б, В, Г було побудовано графіки Зісмана для визначення поверхневої енергії (Рис. 3.14). Зразки Г та Б, що мають період структури 57 та 60 мкм, ширина канавки 20 та 45 мкм відповідно, мають поверхневу енергію приблизно рівну і складає 47 мН/м. Зразок В, що має період 60 та ширину канавки 45, але на відміну від Зразку Г має наноструктуру, що створена іншим способом ніж яким створено мікроструктуру.

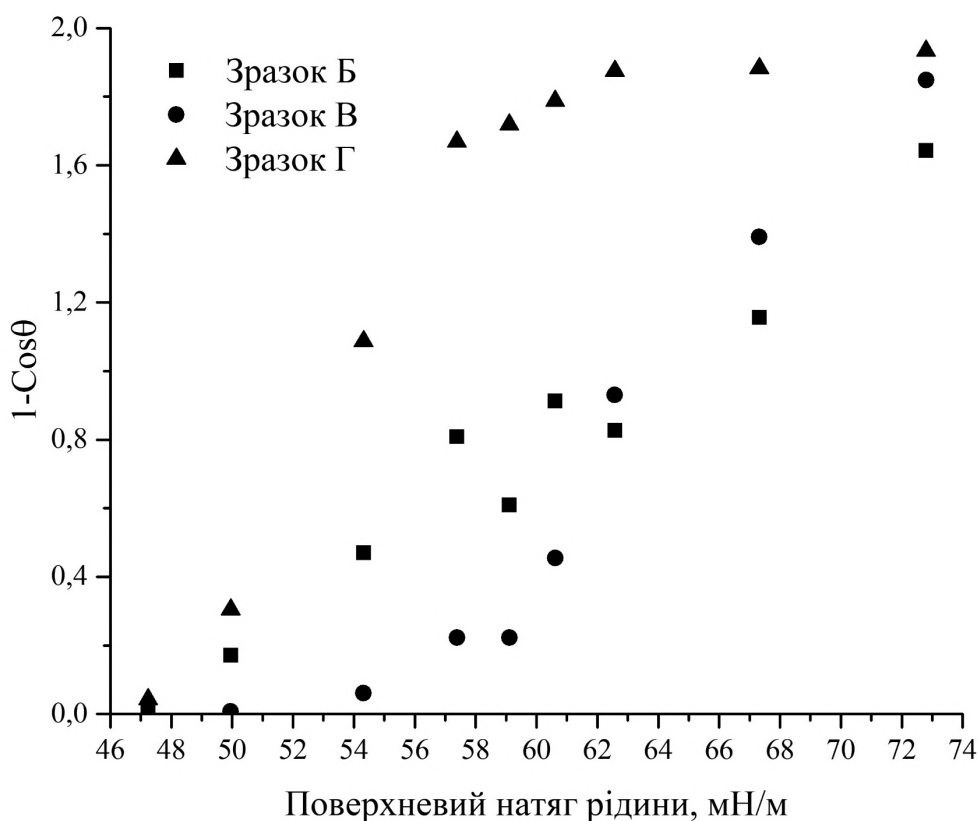


Рис. 3.14 – Графік Зісмана для зразків Б, В, Г.

Для зразку Г наноструктура створена лазером за рахунок багатократного проходження лазера по патерну мікроструктури (Рис. 3.15). Поверхня зразку має два рівня текстури – основна, що є мікротекстурою, та додаткова, що є нанотекстурою, яка знаходиться на поверхні граней мікроструктур. Поява тонких наноструктур на поверхні мікротекстур є поширеним артефактом при фемтосекундній лазерній обробці [165]. На СЕМ фото видно, що зразок має невелику ширину структур, що призводить до злиття країв та перекриття один одного. Стабільність супергідрофобного

ефекту значною мірою визначається неполярністю хімічного шару модифікатора на текстурованій поверхні [166-168].

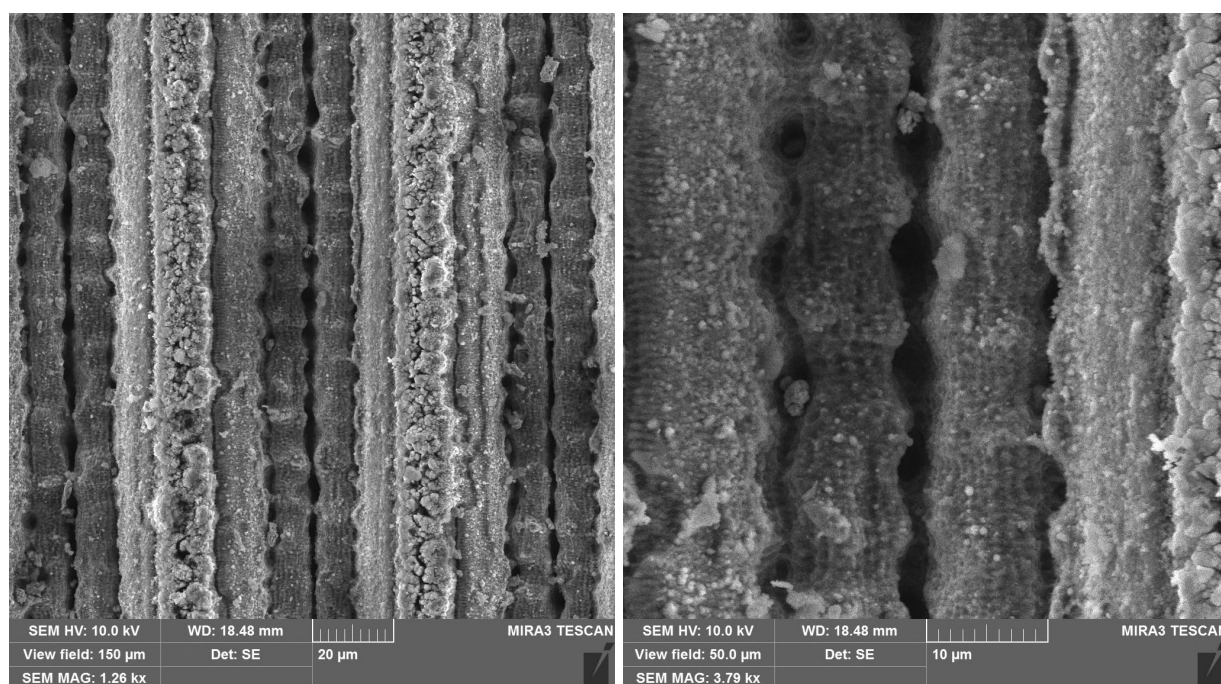


Рис. 3.15 – СЕМ фото поверхні зразку Г при різних збільшеннях

Після текстурування лазером та витримки протягом 3 місяців самогідрофобізація дозволила отримати кут змочування водою 160° . Енергодисперсійний рентгенівський аналіз (Табл. 3.5) зон зверху структури та у нижній частині канавки (Рис. 3.16) показує підвищений вміст вуглецю по всій поверхні, що підтверджує адсорбцію вуглеводнів з атмосфери. При цьому кількість вуглецю на виступах (область 2, область 4) більша ніж у впадинах (область 1, область 3). Також спостерігається майже у 5 разів збільшення кількості кисню для ділянок зверху мікроструктур.

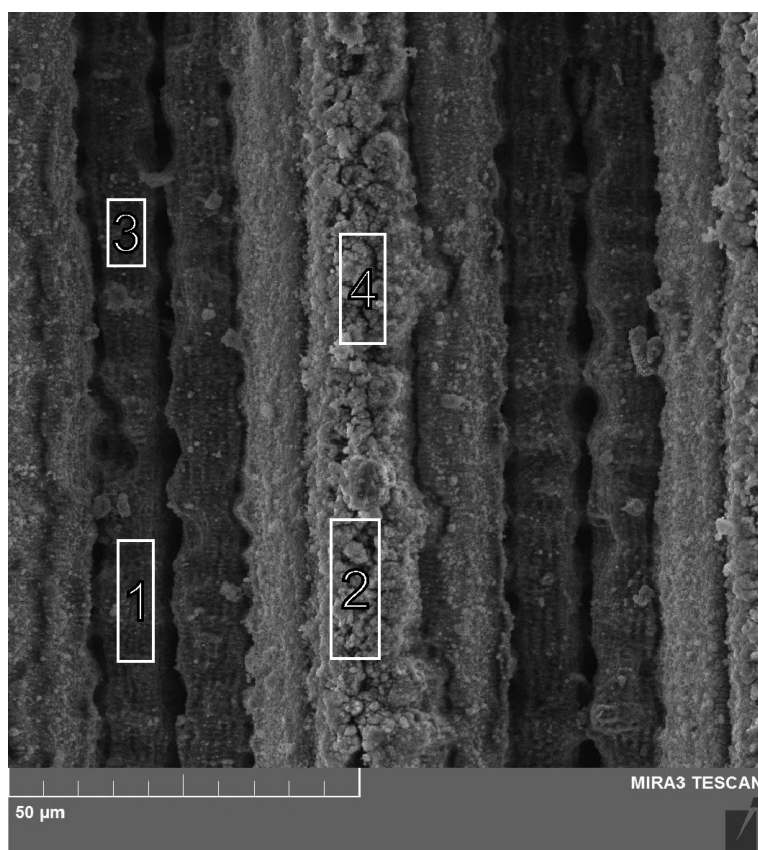


Рис. 3.16 – Области сканування текстури на зразку Г з використанням ЕДС-аналізу

Таблиця 3.5

Елементний склад поверхні за даними ЕДС-аналізу

Область на поверхні (Згідно Рис. 3.16)	Елемент, мас. %			
	C	O	Mg	Al
1	11,4	8,0	3,4	77,1
2	13,3	38,9	6,0	41,7
3	10,1	6,6	3,2	80,1
4	14,9	28,3	4,5	52,3

Гідрофобний шар вуглеводнів на поверхні не є стійким і при дії УФ випромінювання повністю руйнується у перші 15 хвилин випробування. Тому такі поверхні потребують більш ефективного захисту від сонячного світла або застосування інших способів обробки поверхні. Такими способами

можуть бути обробка модифікаторами такими як FOTS, OcTES та інші (Табл. 3.6). З іншого боку, ультрафіолетове випромінювання можна розглядати як ефективний спосіб очищення таких поверхонь від адсорбованих з повітря речовин перед подальшою обробкою. Це дає можливість розділити у часі стадії текстурування та хімічної гідрофобізації, а також активувати реакційну здатність поверхні.

Таблиця 3.6

Водовідштовхуючі характеристики обробленої поверхні зразку Г

Модифікатор	Кут змочування водою, град.
Олеїнова кислота	131
Стеаринова кислота	161
OcTES	157
FOTS	162

3.4. Висновки до розділу 3

1. Показано, що за допомогою фемтосекундної лазерної абляції можна отримувати мікротекстури, нанотекстури у вигляді фракталоподібних структур та ієрархічні текстури на анодованому та неанодованому алюмінії марки 6061 з високою точністю.

2. Показано, що на поверхні текстурованого алюмінію без додаткової обробки в атмосферичних умовах утворюється гідрофобний шар (самогідрофобізація), що у результаті дає кути змочування водою до 160° , при цьому стан Кассі є стабільним при значеннях поверхневого натягу рідини вище 55-57 мН/м.

3. Показано, що обробка текстурованих поверхонь дозволяє збільшити водовідштовхуючі властивості. Встановлено, що використання алкоксисиланів та фторованих алкоксисиланів є ефективними засобами для модифікації поверхні алюмінію. У результаті отримано кут змочування водою 164° для нанотекстури та 160° для мікротекстури у випадку використання фторсилану, а при використанні алкоксисилану 152° та 144° для нанотекстури та мікротекстури відповідно. Дані гідрофобізатори дозволяють зберігати стабільний стан Кассі для рідин з поверхневим натягом вище 44 мН/м.

4. Метод Зісмана є зручним інструментом для характеристики стійкості до рідин з різним поверхневим натягом. Текстуровання змінює загальний вигляд кривої на графіку Зісмана на S-подібну з точками перегину, зокрема, точку початку і кінцю переходу зі стану Кассі до стану Венцеля, що визначає стійкість отриманої поверхні до змочування рідинами зі зниженим поверхневим натягом. Показано, що положення точки початку переходу у стан Венцеля залежить від модифікатора.

5. Показано, що рівняння Кассі є придатним для прогнозування кута змочування для впорядкованих текстур, але прогнозування стабільності стану Кассі не є точним і дає занижені значення для нанотекстур, що

обумовлено високою розвиненістю поверхні і неможливістю врахування геометричних особливостей.

Публікації за даним розділом:

Статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Vasilyev, G. S., Rodin, A. M., Vanagas, E. (2022). Wetting patterns of liquid-repellent femtosecond laser textured aluminum surfaces. *Coatings*, 12(12), 1852. <https://doi.org/10.3390/coatings12121852>
Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2079-6412). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

3. 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*, 12(3), 523–531. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01697-8>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2190-5517). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2021). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

Статті у наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. Baklan, D. (2023). Determination of the resistance of water-repellent properties to ultraviolet radiation on self-hydrophobized surface textures of AISI 304 steel. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(70)), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.277986>

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Glukhovskiy, V. (2022). Aspects of wetting of hydrophobized surfaces textured by a femtosecond laser. *Herald of Khmelnytskyi*

National University. Technical Sciences, 313(5), 52–55.
<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-313-5-52-55>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

3. 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>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

Тези доповідей:

1. Rodin, A. M., Myronyuk, O., Baklan, D., Vanagas, E. (2022). Wetting of femtosecond laser textured hydrophobized aluminum surfaces. Optica Advanced Photonics Congress 2022. <https://doi.org/10.1364/assl.2022.jm4a.20>

2. Myronyuk O., Rodin A., Vanagas E., Baklan D., Raks V. (2022). UV degradation of water repellency on nanostructured aluminum and steel surfaces. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2022.

3. Rodin, A. M., Myronyuk, O., Baklan, D., Vasyliiev, G., Vanagas, E. (2022). In Water-repellent Coatings Based on Anodized Aluminum under Femtosecond Laser Ablation (pp. 18–20). 5th International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL' 2022). Tenerife; International Frequency Sensor Association (IFSA) Publishing, S. L.

РОЗДІЛ 4. СТВОРЕННЯ ІЄРАРХІЧНИХ ПОВЕРХОНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ ДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК АДДИТИВНИМ МЕТОДОМ

Однією з перешкод для широкого використання супергідрофобних поверхонь є масштабування через високу собівартість та складну технологію створення [169]. Це можна вирішити за рахунок застосування звичних технологій для лакофарбової промисловості, де відбувається попереднє змішування компонентів, а утворена поверхня формується за рахунок випаровування розчинника [170]. Також присутня проблема низької стійкості до механічних пошкоджень поверхні [171], що вирішується за рахунок різних масштабів структур на поверхні. Рішенням може бути поєднання мікроструктур з нанорозмірними елементами. У такому підході мікрочастинки покращують механічні властивості для протидії зносу, а наночастинки забезпечують гідрофобні властивості.

У цьому розділі розглянуто варіанти створення водовідштовхуючих покриттів на основі мікро- та нанотекстуроутворюючих дисперсних наповнювачів – карбонату кальцію та нанорозмірного гідрофобізованого кремнезему відповідно.

4.1. Порівняння водовідштовхуючих властивостей покриттів на основі композицій кальциту та кремнезему

Мікротекстура утворена карбонатом кальцію у вигляді меленого мармуру, що має високу кристалічність. Середній розмір часток становить 4,8 мкм та низьке значенням питомої поверхні – 0,8 м²/г. Це свідчить, що частинки є мікророзмірними та з гладкою поверхнею. Для зменшення поверхневої енергії поверхню було оброблено стеариновою кислотою методом витримки кальциту у розчині.

На ІЧ-спектрі (Рис. 4.1) обробленого стеариною карбонату кальцію (далі $\text{CaCO}_3 + \text{Стеар.}$) присутні два піки поглинання на хвильових числах 2930 та 2832 cm^{-1} , що свідчать про наявність симетричних та асиметричних валентних коливань зв'язку С-Н від стеаринової кислоти, якою було оброблено кальцит. На 1698 cm^{-1} присутні піки коливання С-О, що також належать стеариновій кислоті та присутні на ІЧ спектрі (Рис. 4.1. 1). Інші піки на ІЧ спектрі, наприклад, що відповідають деформаційним коливанням С-Н на 1462 cm^{-1} , площинним коливанням С-Н на 1425 cm^{-1} та інші перекриваються широким піком поглинання від кальциту [172, 173].

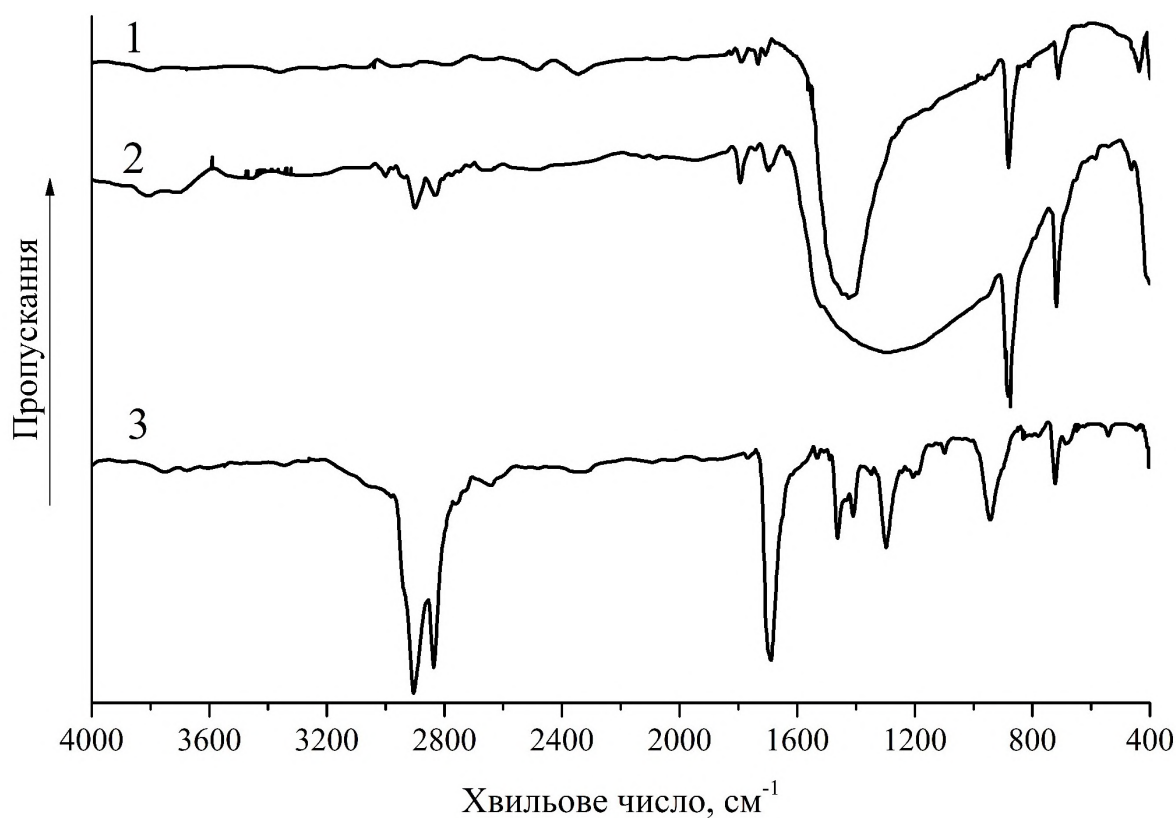


Рис. 4.1 – ІЧ спектри: 1 – карбонат кальцію; 2 – оброблений стеариною карбонат кальцію; 3 – стеаринова кислота

Нанорозмірний пірогенний кремнезем Aerosil R972 (далі R972) має середній розмір часток 12 нм, але середня питома поверхня складає 110 $\text{m}^2/\text{г}$. Для придання гідрофобних властивостей його було оброблено диметилдихлорсиланом.

На ІЧ спектрі обробленого диметилдихлорсиланом кремнезему (Рис. 4.2) присутні піки на 2921 см^{-1} та 2853 см^{-1} , що відповідають симетричним та асиметричним валентним коливанням зв'язку С-Н. Це свідчить про присутність у складі алкільних груп від диметилдихлорсилану. На ІЧ спектрах для обробленого та необробленого кремнезему присутні широкі піки високої інтенсивності на 1100 см^{-1} , що відповідають Si-O групам у складі. Також на спектрі гідрофобізованого кремнезему відсутній широкий пік, що відповідає ОН групі від поглиненої води на хвильових числах при $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, хоча цей пік присутній для необробленого кремнезему.

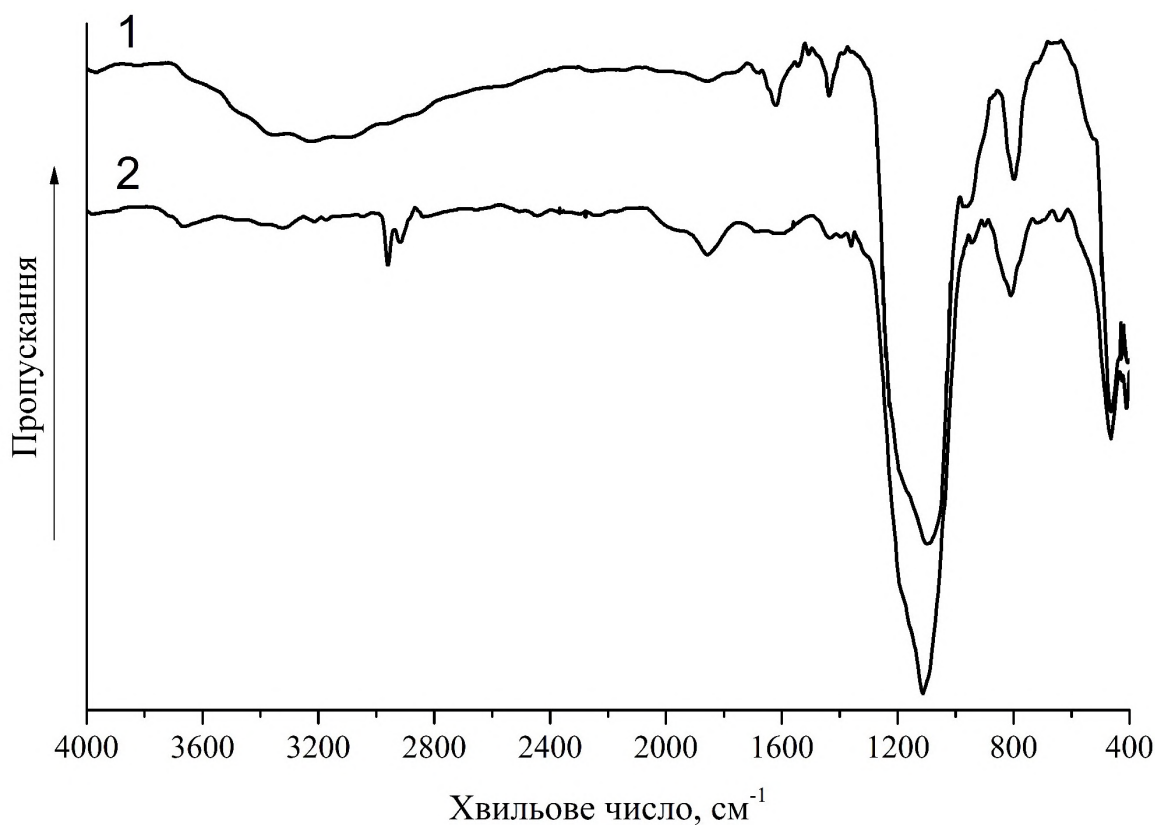


Рис. 4.2 – ІЧ спектри: 1 – первинний кремнезем; 2 – оброблений диметилдихлорсиланом кремнезем

За допомогою методу Зісмана було оцінено поверхневу енергію для обробленого карбонату кальцію та аеросилу. Як пробні рідини з різним поверхневим натягом було використано водно-етанольні суміші. Для виготовлених тонких шарів оброблених частинок графік Зісмана (Рис. 4.3)

дещо відрізняється при високих значеннях поверхневої енергії пробних рідин і приймає вигляд майже прямої лінії, коли кут змочування має значення нижче 110° .

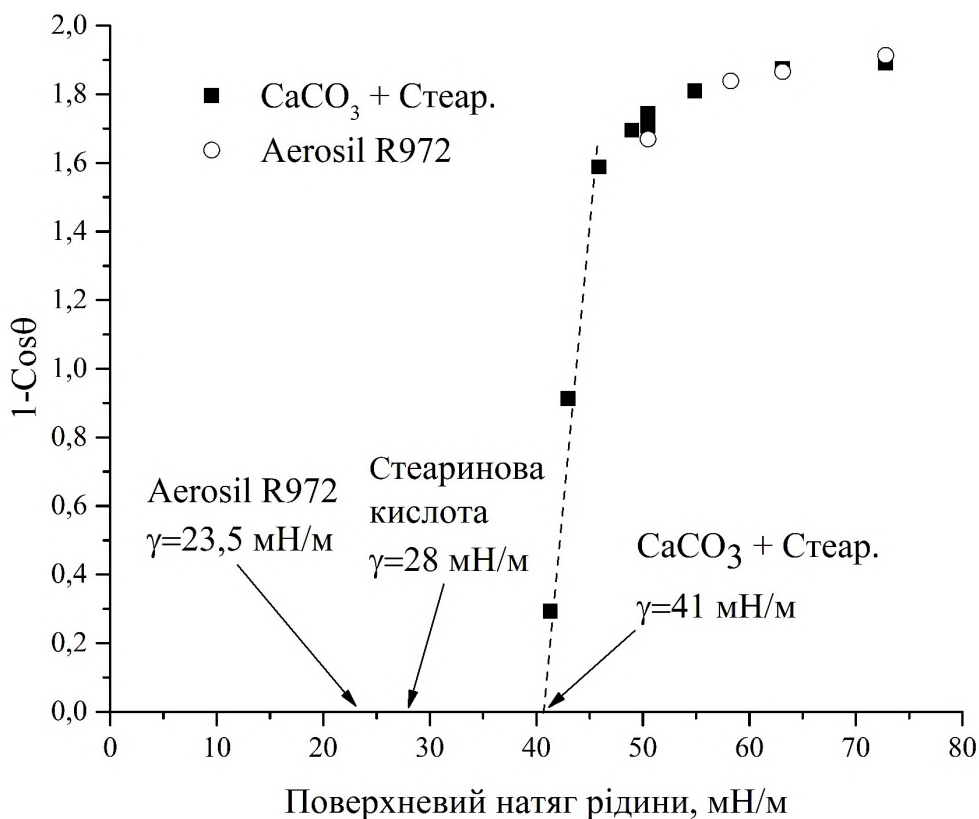


Рис. 4.3 – Графік Зісмана для модифікованих наповнювачів

На графіку Зісмана верхня частина, що знаходиться при поверхневих енергіях більше 45 мН/м відповідає стану Кассі, у той час нижня частина, що знаходиться при поверхневих натягах менше 45 мН/м, відповідає капілярному втягуванню або всмоктуванню тестової рідини. Це, у свою чергу, вносить корективи у достовірність значень і ці дві частини графіку Зісмана не відображають дійсний поверхневий натяг на поверхні. При екстраполяції прямої, що відповідає переходу в повне змочування для обробленого карбонату кальцію, до вісі X дає значення, що складає 41 мН/м. Це перевищує значення для поверхневої енергії стеаринової кислоти – 28 мН/м [174].

Для наночастинок кремнезему провести таку екстраполяцію неможливо, але у роботі [175] було виконано оцінку поверхневої енергії для Aerosil R972 і показано, що це значення становить 23,5 мН/м і таке значення є близьким для оброблених силанами поверхонь [176]. Відмінність отриманих результатів пояснюється наявністю капілярного ефекту для мікроструктур, що для рідин з низькою поверхневою енергією це призводить до їх всмоктування у текстури на поверхні.

Покриття було сформовано методом випаровування розчинника з суміші плівкоутворювача та наповнювача, у якій полімер виступає зв'язуючим для гідрофобізованих часток. Було виготовлено 10 мас. % розчини стирол-акрилового полімеру Neocryl B880 (далі АК) у ксилолі (орто-форма) та ацетат-бутирату целюлози САВ-381-0,5 (далі АБЦ) в ізопропіловому спирті.

Методом пневматичного розпилення було створено покриття товщиною 100-150 мкм на алюмінієвому субстраті, який попередньо було шліфовано та промито ізопропіловим спиртом та ксилолом.

Значення критичного поверхневого натягу для стирол-акрилового полімеру є близьким до значень в роботі [177] та складає 27 мН/м, що є порівняно з значенням для стеаринової кислоти (28 мН/м), а для ацетат-бутирату целюлози значення поверхневого натягу складає близько 33 мН/м.

Для визначення оптимального співвідношення полімера та гідрофобізованого наповнювача, було створено ряд композицій та визначено їх кут змочування водою (Рис. 4.4).

Нахил кривих кута змочування відповідає зміні шорсткості отриманої поверхні, що призводить до збільшення кута змочування. Частина кривої, що знаходиться під нахилом, відповідає стану Венцеля, де при збільшенні кута змочування відбувається зменшення площі контакту з рідиною. Плато, яке знаходиться при більшій кількості наповнювача, відповідає стану Кассі, при якому спостерігаються найбільші кути змочування.

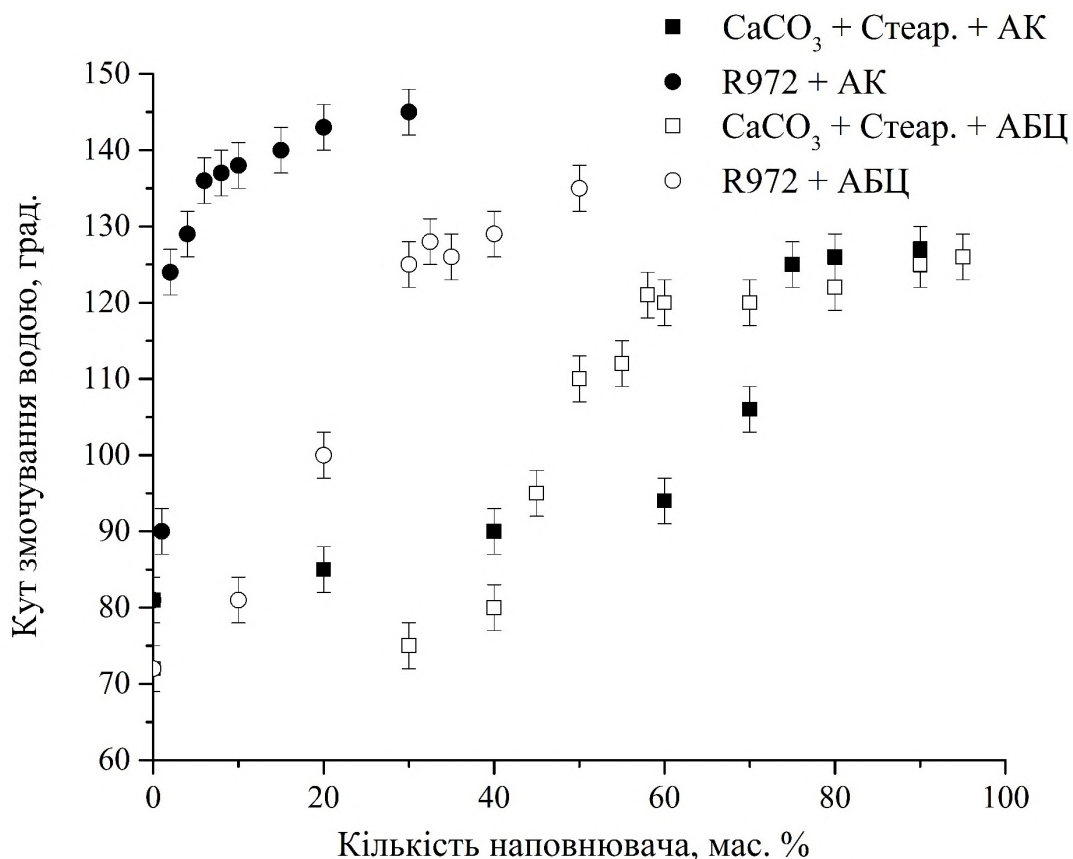


Рис. 4.4 – Залежність кута змочування водою від кількості наповнювача

Згідно Рис. 4.4. положення точки зламу, у якій відбувається перехід у стан Венцеля зі стану Кассі, залежить від типу плівкоутворювача. Для полімеру АБЦ при використанні кремнезему R972 найбільша гідрофобність досягається при концентраціях більше 35 мас. %, а при використанні CaCO₃+Стеар. більше 70 мас. %. У той же час для плівкоутворювача АК з R972 найбільша гідрофобність досягається при концентраціях більше 10-15 мас. %, а при з CaCO₃+Стеар. при концентрації більше 75 мас. %. Таке явище пояснюється утвореною структурою самих полімерних плівок при висиханні розчинника. АБЦ при висиханні утворює кристалоподібну структуру [178], а АК висихає гладкою поверхнею, що, у свою чергу, вносить корективи у шорсткість поверхні. Різний розмір частинок є іншою причиною такого здвигу положення точки початку переходу зі стану Венцеля в Кассі.

Отримано фото СЕМ створених структур на поверхні покриттів для композицій, що мають максимальний кут змочування водою на основі

стирол-акрилового полімеру та наповнювачів: 10 мас. % АК + 90 мас. % CaCO_3 +Стеар. (Рис. 4.5) та R972 (Рис. 4.6). Отримані поверхні мають стохастичну текстуру. Композиція на основі карбонату кальцію складається з крупних частинок, що мають на собі менші частинки з розмірами до 1 мкм, що формує собою певну ієрархічну структуру.

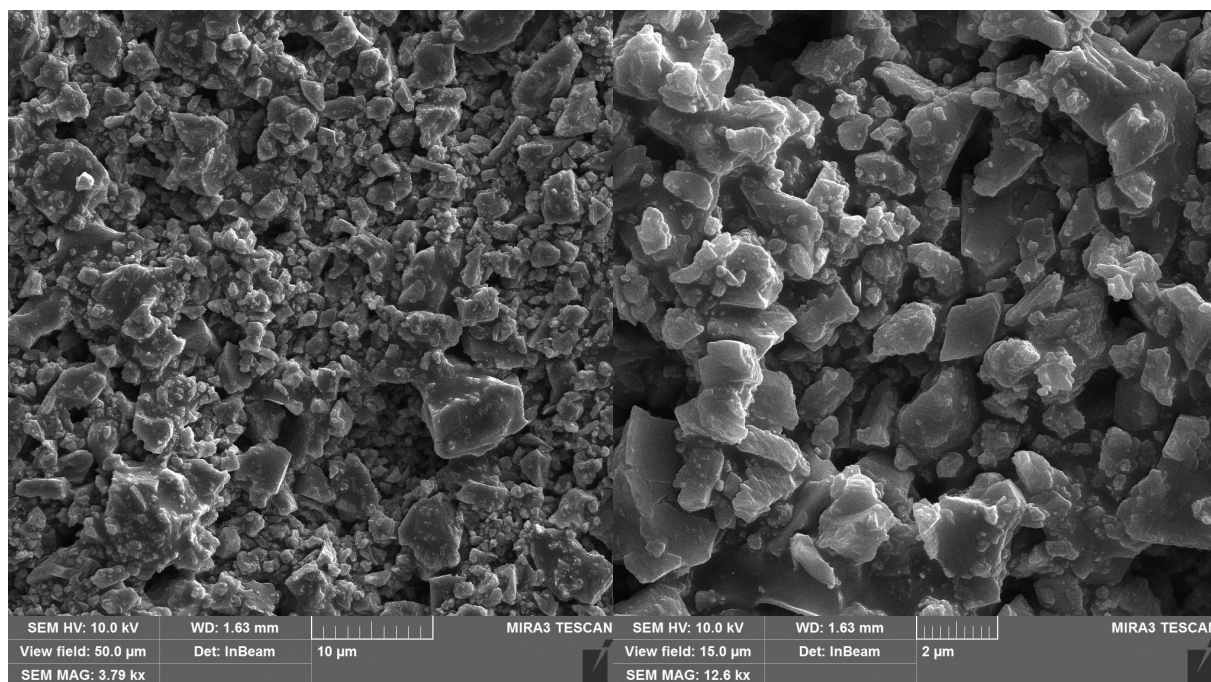


Рис. 4.5 – СЕМ фото текстури на поверхні зразку 10 мас. % АК + 90 мас. % CaCO_3 +Стеар.

У композиції на основі R972 присутні як агрегати частинок, так і окремі частинки, що мають рівномірний гранулометричний склад. Це у свою чергу дозволяє мати ієрархічну структуру за рахунок наявності мікрорівня – агломерати та нанорівень у вигляді окремих частинок. Висока питома поверхня для кремнезему забезпечує більшу площу контакту з плівкоутворювачем, що дозволяє формувати агломерати частинок значно легше ніж у випадку карбонату кальцію з низькою питомою поверхнею.

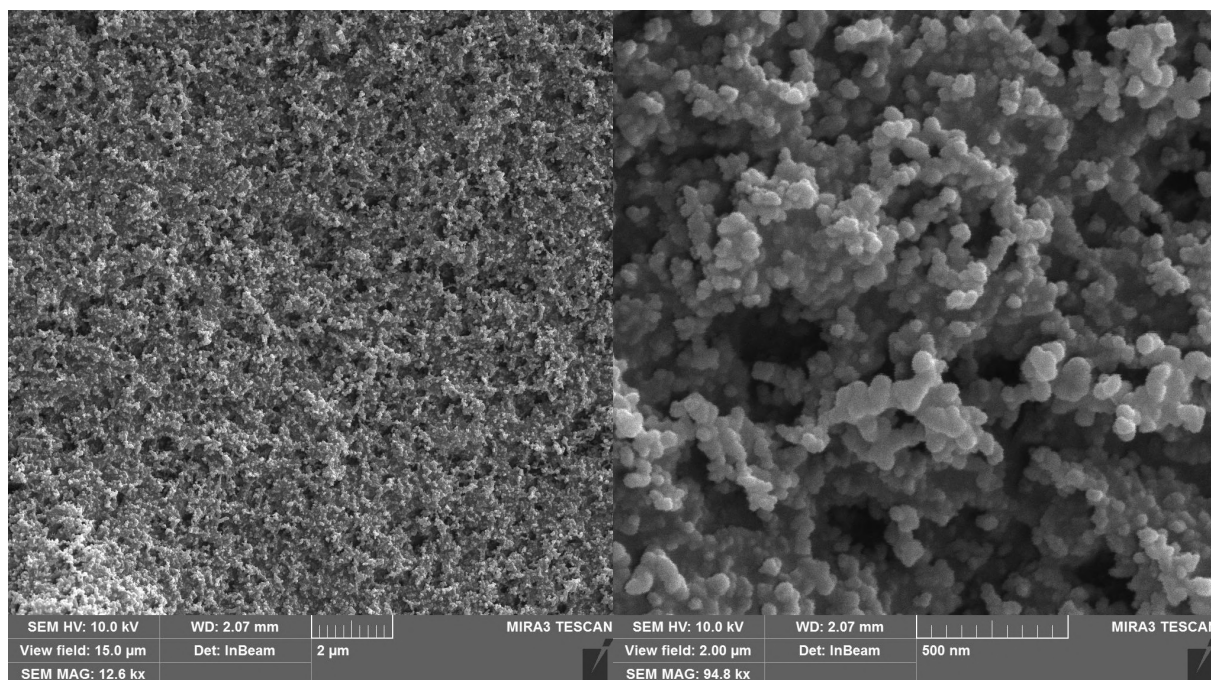


Рис. 4.6 – СЕМ фото текстури на поверхні зразку 62,5 мас. % АК + 37,5 мас. % R972

При використанні наночастинок досягаються найбільші кути змочування водою, що становлять 148° для АК та 124° САВ полімерів. У порівнянні з мікрочастинками вдалося досягти значень лише 134° для АК та 122° для АБЦ.

Таким чином, супергідрофобний стан для даних поверхонь досягти неможливо, але гідрофобні властивості можна отримати при використанні концентрацій наповнювача вище критичної. При цьому, покриття з дуже високим вмістом наповнювача мають низькі показники міцності та є крихкими, тому більш доцільно використовувати склади композицій з більшим вмістом полімеру, але максимально близьким до критичної точки для збереження водовідштовхуючих властивостей.

4.2. Створення ієрархічних покриттів з поєднанням двох мікророзмірних фракцій створених адитивним методом

Було створено трирівневу ієрархічну структуру на основі покриття. Для створення багаторівневої структури було використано два мікронаповнювача, що є карбонатами кальцію з різним розміром частинок. Ці частинки створюють механічно міцний каркасу для протидії абразивному зносу, у той час нанорозмірний наповнювач – гідрофобізований пірогенний кремнезем був використаний для збільшення водовідштовхуючих властивостей.

Для створення мікроструктури було використано Normcal–2 та Normcal–100, з розміром частинок 2,4 та 26,5 мкм відповідно. Також Normcal–100 має меншу питому поверхню, що складає $0,11 \text{ м}^2/\text{г}$ у порівнянні з $1,05 \text{ м}^2/\text{г}$ у Normcal–2. Кути змочування водою для оброблених стеариновою кислотою Normcal–2 та Normcal–100 складають 116° та 108° відповідно.

Для композицій з різним співвідношенням потрійної системи наповнювачів було встановлено оптимальну кількість плівкоутворювача (АК) для досягання найбільшого кута змочування (Рис. 4.7).

Всі три наповнювача мають різний ступінь розвитку поверхні, де максимальний має кремнезем Aerosil R972, з питомою поверхнею $115 \text{ м}^2/\text{г}$, далі у порядку зниження Normcal–2 та Normcal–100 з питомими поверхнями $1,05 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,11 \text{ м}^2/\text{г}$ відповідно. Це обумовлює різницю у критичній концентрації полімеру для цих наповнювачів, тобто для R972 супергідрофобний стан досягається при мінімальних кількостях АК, а для Normcal–100 необхідно найбільше полімеру.

Було створено два співвідношення наповнювачів: А – 5,3:31,6:63,2 та Б – 15,0:26,1:58,9 для наповнювачів R972:Normcal–2:Normcal–100 відповідно.

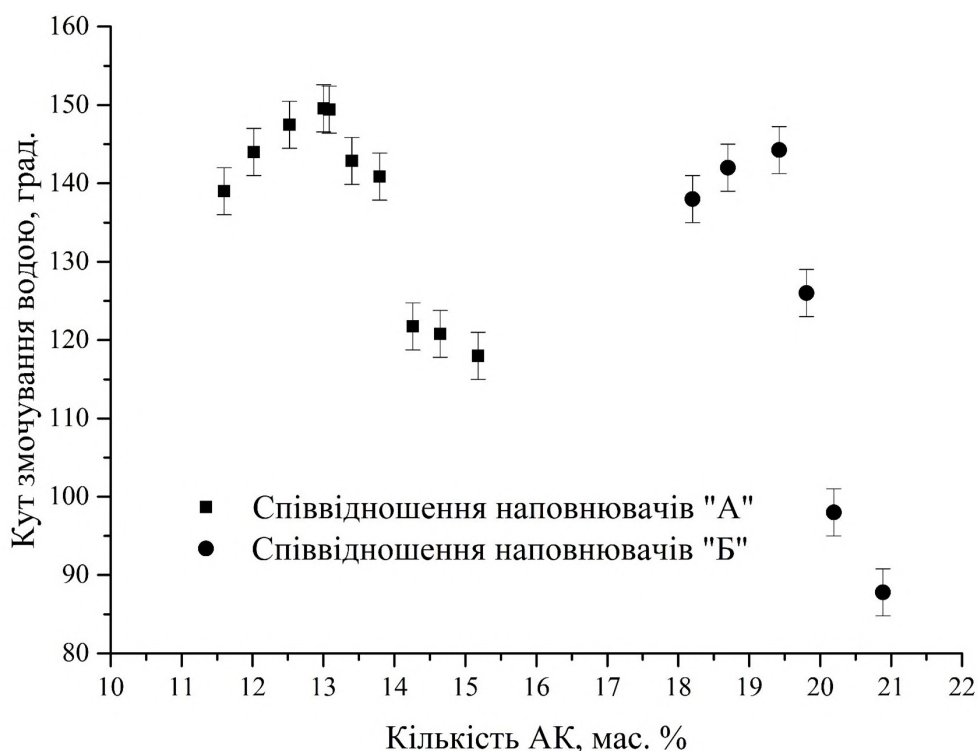


Рис. 4.7 – Залежність кута змочування водою від кількості полімеру АК для композицій, що наповнені Aerosil R972, Normcal–2, Normcal–100 у масових співвідношеннях: а – 5,3:31,6:63,2; б – 15,0:26,1:58,9

Як видно залежності при наповненні співвідношенням наповнювачів композицією «А» критична концентрація для АК досягається при приблизно 13 мас. %. Однак зі збільшенням вмісту наночастинок R972 (композиція «Б») до 15 мас. % критична концентрація АК збільшується вже до 19,5 мас. %. Примітно, що збільшення концентрації R972 не призводить до збільшення кута змочування водою, для композиції «А» максимальне значення становить 150° , а для композиції «Б», з більшим вмістом аеросилу, максимальне значення становить 145° .

Було виготовлено ряд композицій, склад яких наведено у табл. 4.1, де варіація компонентів відбувається мікродисперсних наповнювачів (Зразки Б1, Б2, Б3) у порівнянні з композицією «А» (зразок А1), а також для порівняння було створено поверхні тільки з одним мікронаповнювачем (Зразки В1 та В2).

Таблиця 4.1

Склад композиції покриттів

Зразок	Кількість компоненту, мас. %			
	Aerosil R972	Normcal-2	Normcal-100	АК
A1	4,6	27,6	55,2	12,6
Б1	12,1	21,0	47,5	19,4
Б2	12,1	12,1	56,4	19,4
Б3	12,1	56,4	12,1	19,4
В1	12,0	0	68,3	19,7
В2	12,0	68,3	0	19,7

Текстури отриманих покриттів відрізняються за розмірами структур та загальної конфігурацією. У порівнянні з покриттям, що містить тільки наночастинки Aerosil R972 та має рівномірну текстуру з агломерованими частинками у розмірі 200-500 нм, трифракційна композиція «А1» (Рис. 4.8) має багаторівневу структуру, що складається з крупних часток карбонату кальцію та дрібної фракції кальциту.

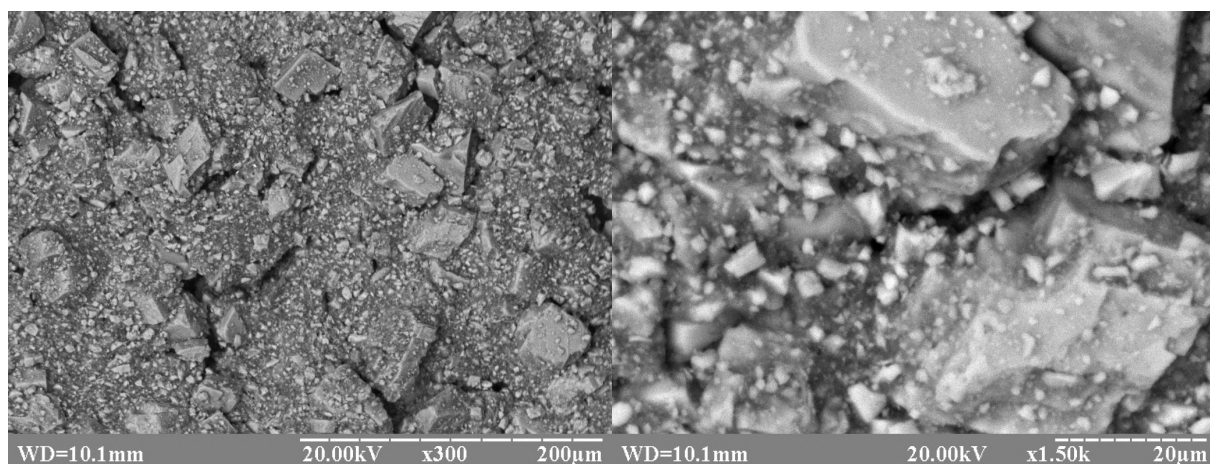


Рис. 4.8 – СЕМ фото композиції «А1»

При більшій кількості плівкоутворювача (Рис. 4.9) спостерігається часткове закривання частинок з крупною фракцією полімером, що створює

нерівності на поверхні. Також спостерігається, що частинки Normcal-2 та Aerosil R972 налипають на частинки крупнодисперсного Normcal-100, що створює додатковий шар мікро та наноструктури на поверхні.

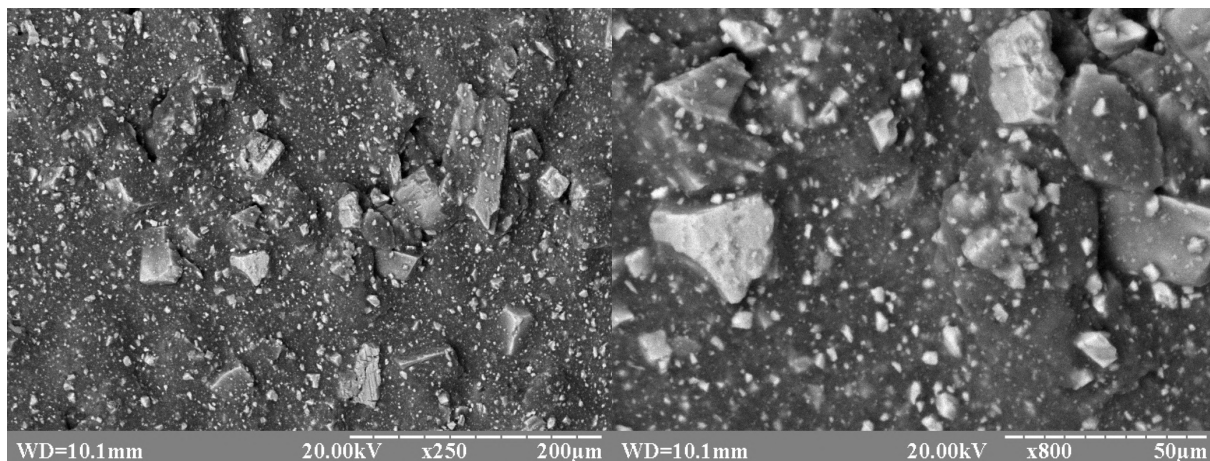
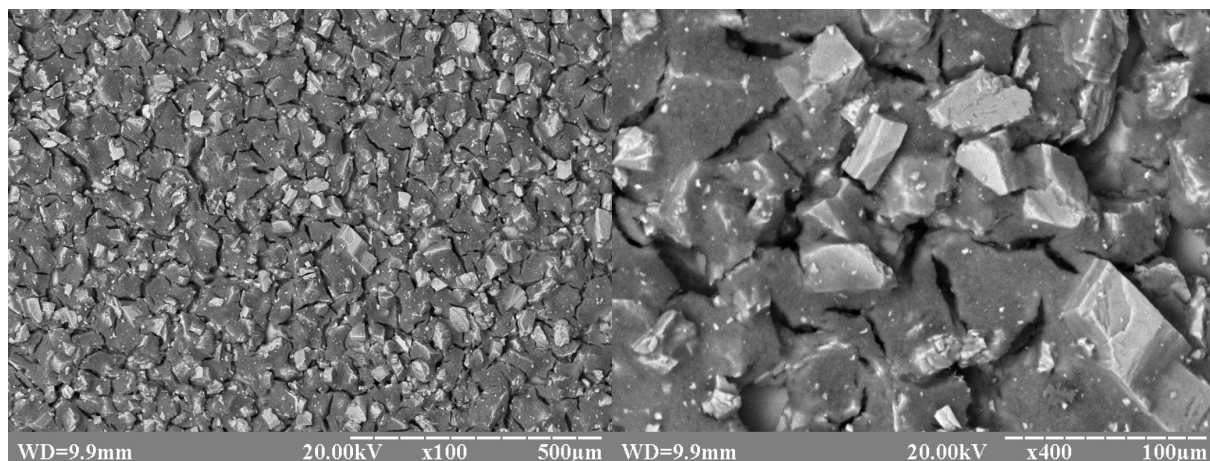
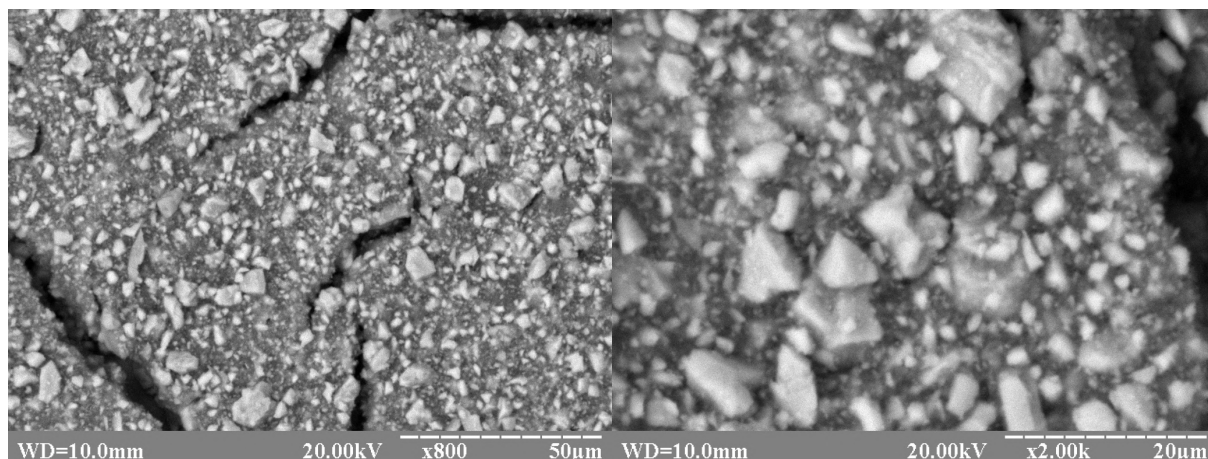


Рис. 4.9 – СЕМ фото композиції «Б1»

Мікророзмірні наповнювачі на основі карбонату кальцію не агрегуються і розмір мікроструктур на поверхні є рівним розміру часток. Поверхня, що містить тільки частинки R972 та Normcal-100 всеодно має частинки з розмірами 1-5 мкм, що можуть міститися у матеріалі вихідної сировини (Рис. 4.10). На поверхні спостерігаються тріщини, що є наслідком або нестачі полімеру для повного зв'язування наповнювачів, або високою швидкістю сушки покриттів.





б

Рис. 4.10 – СЕМ фото композицій: а – В1; б – В2

Таким чином, використання меленого кальциту для створення мікроструктур дає можливість отримати щільні ієрархічні текстури, де крупні частки виконують роль каркасу для більш дрібних часток, які, у свою чергу, у поєднанні з наночастинками вже забезпечують водовідштовхуючі властивості. Ієрархічні поверхні на основі декількох фракцій наповнювачів дозволяють досягти кутів змочування до 150° , які є неможливими при використанні наповнювачів окремо.

4.3. Додання нанорозмірного шару на поверхні створені екстрактивним способом

Обробка анодованих текстурованих поверхонь алюмінію поліметилгідридсилоксаном дозволяє досягти тільки відносно невисокого рівня гідрофобності при кутах змочування до 134° (Табл. 4.2), хоч такі значення і є передбачуваними за моделлю Кассі, але вони не є супергідрофобними.

Для досягнення супергідрофобного стану як метод додаткового збільшення кута змочування було нанесено шар нанорозмірного

наповнювача на поверхню, що складався з 66 мас. % гідрофобізованого нанорозмірного кремнезему та 33 мас. % полімерного зв'язуючого. Властивості наведеної композиції було показано у роботі [179].

Для нанесення покриття на вже виготовлені фемтосекундним лазером текстури було приготовлено розчин наночастинок кремнезему Aerosil R972. Композиції для нанесення складалася з 3,75 мас. % R972, 1,25 мас. % АК, 95 мас. % ксилолу [180]. Отримані композиції було нанесено методом пневматичного розпилення на поверхню текстурованого алюмінію. Після напилення зразки було висушено при температурі 80 °С протягом 15 хвилин.

Таблиця 4.2

Значення кута змочування водою для покритих поверхонь текстурованого алюмінію

Зразок	Кут змочування водою, град.	
	Оброблений	Оброблений + покриття R972
мА	132 ± 3	141 ± 3
О.1	125 ± 3	136 ± 3
О.2	132 ± 3	139 ± 3
О.3	134 ± 3	145 ± 3
R972 на склі	-	126 ± 3

Як видно з табл. 4.2, на значення кутів змочування водою більший вплив мають нанорозмірні структури, ніж мікротекстури на поверхні, що були отримані фемтосекундним лазером.

Фото СЕМ показали (Рис. 4.11), що створене покриття на поверхні не є рівномірним, а частинки кремнезему агломеровані.

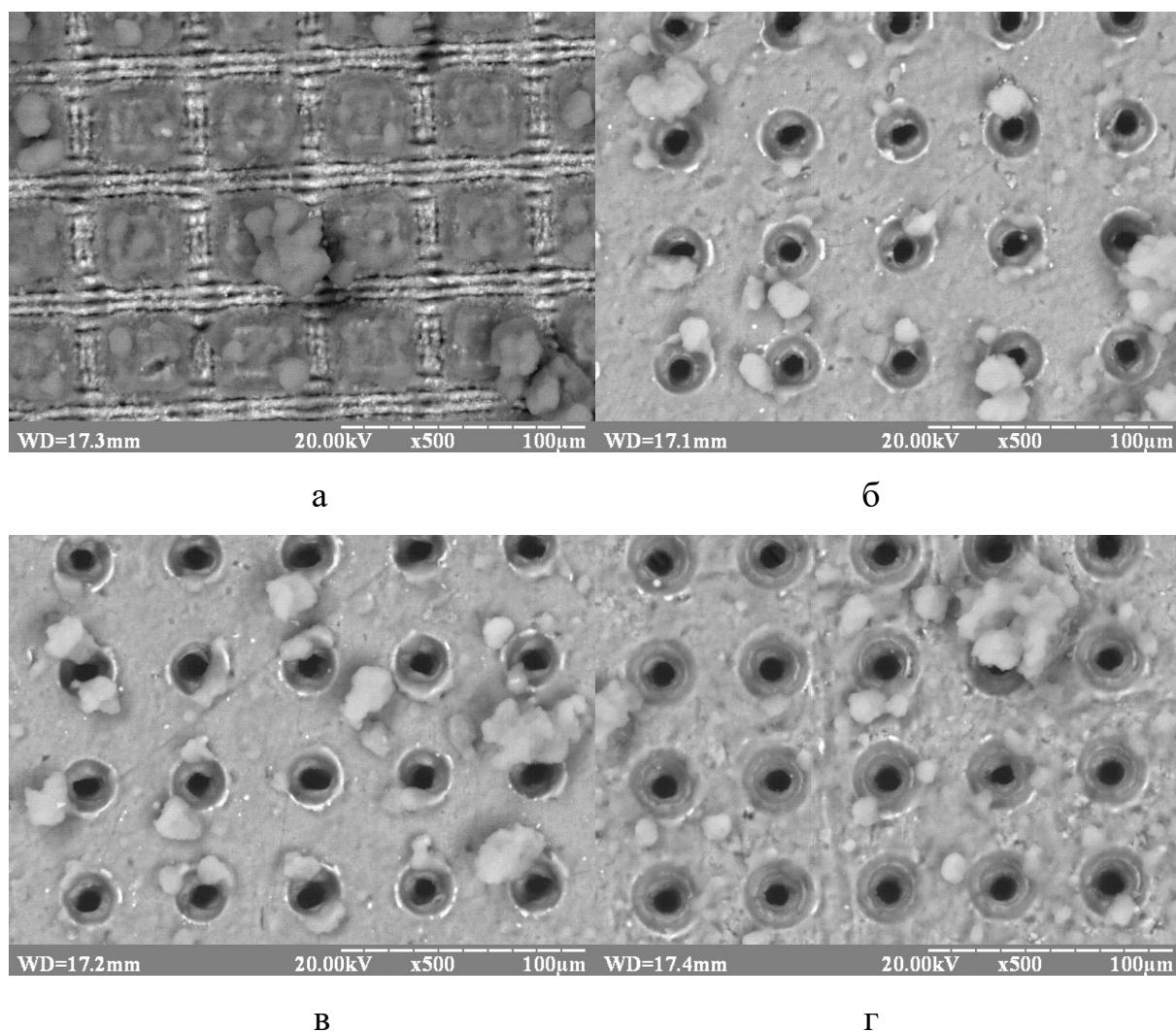


Рис. 4.11 – СЕМ фото зразків з текстурою у формі стовпчиків: а – зразок МА; та отворів: б – О.1; в – О.2; г – О.3

Використання покриття наночастинок кремнезему дозволило збільшити кут змочування для зразку з текстурою у вигляді стовпчиків до 141° , а для зразків з текстурою у вигляді отворів (О.3) до 145° . Це є ілюстрацією можливого варіанту додаткового підвищення водовідштовхуючих властивостей до майже супергідрофобного стану. У такому випадку мікротекстура, що була створена методом фемтосекундної лазерної абляції може бути основою для наноструктурного рівня і у результаті утворювати ієрархічну структуру. Але, слід приймати до уваги, що такі поверхні всеодно мають нижчі водовідштовхуючі властивості у

порівнянні з ієрархічними текстурами отриманими повністю лазерною абляцією.

Метод Зісмана було використано для визначення критичної поверхневої для текстурованих покриттів. Метод полягає у встановленні значення максимального поверхневого натягу для рідини, при якому відбувається повне змочування поверхні [159]. Як пробні рідини для побудови графіку Зісмана було використано суміш води та спирту з відомими значеннями поверхневого натягу.

Графік Зісмана для покриття, яке складається тільки з 66 мас. % аеросилу та 33 мас. % полімеру, наведено на Рис. 4.12. Даний зразок було зроблено як референтний. З графіку видно, що для покриття без текстури критичний поверхневий натяг складає приблизно 36,5 мН/м.

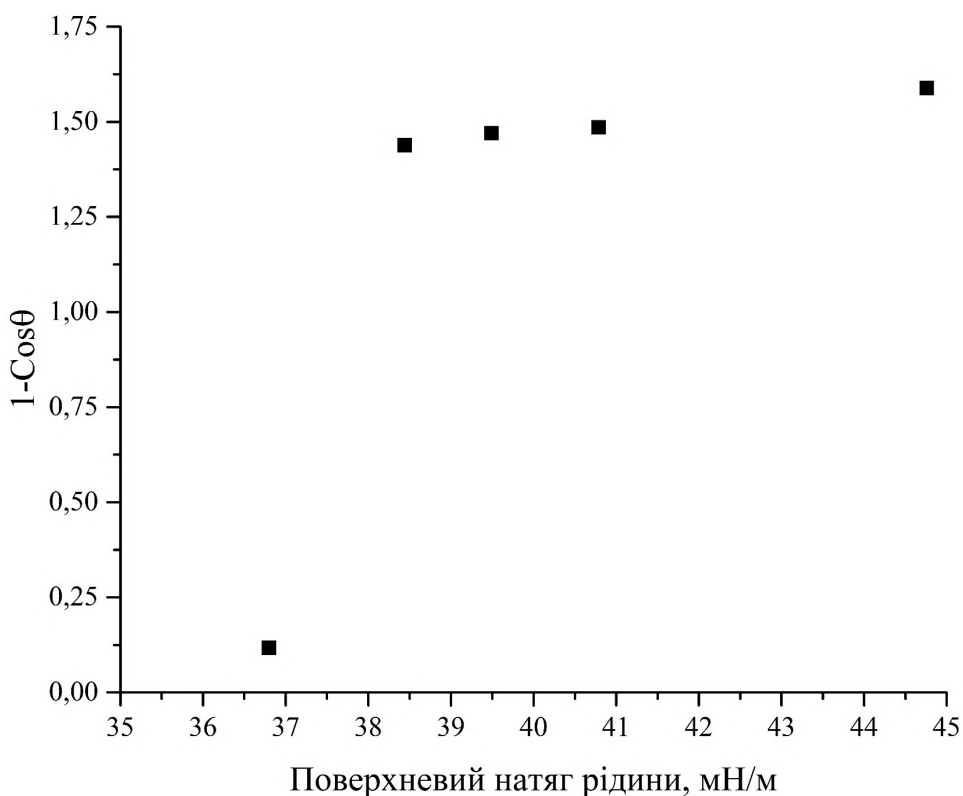


Рис. 4.12 – Графік Зісмана для композиції нанесеної на скло (66 мас. % R972 та 33 мас. % АК)

Для поверхні з текстурою з вигляді стовпчиків та покриттям з наночастинок (мА + R972) критичний поверхневий натяг приблизно складає 36,5 мН/м, що співпадає зі значеннями для поверхні з покриттям, але без текстури (Рис. 4.13). Зменшення кута змочування також відбувається у два етапи, де перший це стан Кассі і який знаходиться при низьких концентраціях етанолу у суміші та спостерігається аналогічно до текстурованої поверхні без покриття. Другий етап це перехід від стану Кассі до стану Венцеля і також ця частина співпадає для текстурованої поверхні без покриття. Це свідчить про те, що для даного типу структури не відбулося змін у стабільності стану Кассі, хоч і максимальний кут змочування для води у покритого зразка більше.

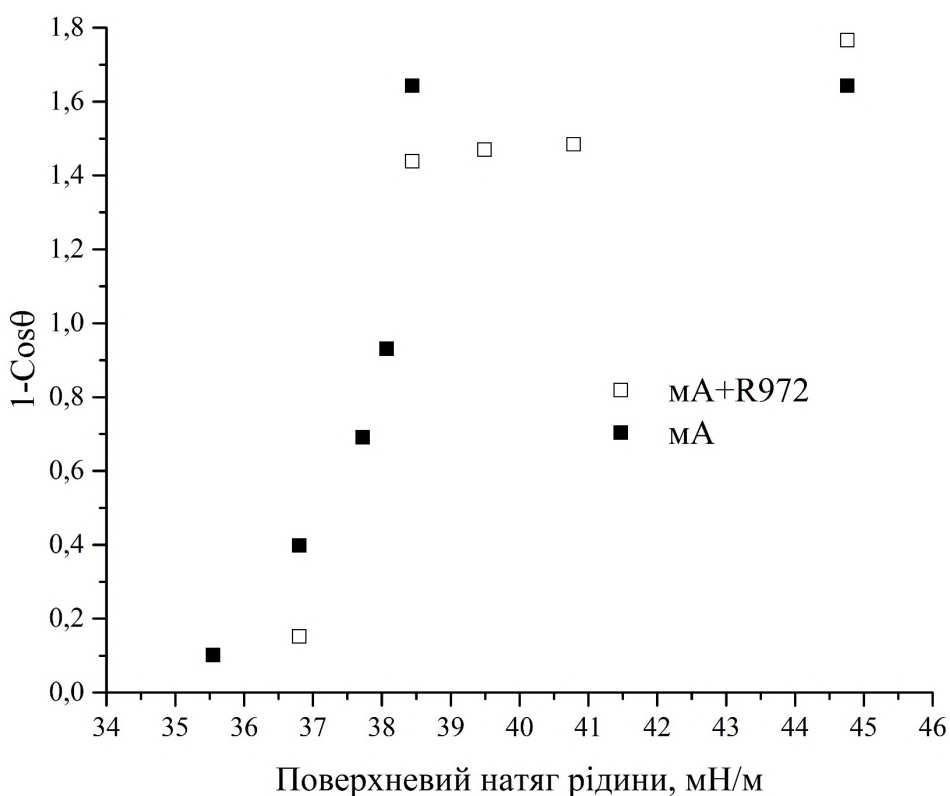


Рис. 4.13 – Графік Зісмана для поверхні мА з покриттям та без

Графік Зісмана для покритої текстури з круглими отворами (Рис. 4.14) показує, що критичний поверхневий натяг для даного ряду зразків складає приблизно 36,7 мН/м. Спостерігається більша стабільність стану Кассі у

порівнянні з поверхнею без текстури. Перехід у стан Венцеля відбувається при значеннях поверхневого натягу 39 мН/м для зразку (О.3) з найбільшими отворами та приблизно 41 для зразків з меншими отворами (О.1 та О.2), у той час як для зразків без покриття це значення складає приблизно 42,5 мН/м. У порівнянні з мікротекстурою у вигляді квадратних пірамід або стовпчиків, текстура у вигляді отворів є всеодно менш стабільною.

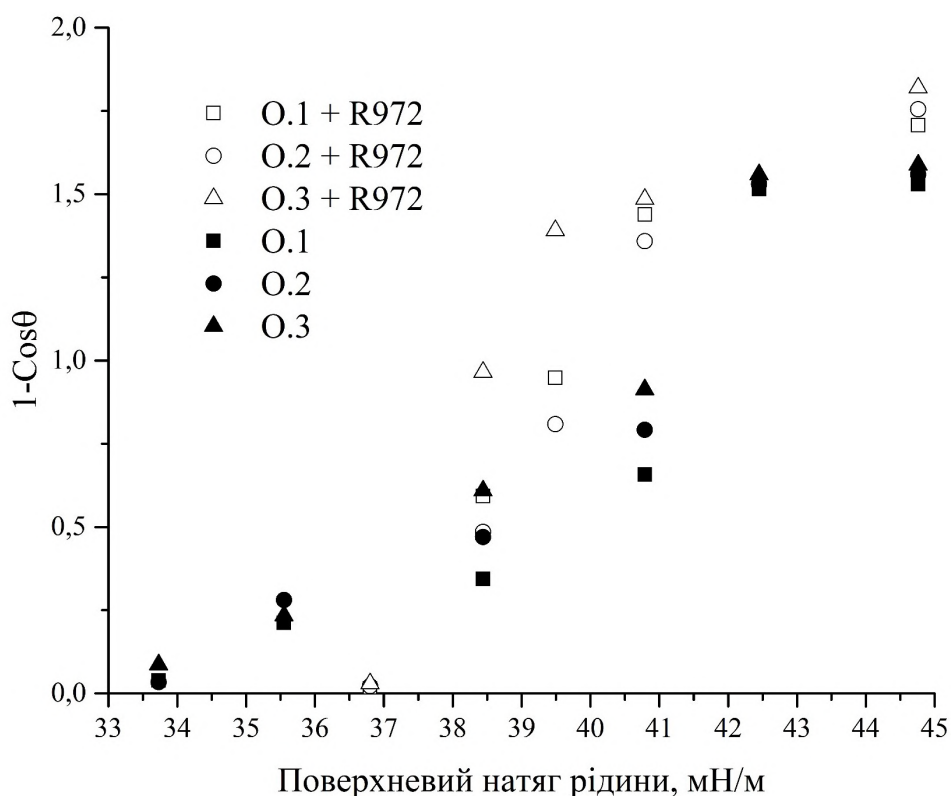


Рис. 4.14 – Графік Зісмана для композиції нанесеної на скло (66 мас. % R972 та 33 мас. % АК)

Таким чином, текстури на анодованому алюмінії після лазерної абляції не мають нанорівня у вигляді напливів матеріалу. Метод, який полягає у створенні нанорівня за рахунок нанесення покриття з наночастинками, дозволяє збільшити додатково кут змочування водою до 136-145°, але для даних поверхонь так і не вдалося досягти супергідрофобного стану. Стабільність стану Кассі для текстури у вигляді стовпчиків залишається

вищою ніж для текстури у вигляді отворів, але для останніх нанесення шару наночастинок дозволяє дещо збільшити стабільність.

4.4. Висновки до розділу 4

1. Показано, що для отримання водовідштовхуючих покриттів можна використовувати адитивний метод, який включає у себе звичайні для лакофарбової промисловості технології створення композиції, нанесення композиції пневматичним методом та видалення розчинника. Для створення текстури можуть використовуватися мікрочастинки карбонату кальцію, що попередньо було модифіковано стеариною кислотою, та наночастинок пірогенного кремнезему, що було оброблено диметилдихлорсиланом. Як плівкоутворювач можуть використовуватися такі полімери як ацетат-бутират целюлози та стиролбутилметакрилатний полімер.

2. Показано, що використання обробленого стеариною кислотою карбонату кальцію дозволяє отримати водовідштовхувальні властивості, що характеризуються кутами змочування $125-130^\circ$ при цьому критична концентрація спостерігається при кількості наповнювача, що становить мінімум 75 мас. %, у порівнянні з наночастинками кремнезему, де це значення знаходиться у проміжку 8-20 мас. %.

3. Показано, що використання полімерів, що дають кристалічну структуру на поверхні, не впливає на показники куту змочування водою, а у окремих випадках знижують це значення.

4. Було встановлено, що використання наночастинок для формування текстури поверхонь адитивним методом дозволяє досягти високих водовідштовхувальних властивостей, які характеризується значеннями статичного кута змочування в межах $130-145^\circ$.

5. Встановлено, що ієрархічні поверхні в яких використовується декілька фракцій наповнювача, дають кращі водовідштовхувальні властивості, при яких кут змочування водою досягає 150° . При цьому критична концентрація наповнювачів складає 87 мас. %.

6. Встановлено, що поєднання екстрактивного методу для створення мікротекстури та адитивного методу для створення нанотекстури у

випадку обробки анодованого алюмінію, дозволяє покращити водовідштовхувальні властивості, при яких кут змочування збільшується на 7-12°. Стабільність стану Кассі при цьому для текстури у вигляді стовпчиків не покращується, але для текстури у вигляді отворів нанесення шару наночастинок дозволяє збільшити стабільність.

Публікації за даним розділом:

Статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2352-4928). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

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. *Applied Nanoscience*, 12(3), 523–531. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01697-8>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2190-5517). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2021). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

3. 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>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (ISSN 1729-3774, E-ISSN 1729-4061). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2017). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, редагування статті.*

Статті у наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. Myronyuk, O., Baklan, D. (2022). Aging analysis of textured water-repellent coatings under ultraviolet radiation and water. Technology Audit and Production Reserves, 4(3(66), 12–15. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.263528>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

2. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В., Новосельцев, А.В. (2021). Оцінка поверхневої енергії твердих тіл з використанням двокомпонентних сумішей пробних рідин. Вісник Хмельницького національного університету, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

3. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В. (2021). Визначення поверхневої енергії стохастичних супергідрофобних структур на основі карбонату кальцію. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, (4), 204–209. <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/31>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

Тези доповідей:

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M., Yong Z., (2023). The combined effects of UV radiation and water flow on the deterioration of water-repellent coatings with textures. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.).

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Bilousova, A. (2023). The effect of pyrogenic SiO₂ nanoparticles on the photodegradation of polymer coatings when exposed to UV irradiation. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.).

3. O. Myronyuk, D. Baklan Water repellent surfaces stability Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities Lviv Polytechnic National University Lviv, 2022 P.275

4. Myronyuk, O., Baklan, D., Sivolapov, P. (2021). In Superhydrophobic coatings with hierarchical structures on the base of particulate materials. 4th EastWest Chemistry Conference. Kyiv, Ukraine. October 7-9, 2021

5. Myronyuk O.V., Raks V.A., Baklan D.V., Sivolapov P.V., Konopliiska O.P. (2020). Formation of critical concentration values in nanosized silica – polymer thin coatings. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 263. Springer, Cham. Lviv, Ukraine.

6. Raks V.A., Myronyuk O.V., Baklan D.V., Lysenko O.M., Sivolapov P.V. (2020). Owens-Wends characterization of superhydrophobic shift. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 263. Springer, Cham. Lviv, Ukraine.

7. Страшенко В.К. Миронюк О.В., Баклан Д.В. (2020). Дослідження зміни кута змочування полістиролу в умовах штучного старіння. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020. Київ, Україна.

РОЗДІЛ 5. СТІЙКІСТЬ АДИТИВНИХ ПОКРИТТІВ

5.1. Стійкість до впливу УФ середовища та води текстур отриманих адитивним методом

Стійкість до впливу агресивних факторів навколишнього середовища є важливим аспектом для використання водовідштовхувальних покриттів. Необхідність приділення уваги до фактору УФ випромінювання при дослідженні текстурованих та модифікованих покриттів обумовлюється рядом хімічних процесів, які можуть відбуватися в покритті. Водовідштовхувальні властивості поверхні визначаються відсутністю полярних груп на поверхні, що забезпечує низьку поверхневу енергію. При цьому зміна поверхневої енергії впливає на кут змочування води на цій поверхні, причому, ця зміна відбувається ще до зміни механічних властивостей або хімічних перетворень всередині покриття. При експлуатації поверхні на зовнішньому середовищі до УФ випромінювання додається дія води, що також може впливати на водовідштовхуючі властивості, оскільки можлива сорбція води у шар покриття, що у свою чергу може призвести до втрати гідрофобності.

Стійкість до ультрафіолетового випромінювання у випадку текстурованих покриттів залежить від стійкості гідрофобних частинок, зокрема модифікатору, яким вони оброблені.

Хоч водовідштовхувальні матеріали на основі пірогенного кремнезему, який було оброблено фторсиланами, і є стабільними при дії УФ випромінювання [181, 182], але вони мають низьку механічну стійкість та високу собівартість. Одним з можливих варіантів рішення даної проблеми може бути використання мікрочастинок у поєднанні з полімерами для формування текстури та армування для збільшення зносостійкості.

Ультрафіолетове випромінювання є одним з агресивних факторів зовнішнього середовища, який впливає на покриття при експлуатації. Дія УФ

випромінювання спричиняє деградацію органічних речовин, якими є полімери, що виступають зв'язуючим, та модифікатори, якими оброблено наповнювачі для придання гідрофобних властивостей.

Основним процесом який відбувається у поверхні під дією УФ випромінювання є окислювальні реакції, продуктами яких є полярні речовини та утворення полярних бокових груп в органічних полімерах. Використання методів аналізу, таких як інфрачервона спектроскопія, не дозволяє отримати дані про наявність хімічних перетворень на самій поверхні, але вимірювання кута змочування, де пробною речовиною є полярна рідина – вода, має більшу чутливість для моніторингу хімічних змін, які проявляються у появі полярних груп на поверхні матеріалу.

Залежність кута змочування водою від часу витримки під дією УФ випромінювання показує, що для покриттів на основі стиролбутилакрилатного полімеру (АК) та ацетат-бутирату целюлози (АБЦ) спостерігаються зниження водовідштовхувальних властивостей. Кут змочування починає знижуватися при перших хвилинах дії УФ випромінювання та протягом 1 години зниження вже складає більше ніж 10° для АБЦ та більше ніж 20° для АК. При дії УФ випромінювання більше 3 годин спостерігається майже повне змочування поверхні водою (Рис. 5.1).

Таке стрімке зниження кута змочування є наслідком наявності окиснення тонкого шару полімеру на поверхні при якому відбувається утворення полярних груп.

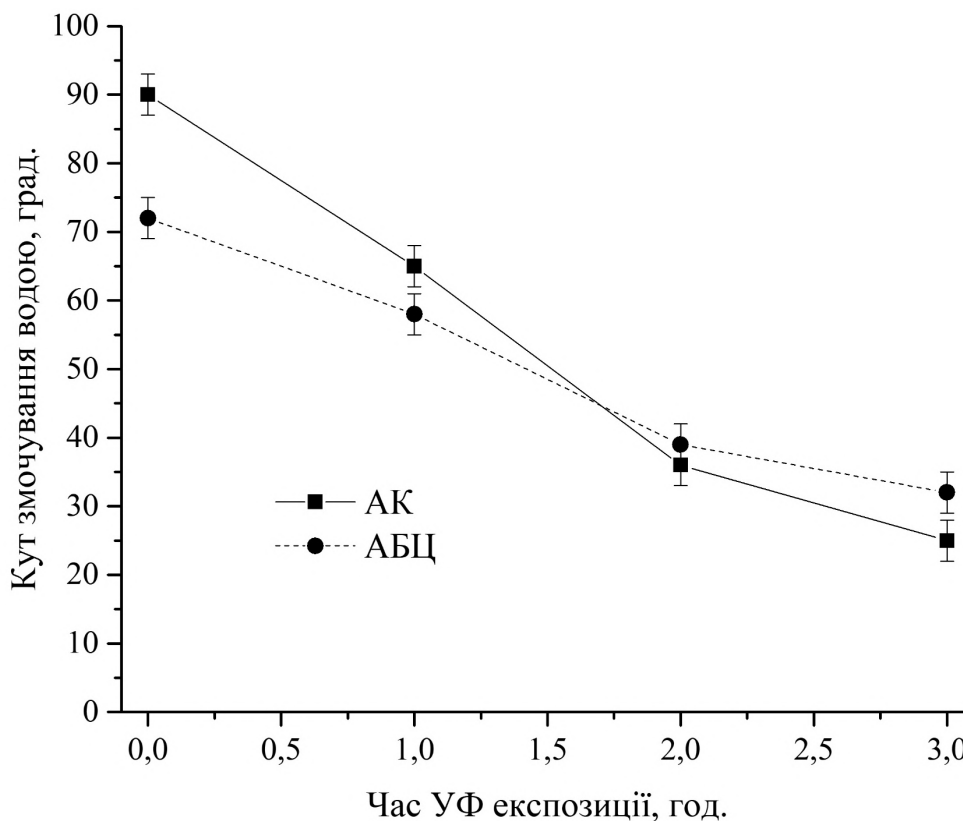


Рис. 5.1 – Залежність кута змочування водою від часу витримки під дією УФ випромінювання для полімерів

На ІЧ-спектрі (Рис. 5.2) для полімеру АК видно ряд піків, які відповідають ряду хімічних зв'язків у стиролбутилакрилатному полімері. Піки поглинання, що знаходяться на хвильових числах 3052 та 3025 см^{-1} відповідають валентним коливанням С-Н від ароматичного кільця стиролу, яке наявне у полімері стиролу [183, 184]. На ІЧ спектрі присутні піки поглинання валентних коливань для симетричних і несиметричних С-Н зв'язків, що спостерігаються при хвильових числах 2930 та 2869 см^{-1} . Піки на 1598 та 1495 см^{-1} свідчать про наявність коливання зв'язку С=C, який знаходиться у бензольному кільці стиролу зв'язків [185]. Піки при хвильових числах 760 та 700 см^{-1} відповідають коливанням С-Н груп. Пік високої інтенсивності, що спостерігається на 1731 см^{-1} , відповідає коливанням зв'язку С=О, від акрилової частини молекули полімеру. Широкий пік на 1175 см^{-1} свідчить про наявність зв'язку С-О [186]. Піки на 1457 та 1380 см^{-1} відповідають деформаційним коливанням С-Н груп. Основним ефектом, який

можна побачити на ІЧ-спектрах при дії УФ випромінювання, це поява «плеча» у піка при $1740\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, що вказує на появу нових піків типу $\text{C}=\text{O}$ від карбонільних груп, які з'являються як додаткові у нових місцях внаслідок проходження процесів окиснення у матеріалі [187]. Слід зазначити, що цей пік частково перекривається основним піком від карбонільного зв'язку $\text{C}=\text{O}$ від естерного фрагменту при боковій групі, яка спостерігається для акрилату у полімері.

З ІЧ спектру видно поступове збільшення інтенсивності піків від карбоксильних груп при дії УФ випромінювання, у порівнянні з іншими піками, що свідчить про збільшення кількості $\text{C}=\text{O}$ груп у складі. При цьому збільшення інтенсивності піку $\text{C}=\text{O}$ спостерігається при зменшенні інтенсивностей піків, що відповідають C-H від алкільного зв'язку, який знаходиться на 2950 см^{-1} , а також для інших піків C-H на 1350 , 1450 , 760 та 700 см^{-1} , що свідчить про наявність уходу або абляції полімеру в УФ-середовищі.

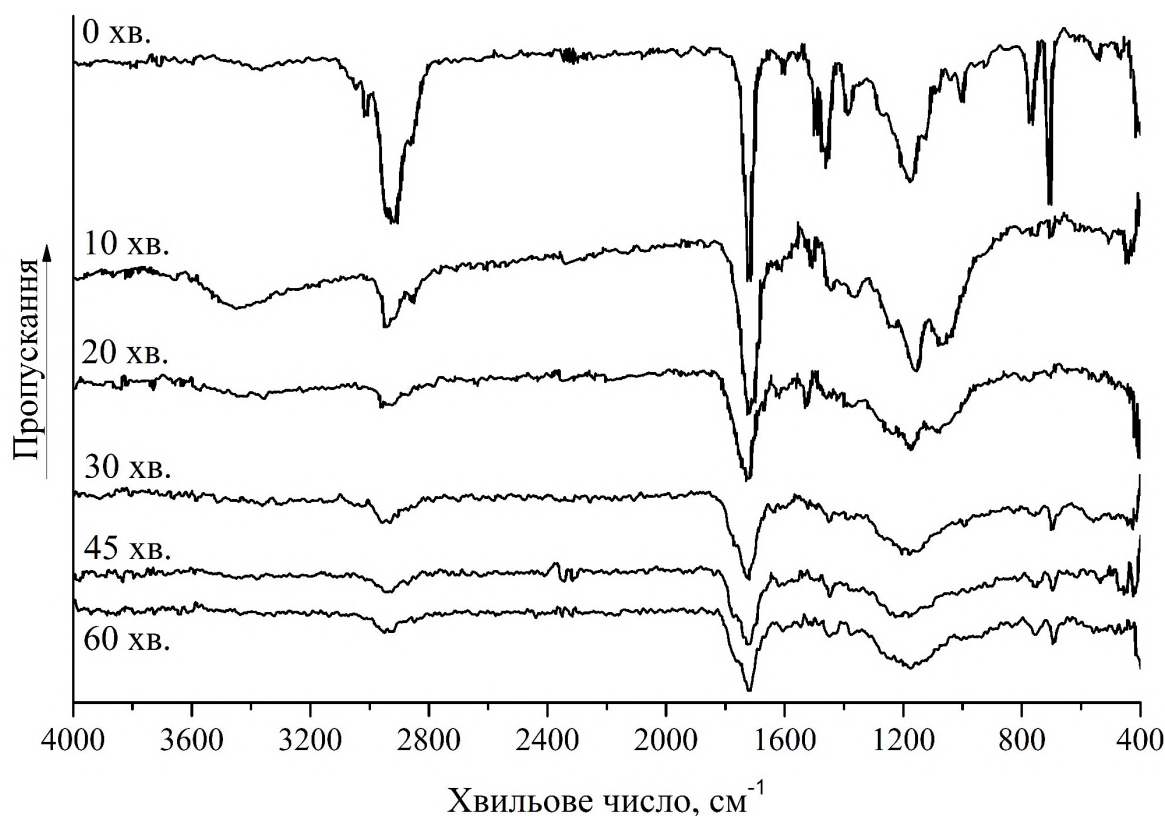


Рис. 5.2 – ІЧ-спектри для полімеру АК при дії УФ випромінювання

Тонкий шар модифікатора, яким обробляється наповнювач є також нестійким до дії УФ випромінювання (Рис. 5.3). Оскільки карбонат кальцію було модифіковано стеариною, то при дії УФ випромінювання цей шар починає розкладатися внаслідок окиснення. Цей процес спостерігається вже після 4 циклів УФ випромінювання, а після проходження 10 циклів спостерігається повна втрата гідрофобності. Шар диметилхлорсилану на частинках кремнезему є більш стабільним до УФ випромінювання та зберігає свої властивості більше 16 циклів. Дослідження показали, що модифікований силанами кремнезем є дуже стійким до дії УФ випромінювання [188], де композиція, що складалася з такого наповнювача та полідиметилсилоксану як зв'язуючого витримувала свої властивості після 72 циклів випробування.

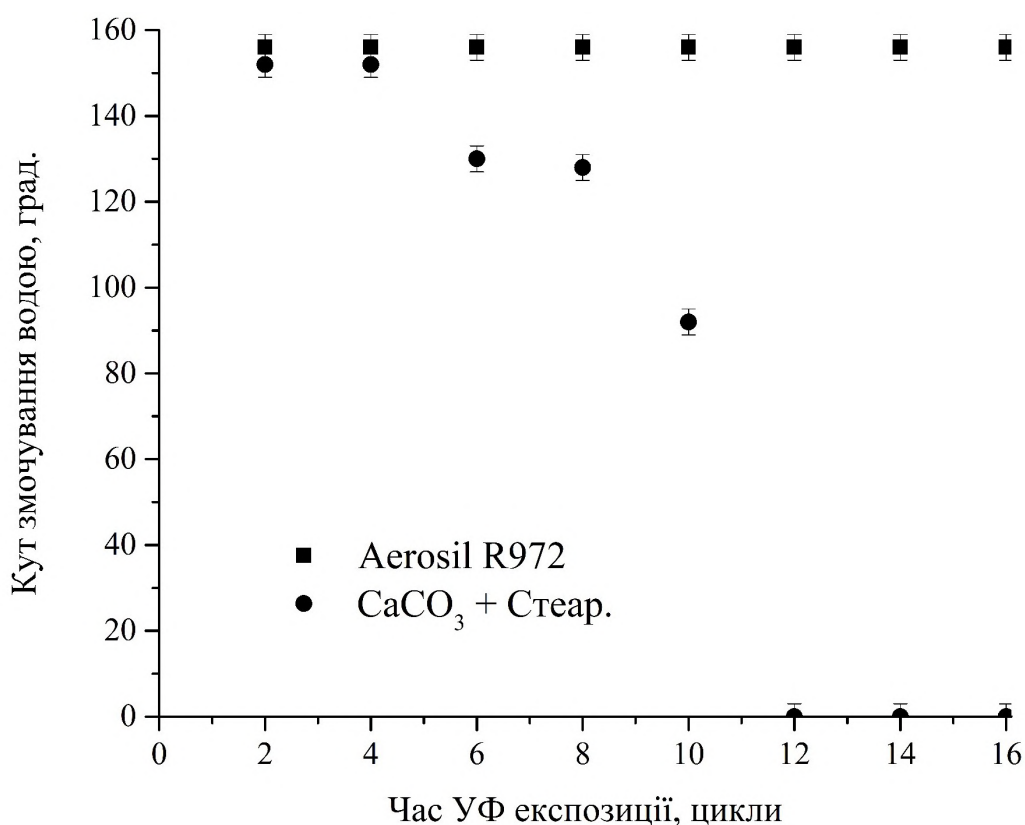


Рис. 5.3 – Залежність кута змочування водою від часу витримки під дією УФ випромінювання оброблених наповнювачів

Таким чином, приймаючи до уваги, що шар модифікаторів як для кремнезему, так і для карбонату кальцію є більш стійкими до дії УФ випромінювання, полімери, які виступають зв'язуючим є найменш стійкими. У такому разі можна очікувати, що світлова деструкція для композицій буде починатися з деструкції полімеру, що буде далі впливати на водовідштовхувальні характеристики, зокрема на кут змочування.

Процес руйнування нанесеної композиції водовідштовхуючих покриттів при дії УФ випромінювання проходить з однаковою швидкістю у порівнянні з чистими полімерами. Результати дослідження показують (Табл. 5.1), що полімер АБЦ повністю змочується водою вже після 1 циклу витримки під УФ випромінюванням. Стиролакрилатний полімер (АК) має більшу стійкість – повне змочування спостерігається після 8 циклів витримки.

Композиції на основі АК також зберігають високі водовідштовхувальні властивості. Композиції з 37,5 мас. % R972 та 90 мас. % CaCO_3 +Стеар. не змочуються повністю водою після 4 циклів, при цьому після 2 циклів ще зберігають свої гідрофобні властивості. При збільшенні концентрації полімеру до 25 мас. % спостерігається зниження стійкості до УФ випромінювання і композиція втрачає гідрофобність вже після 1 циклу випробування з повним змочуванням водою після 2 циклів.

Таблиця 5.1

УФ-стійкість покриттів по значенням кутів змочування водою

Композиції зразків, мас. %	Час УФ випромінювання, цикли				
	0	1	2	4	8
62,5 % АК + 37,5 % R972	140°	120°	66°	59°	0°
68 % АБЦ + 32 % R972	75°	68°	0°	0°	0°
25 % АК + 75 % CaCO_3 +Стеар.	120°	82°	46°	0°	0°
10 % АК + 90 % CaCO_3 +Стеар.	140°	134°	110°	58°	0°
42,5 % АБЦ + 57,5 % CaCO_3 +Стеар.	120°	80°	0°	0°	0°

При порівнянні ІЧ спектрів композицій підтверджується, що полімерне зв'язуюче має найбільшу вразливість у порівнянні з іншими компонентами до УФ-опромінення. З ІЧ спектру видно (Рис. 5.4), що вже після 30 хвилин випробування починають з'являтися полярні карбоксильні групи $\text{C}=\text{O}$, пік яких знаходиться при хвильовому числі $1750\text{--}1800\text{ см}^{-1}$).

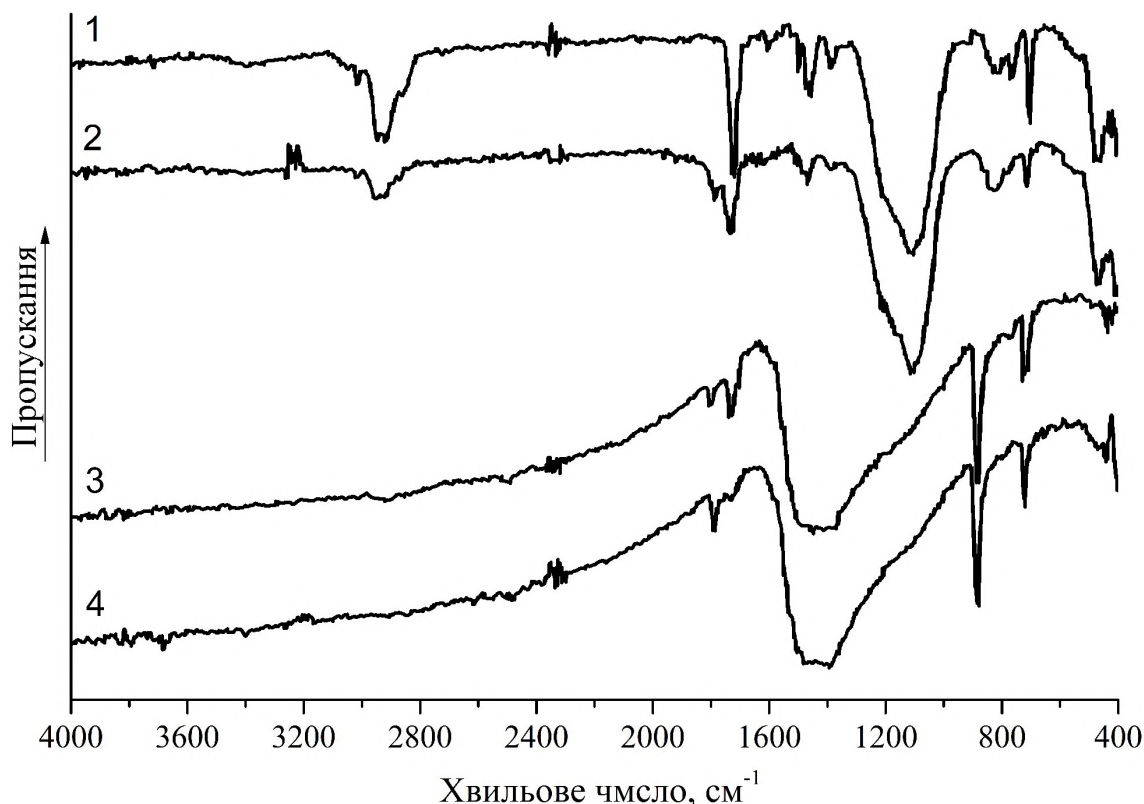


Рис. 5.4 – ІЧ спектри композицій: 1 – композиція 62,5 % АК + 37,5 % R972 до УФ опромінення; 2 – після 30 хвилин; 3 – композиція 10 % АК + 90 % CaCO_3 +Стеар. до УФ опромінення; 4 – після 30 хвилин

Полімери, які є полярними, або мають полярні частини, можуть адсорбувати воду, що значно погіршує водовідштовхувальні властивості композицій на їх основі. Дія води полягає не тільки у статичному впливі, але і у дії потоку води, який додає механічний фактор. Зразки було окремо випробувано на стійкість до статичної дії води, щоб зрозуміти, який вплив безпосередньо спричиняє вода виключаючи механічну дію. Для випробування на стійкість до води композиції було нанесено на алюмінієві

пластини та занурено у воду на глибину 30 мм. Товщина нанесених покриттів складала 120 мкм.

Результати випробування на стійкість до води показують (Табл. 5.2), що значення кута змочування водою для полімеру АК зменшується відразу після початку випробування. У той же час АБЦ до 1 години випробування зберігає значення кута змочування приблизно рівними вихідним. Після витримки більше 1 години у воді кут змочування для АК не падає нижче 50°. Для полімеру АБЦ кут змочування падає набагато повільніше і після витримки протягом 32 годин його значення складає 68°. Такі зниження водовідштовхувальних властивостей пояснюються наявністю певного водопоглинання цими полімерами, але початкові значення кутів змочування можна відновити при просушці полімерів протягом 4 годин при 60 °С.

Таблиця 5.2

Водостійкість покриттів по значенням кутів змочування водою

Композиції зразків, мас. %	Час витримки у воді, год.						
	0	0,5	1	2	4	8	32
62,5 % АК + 37,5 % R972	140°	140°	137°	120°	116°	113°	90°
68 % АБЦ + 32 % R972	75°	69°	60°	60°	60°	60°	60°
25 % АК + 75 % CaCO ₃ +Стеар.	120°	119°	118°	102°	100°	86°	85°
10 % АК + 90 % CaCO ₃ +Стеар.	140°	125°	117°	117°	117°	115°	102°
42,5 % АБЦ + 57,5 % CaCO ₃ +Стеар.	120°	120°	114°	115°	103°	88°	81°
АК	90°	82°	73°	50°	50°	50°	50°
АБЦ	72°	72°	74°	70°	68°	65°	68°

Покриття на основі композицій починають втрачати стан Кассі та переходити у стан Венцеля після 1 години витримки у воді для зразків з R972, причому покриття на основі АК є більш стійким.

Покриття на основі карбонату кальцію мають більшу стійкість. Зразки композицій, що містять 42,5 мас. % АБЦ та 25 мас. % АК втрачають гідрофобність після 4 годин витримки, а композиція з меншою кількістю полімеру зберігає гідрофобні властивості (кут змочування 102°) після 32 годин випробування.

Однією з можливих причин такого зменшення водовідштовхувальних властивостей композицій можна вважати зменшення адгезії полімеру до частинок до обробленої поверхні наповнювачів, що потім призводить до накопичення води між частинками та полімером.

Даний ефект підтверджується дослідженням поверхні зразків після 8 годинної витримки у воді. На СЕМ фото поверхні композиції з карбонатом кальцію видно (Рис. 5.5), що частинки наповнювача відколюються від поверхні, а на їх місці залишаються порожнини, у які потім потрапляє вода.

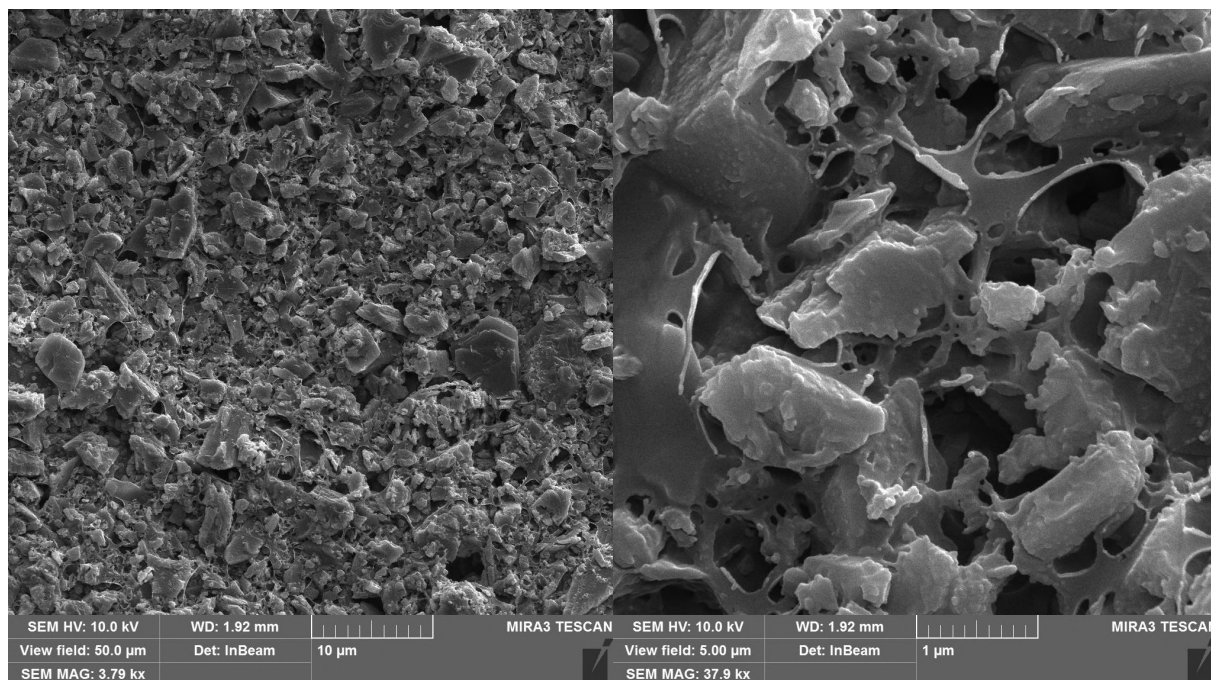


Рис. 5.5 – СЕМ фото поверхні композиції 10 мас. % АК + 90 мас. % CaCO_3 +Стеар. після 8 годин витримки у воді

Поверхня покриття на основі композиції з кремнеземом R972 (Рис. 5.6) поводить себе аналогічно до композиції з карбонатом кальцію. Спостерігаються відколювання частинок від полімеру та поверхня стає більш гладкою у порівнянні з початковою.

Для обох композицій видно, що при дії води, поступово поверхня втрачає частинки наповнювача і таким чином збільшує вміст полімеру, але попри вимивання частинок текстура на поверхні зберігається, яка дозволяє підтримувати певний час стабільний стан Кассі. Таким чином, частинки, що утворюють мікро- та нанотекстуру у водовідштовхувальних покриттях є найбільш вразливими до дії води.

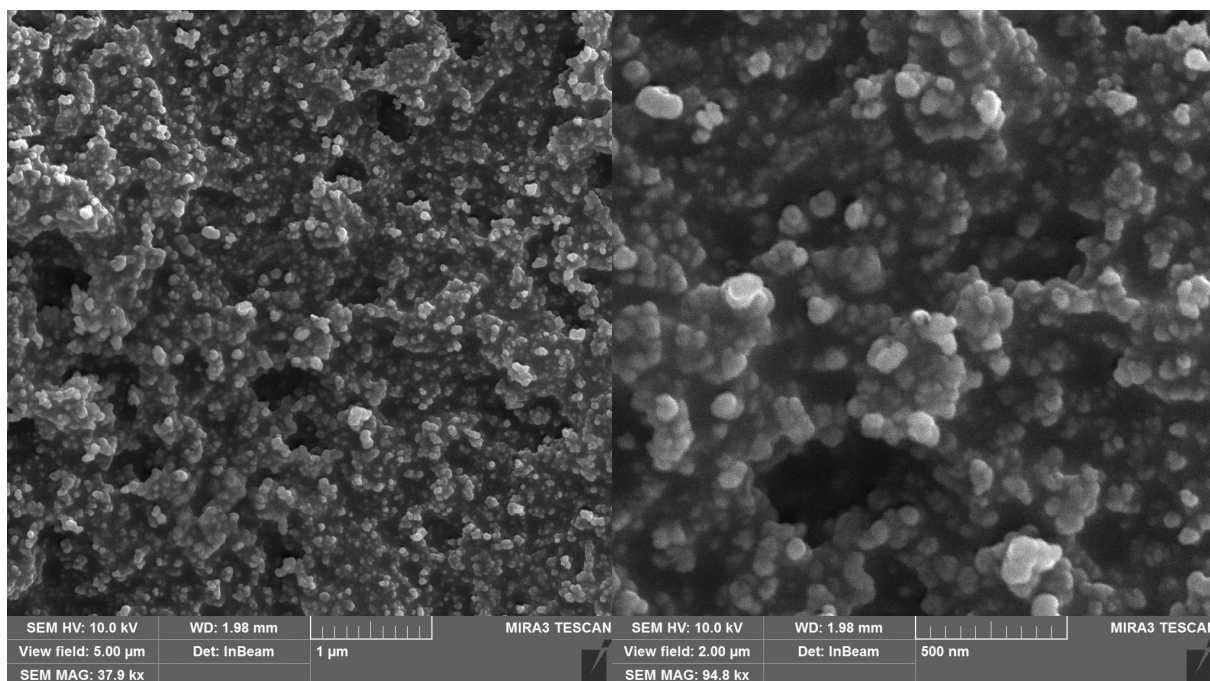


Рис. 5.6 – СЕМ фото поверхні композиції 62,5 мас. % АК + 37,5 мас. % R972 після 8 годин витримки у воді

Випробування на комбінований вплив УФ випромінення та води було проведено наступним чином. У камеру з УФ лампою було поміщено циліндр на який закріплюються покриті пластини алюмінію. Циліндр занурений на 1/3 у воду, яка циркулює та охолоджується, причому сам циліндр обертається

зі швидкістю 1 об./хв. для імітування механічної дії води (тертя потоку води), щоб додати додатковий руйнівний фактор для композицій.

З результатів випробування, які наведені у Табл. 5.3, загалом видно, що композиції на основі полімеру АК є більш стійкими у порівнянні з композиціями на основі АБЦ.

Композиції покриттів, що наповнені R972 повністю змочуються після 8 модифікованих циклів, а композицій на основі карбонату кальцію зберігають гідрофобні властивості після 16 модифікованих циклів. Примітно, що після 8 модифікованих циклів випробування ці покриття збільшили свій кут змочування.

Таблиця 5.3

Стійкість покриттів при дії УФ випромінювання та потоку води по значенням кутів змочування водою

Композиції зразків, мас. %	Тривалість комбінованого випробування, модифіковані цикли					
	0	1	2	4	8	16
62,5 % АК + 37,5 % R972	140°	110°	70°	60°	0°	0°
68 % АБЦ + 32 % R972	75°	70°	40°	0°	0°	0°
25 % АК + 75 % CaCO ₃ +Стеар.	120°	119°	112°	105°	90°	125°
10 % АК + 90 % CaCO ₃ +Стеар.	140°	136°	130°	100°	90°	87°
42,5 % АБЦ + 57,5 % CaCO ₃ +Стеар.	120°	120°	105°	100°	92°	120°
АК	90°	69°	62°	65°	0°	0°
АБЦ	72°	70°	0°	0°	0°	0°

Аналіз зразку 10 мас. % АК + 90 мас. % CaCO₃+Стеар. після 16 циклів (Рис. 5.7) показує, що поверхня містить більше порожнин, ніж після занурення у воду.

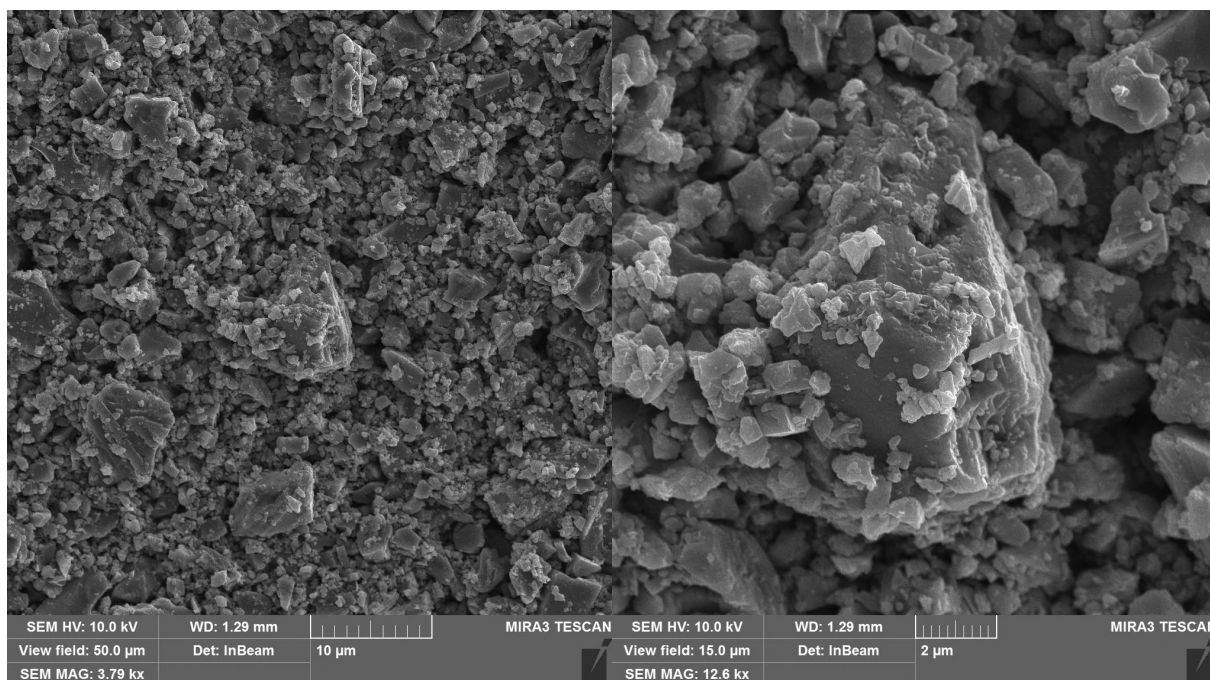


Рис. 5.7 – СЕМ фото поверхні композиції 10 мас. % АК + 90 мас. % CaCO_3 +Стеар. після 16 циклів комбінованого випробування

Структура поверхні композиції на основі кремнезему 62,5 мас. % АК + 37,5 мас. % R972 (Рис. 5.8) змінюється аналогічно: з відриванням наночастинок та УФ деструкція полімеру.

Додатковими підтвердженнями деструкції полімеру є результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (Табл. 5.4). При комбінованій дії води та УФ випромінювання вуглецю у покритті суттєво зменшується, але вміст кисню при цьому збільшується. Це спостерігається для композицій як на основі кремнезему, так і для карбонату кальцію.

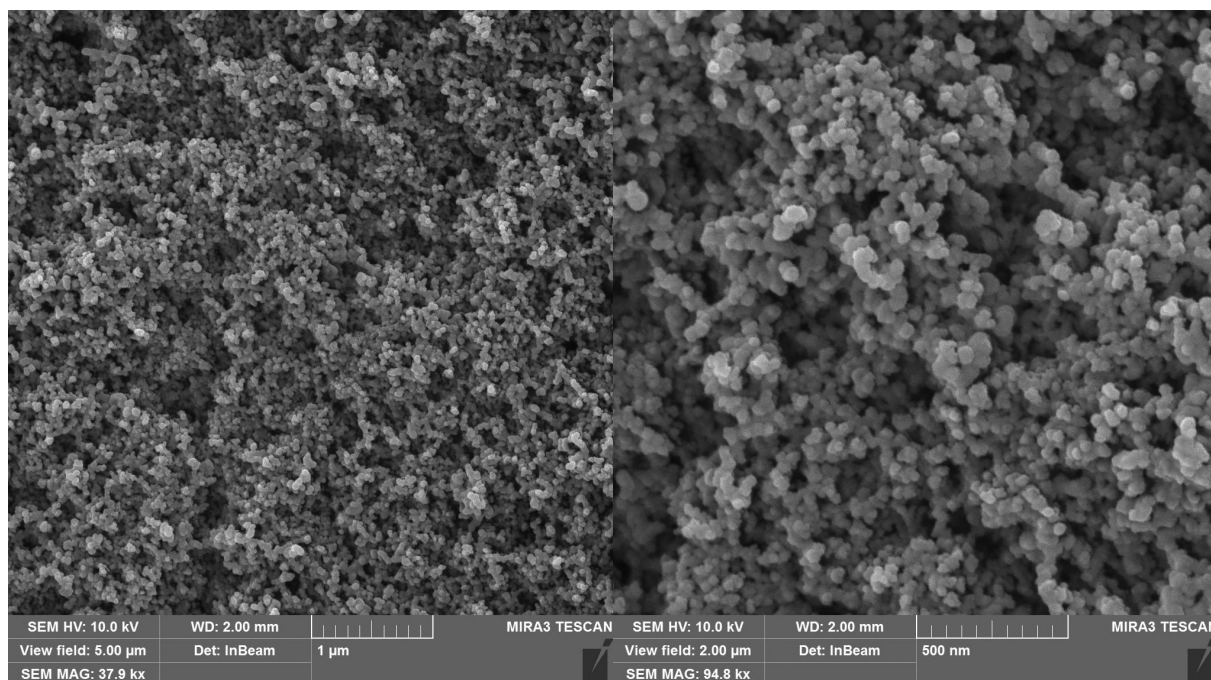


Рис. 5.8 – СЕМ фото поверхні композиції 62,5 мас. % АК + 37,5 мас. % R972 після 6 циклів комбінованого випробування

Таблиця 5.4

Елементний склад покриттів (за даними аналізу ЕДС)

Композиція, мас. %	Вид випробування	Елемент, мас. %			
		C	O	Ca	Si
10 % АК + 90 % CaCO ₃ +Стеар.	До випробування	43	42	15	-
	8 год. у воді	51	37	12	-
	16 год. комплексного випробування	25	55	20	-
62,5 % АК + 37,5 % R972	До випробування	77	18	-	5
	8 год. у воді	73	18	-	9
	16 год. комплексного випробування	40	39	-	21

Таким чином, модель руйнування покриттів, створених на основі композицій полімер-наповнювач, полягає у наступному:

1. Оскільки полімер у композиції є найбільш вразливим у порівнянні з модифікатором, яким оброблено наповнювач, то швидкість руйнування цього полімеру є вищою;

2. Дія води з часом поступово зменшує міцність адгезії між полімером та наповнювачем, що призводить до видалення частинок останнього з покриття. Цей процес може доповнюватися дією потоку води, що пришвидшує видалення частинок. При втраті частинок змінюється текстура поверхні, що призводить до втрати стану Кассі;
3. Під дією УФ випромінювання полімер продовжує свою деструкцію, що поступово оголює частинки наповнювача, який раніше було повністю покрито. І цей нижній шар частинок наповнювача збільшує кут змочування води, оскільки він ще не піддавався руйнуванню.

Слід зазначити, що дана модель з відновленням водовідштовхувальних властивостей може працювати тільки при достатній товщині покриття, достатній кількості полімеру та його швидкості деструкції не є занадто високою.

Наприклад, зразок 10 мас. % АК + 90 мас. % CaCO_3 + Стеар. не має достатньої кількості зв'язуючого, тому швидкість деструкції полімеру є високою, що призводить до швидкого відриву частинок наповнювача. У такому стані утворення стабільної текстури на певний час для забезпечення гідрофобних властивостей є неможливим. Також окислення поверхні полімеру призводить до збільшення кількості полярних груп є додатковим фактором, що впливає на водовідштовхувальні властивості.

Такий механізм відновлення гідрофобних властивостей є перспективним для створення водовідштовхуючих покриттів для роботи у агресивних умовах навколишнього середовища. Використання більш стійких полімерів та ієрархічних наповнювачів, що мають нано- та мікромасштаби, дозволять покращити ефективність таких композицій.

Таким чином, дія УФ випромінювання першим спричиняє деструкції полімеру, а далі відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні наповнювача. У той же час дія води спричиняє відрив частинок, що утворюють текстуру, що збільшує концентрацію полімеру.

5.2. Механічна стійкість ієрархічних водовідштовхувальних покриттів

Для більш широкого застосування водовідштовхуючих покриттів необхідне вирішення проблеми, що пов'язана з низькою механічною нестійкістю покриттів, що призводить до швидкої втрати гідрофобних властивостей при абразивній дії [189].

Існує ряд методів для оцінки механічної міцності, а саме тангенційної зносостійкості, наприклад, стирання наждачним папером або вимірювання твердості [190, 191]. Однак, хоч ці методи і достовірно імітують дії, які можуть впливати на покриття при його експлуатації, але присутні фактори, які мають вплив на сам експеримент, його результати та утруднюють повторюваність. Такими факторами можуть бути різна швидкість руху абразивного матеріалу, різний тиск, що діє на абразив та зразок і площа контакту абразиву з поверхнею зразку.

Метод динамічної ударної в'язкості дозволяє уникнути цих проблем. Суть методу полягає в дії потоку твердих частинок на покриття, при цьому кількість факторів, які можуть впливати на результат випробування [192, 193]

Випробування на абразивну дію твердих частинок було проведено наступним чином. зразок з покриттям встановлюється під кутом 45° до потоку абразивних частинок для запобігання залишення частинок на покритті. Далі контейнер з піском (розмір частинок складає 100-300 мкм) розміщувався на висоті 30 см та пісок присипався на зразок з постійною швидкістю. Після проходження певної кількості абразиву було виміряно кут скочування води. Процес повторювався поки значення куту скочування не перевищив 90° . Для оцінки водовідштовхувальних властивостей було вибрано вимірювання куту скочування, оскільки цей параметр є більш чутливим, ніж кут змочування [194, 195].

Результати випробування ряду зразків композицій, що наповнені різним співвідношенням наповнювачів Aerosil R972, Normcal-2, Normcal-100: «А1» – 5,3:31,6:63,2; «Б1» – 15,0:26,1:58,9 наведені на Рис. 5.9.

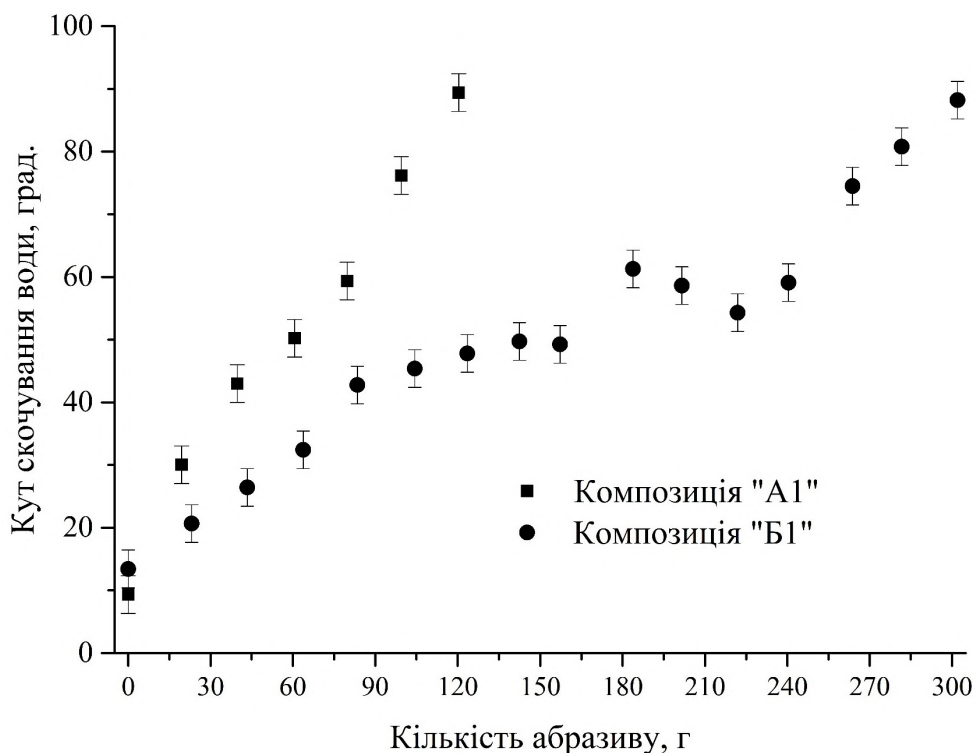


Рис. 5.9 – Зносостійкість покриттів на основі композицій «А1» та «Б1»

З Рис. 5.9 видно, що для обох композицій з різними співвідношеннями наповнювачів наявні 3 ділянки у залежності кута скочування від кількості абразиву. Перша ділянка цієї кривої характеризується стрімким збільшенням кута скочування, далі на другій ділянці відбувається уповільнення цього збільшення, але на третій ділянці знову відбувається стрімке зростання кута скочування.

Для композицій «Б2» та «Б3» спостерігається аналогічне плато (Рис. 5.10). Причому плато на графіках зносу покриттів знаходиться приблизно при значеннях кута скочування 50°.

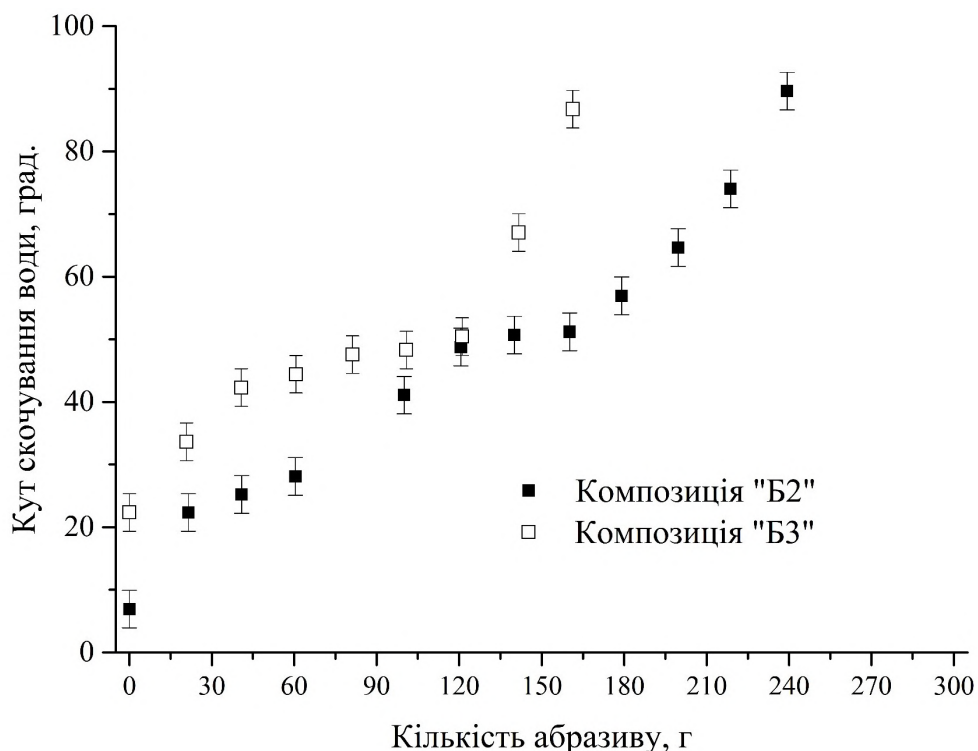


Рис. 5.10 – Зносостійкість покриттів на основі композицій «Б2» та «Б3»

Таким чином, стійкість до стирання доцільно розглядати як положення координати, яка знаходиться при переході від плато до стрімкого зростання кута скочування, тобто від другої до третьої ділянки на кривій.

На прикладі композиції «Б1» було досліджено кінетику руйнування поверхонь (Рис. 5.11, а). Покриття до початку випробування має рівномірну текстуру та не має тріщин. Після проходження 150 г абразиву на поверхні зразку з'являються тріщини з розмірами від 2 до 10 мкм (Рис. 5.11, б). При збільшенні кількості проходження абразивного матеріалу вже до 300 г (Рис. 5.11, в) спостерігається збільшення тріщин до 5-20 мкм. При проходженні 400 г (Рис. 5.11, г) спостерігається продовження збільшення розміру тріщин до 15-30 мкм, а також відрив частинок від покриття у вигляді пластивців.

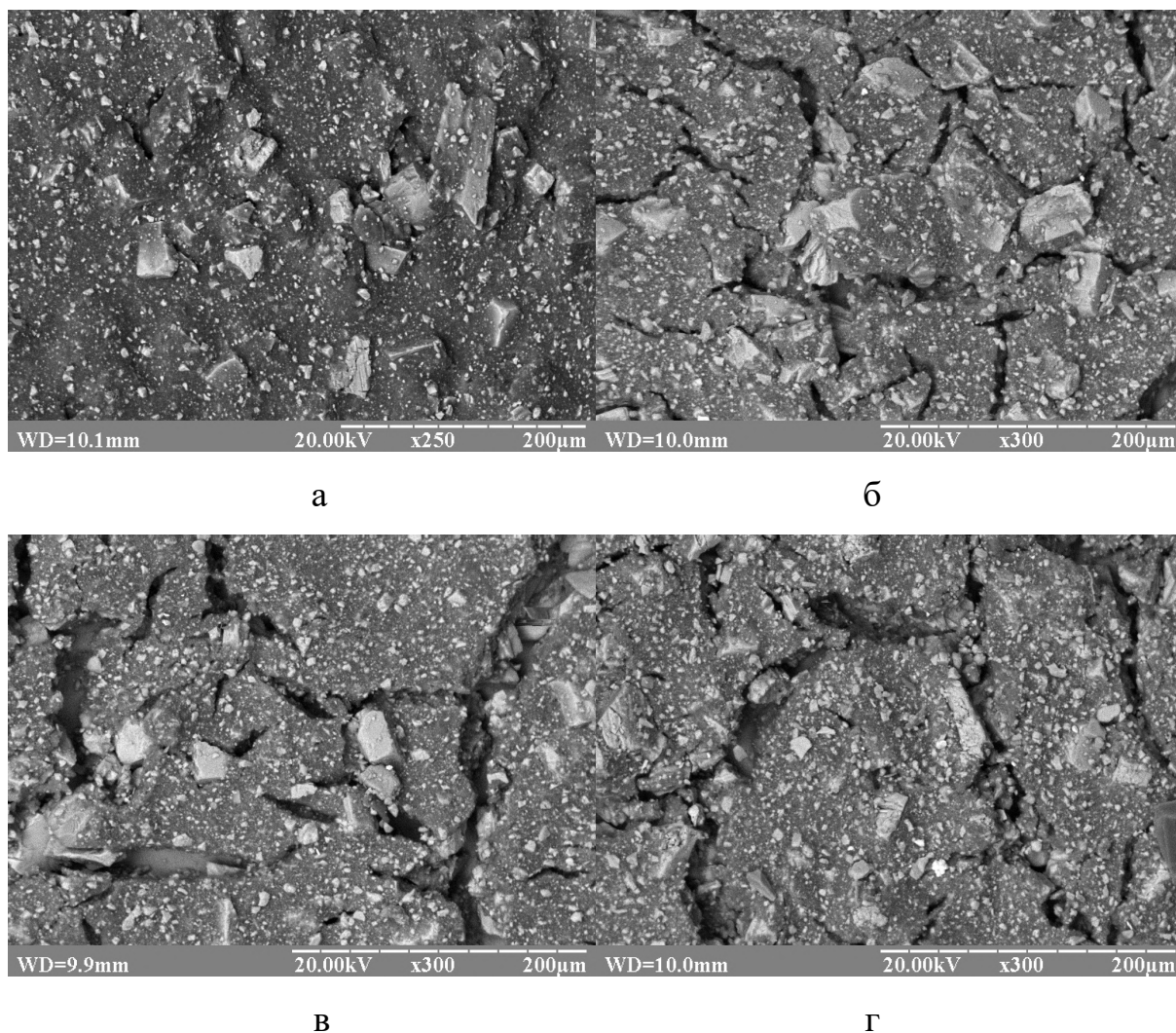


Рис. 5.11 – Фото поверхні після зношування покриття «Б2» після потоку абразивних частинок: а – 0 г; б – 150 г; в – 300 г; г – 400 г

Для покриттів, які мають тільки один вид наповнювача також присутнє характерне плато на кривій залежності кута скочування від кількості абразиву (Рис. 5.12). Для композиції «В1», мікротекстура якої сформована частинками Normcal-100, з середнім розміром частинок 26 мкм, плато спостерігається на рівні 60-65° кута скочування. У той час як для композиції «В2» з частинками розміром 2,4 мкм, плато знаходиться приблизно на значеннях кута скочування 35-40°.

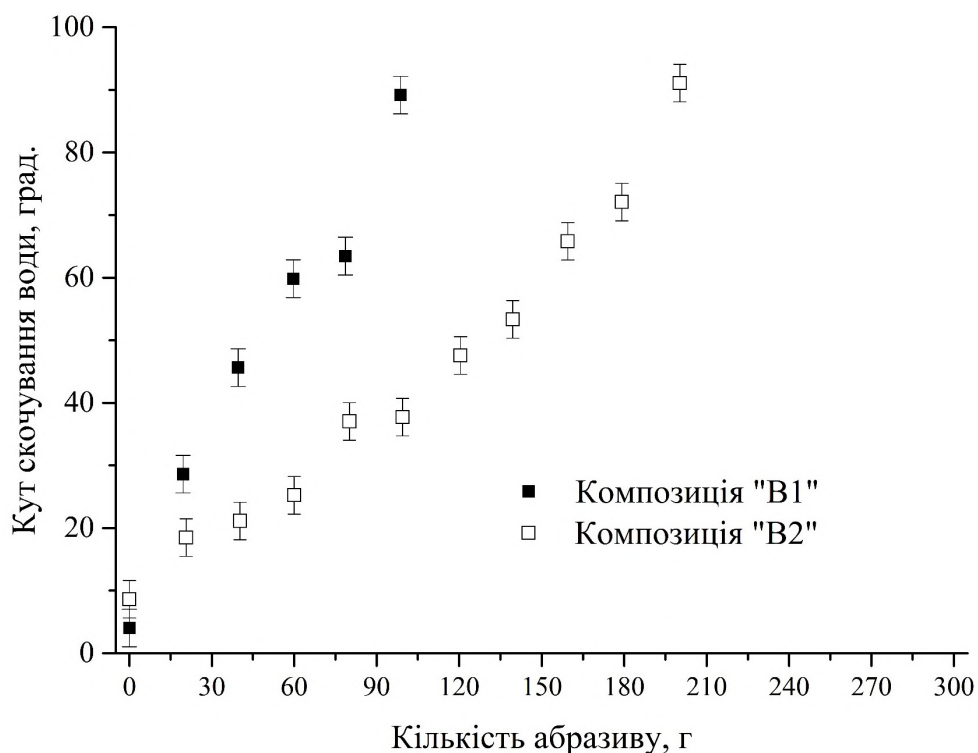


Рис. 5.12 – Зносостійкість покриттів на основі композицій «B1» та «B2»

Показано, що збільшення вмісту нанорозмірного кремнезему з 4,6 до 12,1 мас. % (Рис. 5.12), призводить до збільшення стійкості до стирання від 3 до 6 разів в залежності від кута скошування. При збільшенні кількості карбонату кальцію з розміром частинок 2,4 мкм до 56,4 мас. % стійкість до зносу знизилася до 240 г (композиція «B3») і до 150 г при збільшенні вмісту крупнодисперсного наповнювача до 56,4 мас. %, якщо приймати за кінцеве значення 90° кута скошування. Прибирання з рецептури композиції дрібнодисперсного кальциту (B1) або крупнодисперсного (B2) (Рис. 5.12) дає більш суттєвий вплив – стійкість до стирання знижується до 100 і 200 грамів відповідно.

З залежностей кута скошування видно, що є оптимальне співвідношення дрібної та крупної фракції карбонату кальцію, що приблизно рівне 1:2 відповідно. При цьому, зміна кількості крупної фракції дає більший ефект, що показує важливість саме крупного наповнювача (26 мкм) для формування стійкої до механічного впливу текстури.

Модель руйнування ієрархічних покриттів виглядає наступним чином:

1. При початку абразивної дії відбувається стирання нанорозмірних частинок. На кривій це відповідає першій ділянці при якій відбувається швидке збільшення кута скошування.
2. Продовження дії абразивних частинок утворює тріщини на поверхні, відбувається відрив крупних та дрібних частинок карбонату кальцію. У результаті це призводить до продовження збільшення кута скошування. Цей процес активно починається після проходження плато.

На першій стадії абразивного зносу відбувається втрата стану Кассі. На другій стадії відбувається поступове руйнування, при якому відбувається розростання тріщин на поверхні покриття та певному потраплянню частинок наповнювача у ці тріщини. Значення кута скошування зростає на другому етапі не так швидко як на першому. Також при другій стадії абразивного зносу відбувається відшарування покриття через зростання тріщин, що потім призводить до утворення вже прямого контакту води з підкладкою, що додатково зменшує кут скошування.

У результаті визначення зносостійкості для ієрархічних гідрофобних композицій встановлено, що використання трьох фракцій наповнювача дозволяє у 1,5-2 рази збільшити зносостійкість таких покриттів у порівнянні з покриттями, які мають тільки одну фракцію мікронаповнювача. Відхилення від оптимального складу композиції, з відношенням 1:2 наповнювачів Normcal-2 та Normcal-100 відповідно, призводить до зростання значення кута скошування. Можливою причиною такого явища є щільна упаковка частинок двох фракцій наповнювача [196]. При таких умовах дрібнодисперсні частинки карбонату кальцію займають вільний простір між частинками крупнофракційного наповнювача. Для цієї композиції співвідношення середніх розмірів частинок наповнювача складає 1:10, що перевищує теоретичне оптимальне співвідношення [197].

Було встановлено, крупна фракція наповнювача має вирішальну роль для створення механічно стійкої гідрофобної поверхні. При заміні

крупнодисперсного наповнювача на кальцит, що має у 10 разів менші частинки, відбувається різке зниження абразивної стійкості, що у разі повної заміни складає до 3 разів, а при заміні наполовину відбувається зниження у 1,8 рази.

При проходженні частинок піску по покриттю, що містить крупні частинки карбонату кальцію, останні виступають у ролі екрану від зношування при дії більш крупних частинок абразиву (100-300 мкм). Аналогічні ієрархічні поверхні, що мають крупні частинки вже вивчалися [198], але у роботах не було вивчено механічні властивості покриттів.

5.3. Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що руйнування компонентів покриття під дією УФ випромінювання відбувається з різною швидкістю. Першим зазнає впливу полімер, що призводить до утворення полярних груп на поверхні. Далі відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні частинок наповнювача. Матеріали оброблені силоксановими модифікаторами є найбільш стійкими до УФ випромінювання.

2. Встановлено, що дія води полягає у відриві частинок, що утворюють текстуру, що призводить до втрати гідрофобності за рахунок збільшення концентрації полімеру. При комбінованій дії УФ випромінювання та потоку води покриття, що мають текстуру з мікрочастинок мають більшу стійкість ніж покриття на основі наночастинок.

3. Запропоновано послідовність руйнування мікро- та нанотекстурованих водовідштовхуючих органо-мінеральних поверхонь, яка полягає у поєднанні швидкості відриву дисперсних частинок, через деструкції модифікатора на поверхні та дії потоку води, і деструкції полімеру.

4. Показано, що для абразивної стійкості ієрархічних текстур утворених нано- та двома фракціями мікронаповнювачів, крупна фракція мікронаповнювача має вирішальну роль. При цьому оптимальні показники механічної стійкості забезпечуються у поєднанні з дрібнодисперсним наповнювачем при співвідношенні, яке забезпечує щільне упакування частинок, що дозволяє збільшити зносостійкість до 20 % у порівнянні з покриттями, які мають тільки одну фракцію наповнювача.

5. Встановлено послідовність руйнування ієрархічних покриттів. Спершу відбувається абляція нанорозмірного наповнювача, що збільшує кут скочування води до 50 градусів, а далі утворюються та збільшуються тріщини на поверхні, що призводить до відшарування композиції.

Публікації за даним розділом:

Статті у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus (Q1-Q3):

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (E-ISSN 2352-4928). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q2 (2022). *Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.*

2. 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>

Журнал цитується у наукометричній базі Scopus. (ISSN 1729-3774, E-ISSN 1729-4061). За даними Scimago Journal & Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2017). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, редагування статті.*

Статті у наукових фахових виданнях України (категорії «Б»):

1. Myronyuk, O., Baklan, D. (2022). Aging analysis of textured water-repellent coatings under ultraviolet radiation and water. *Technology Audit and Production Reserves*, 4(3(66), 12–15. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.263528>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

2. Миронюк, О.В., Баклан, Д.В. (2021). Визначення поверхневої енергії стохастичних супергідрофобних структур на основі карбонату кальцію. Вчені

записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, (4), 204–209.
<https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/31>

Особистий внесок – проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті, редагування статті.

Тези доповідей:

1. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M., Yong Z., (2023). The combined effects of UV radiation and water flow on the deterioration of water-repellent coatings with textures. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.).

2. Myronyuk, O., Baklan, D., Bilousova, A. (2023). The effect of pyrogenic SiO₂ nanoparticles on the photodegradation of polymer coatings when exposed to UV irradiation. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.).

3. O. Myronyuk, D. Baklan Water repellent surfaces stability Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities Lviv Polytechnic National University Lviv, 2022 P.275

4. UV stability of superhydrophobic surfaces. Baklan D., Myronyuk O., Wang W., Yevpak V., Raks V. International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2021 25-27 August 2021, Lviv, Ukraine

5. Myronyuk, O., Baklan, D., Sivolapov, P. (2021). In Superhydrophobic coatings with hierarchical structures on the base of particulate materials. 4th EastWest Chemistry Conference. Kyiv, Ukraine. October 7-9, 2021

6. Страшенко В.К. Миронюк О.В., Баклан Д.В. (2020). Дослідження зміни кута змочування полістиролу в умовах штучного старіння. III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020. Київ, Україна.

ВИСНОВКИ

1. У роботі проведено аналіз існуючих методів отримання водовідштовхувальних поверхонь з гідрофобними властивостями та визначенні їх обмеження, що перешкоджають широкому практичному використанню. Ці проблеми полягають у високій вартості, складному масштабуванні, специфічному обладнанні, низькій стійкості до дії УФ випромінювання та рідин з низьким поверхневим натягом. Було здійснено вибір технологій формування гідрофобних поверхонь для подальшого дослідження та удосконалення, а саме технологію екстрактивного формування, з використанням фемтосекундної лазерної абляції, та адитивного формування, з використанням пневматичного нанесення аналогічно до технології лакофарбових матеріалів.

2. Було встановлено особливості одержання та модифікації поверхні дисперсних частинок карбонату кальцію стеариноювою кислотою, який використовується для формування мікротекстури, та частинок пірогенного кремнезему, для формування нанотекстури. Показано, що під дією УФ випромінювання відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні частинок наповнювача, а матеріали оброблені силоксановими модифікаторами є більш стійкими.

3. Було досліджено закономірності формування водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі одержаних високодисперсних мікро- та наночастинок і полімерної матриці. Показано, що використання обробленого карбонату кальцію дозволяє отримати водовідштовхувальні властивості, що характеризуються кутами змочування $125-130^\circ$ при цьому критична концентрація спостерігається при кількості наповнювача, що становить мінімум 75 мас. %, у порівнянні з наночастинками кремнезему, де це значення знаходиться у проміжку 8-20 мас. %. Було встановлено, що використання наночастинок дозволяє досягти високих водовідштовхувальних властивостей, які характеризується значеннями

статичного кута змочування в межах 130-145°. Встановлено, що ієрархічні поверхні дають кращі водовідштовхувальні властивості, при яких кут змочування водою досягає 150°. При цьому критична концентрація наповнювачів складає 87 мас. %.

4. Було встановлено особливості одержання та модифікації поверхні сформованої методом фемтосекундної лазерної абляції. У результаті для неанодованого алюмінію було створено ієрархічну структуру та після 2 місяців від лазерної обробки на поверхні утворювався супергідрофобний шар, але з низькою стабільністю стану Кассі. Встановлено, що анодований алюміній не здатний до самогідрофобізації, а також на такому матеріалі не формується нанорівень текстури. Встановлено, що обробка алкоксисиланами та фторсиланами текстурованих лазером поверхонь неанодованого алюмінію дозволяє збільшити водовідштовхувальні властивості. Для анодованого алюмінію придатними є гідрогенсилоксани. Встановлено, що поєднання екстрактивного методу для створення мікротекстури та адитивного методу для створення нанотекстури у випадку обробки анодованого алюмінію, дозволяє покращити водовідштовхувальні властивості.

5. Було проведено оцінку експлуатаційних властивостей отриманих поверхонь з водовідштовхуючими властивостями. Встановлено, що при дії УФ випромінювання на адитивне покриття, першим зазнає впливу полімер, що призводить до утворення полярних груп на поверхні. Далі відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні частинок наповнювача. Дія води полягає у відриві частинок, що утворюють текстуру. При комбінованій дії УФ випромінювання та потоку води покриття, що мають текстуру з мікрочастинок мають більшу стійкість ніж покриття на основі наночастинок. Запропоновано послідовність руйнування ієрархічних покриттів при абразивній дії, де спершу відбувається абляція нанорозмірного наповнювача, що збільшує кут скочування води до 50°, а далі утворюються та збільшуються тріщини на поверхні, що призводить до відшарування композиції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Manoharan, K., Bhattacharya, S. (2019). Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations. *Journal of Micromanufacturing*, 2(1), 59–78. <https://doi.org/10.1177/2516598419836345>
2. Suzuki, S., Ueno, K. (2016). Apparent Contact Angle Calculated from a Water Repellent Model with Pinning Effect. *Langmuir*, 33(1), 138–143. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03832>
3. Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S., Newton, M. I. (2010). An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 161(1–2), 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>
4. Webb, H. K., Crawford, R. J., Ivanova, E. P. (2014). Wettability of natural superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 210, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.01.020>
5. Zeng, Q., Zhou, H., Huang, J., Guo, Z. (2021). Review on the recent development of durable superhydrophobic materials for practical applications. *Nanoscale*, 13(27), 11734–11764. <https://doi.org/10.1039/d1nr01936h>
6. Barthlott, W., Neinhuis, C. (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>
7. Baig, U., Faizan, M., Sajid, M. (2020). Multifunctional membranes with super-wetting characteristics for oil-water separation and removal of hazardous environmental pollutants from water: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285, 102276. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102276>
8. Vazirinasab, E., Jafari, R., Momen, G. (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>
9. Simpson, J. T., Hunter, S. R., Aytug, T. (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>

10. Ma, M., Hill, R. M., Rutledge, G. C. (2008). A Review of Recent Results on Superhydrophobic Materials Based on Micro- and Nanofibers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(15), 1799–1817. <https://doi.org/10.1163/156856108x319980>
11. Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., Fujishima, A. (2000). Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir*, 16(17), 7044–7047. <https://doi.org/10.1021/la000155k>
12. Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. (2001). Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. *Molecular Materials and Functional Polymers*, 31–41. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6276-7_3
13. Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K., Watanabe, T. (2000). Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission. *Thin Solid Films*, 376(1–2), 140–143. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01417-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01417-6)
14. Tian, X., Verho, T., Ras, R. H. A. (2016). Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. *Science*, 352(6282), 142–143. <https://doi.org/10.1126/science.aaf2073>
15. Solga, A., Cerman, Z., Striffler, B. F., Spaeth, M., Barthlott, W. (2007). The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2(4), S126–S134. <https://doi.org/10.1088/1748-3182/2/4/s02>
16. Tadanaga, K., Katata, N., Minami, T. (2005). Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(4), 1040–1042. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02943.x>
17. Karunakaran, R. G., Lu, C. H., Zhang, Z., Yang, S. (2011). Highly Transparent Superhydrophobic Surfaces from the Coassembly of Nanoparticles (≤ 100 nm). *Langmuir*, 27(8), 4594–4602. <https://doi.org/10.1021/la104067c>
18. Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. (1999). Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate. *Advanced Materials*, 11(16), 1365–

1368. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199911\)11:16<1365::AID-ADMA1365>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16<1365::AID-ADMA1365>3.0.CO;2-F)

19. Koch, K., Bhushan, B., Barthlott, W. (2008). Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter*, 4(10), 1943. <https://doi.org/10.1039/b804854a>

20. Valipour M., N., Birjandi, F. C., Sargolzaei, J. (2014). Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.016>

21. Darmanin, T., Guittard, F. (2015). Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials Today*, 18(5), 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.001>

22. Li, X. M., Reinhoudt, D., Crego-Calama, M. (2007). What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 36(8), 1350. <https://doi.org/10.1039/b602486f>

23. Bhushan, B., Jung, Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56(1), 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>

24. Yao, C. W., Sebastian, D., Lian, I., Günaydın-Şen, Z., Clarke, R., Clayton, K., Chen, C. Y., Kharel, K., Chen, Y., Li, Q. (2018). Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Copper Surface in Corrosive NaCl Aqueous Solution. *Coatings*, 8(2), 70. <https://doi.org/10.3390/coatings8020070>

25. Bayer, I. (2017). On the Durability and Wear Resistance of Transparent Superhydrophobic Coatings. *Coatings*, 7(1), 12. <https://doi.org/10.3390/coatings7010012>

26. Boscher, N. D., Vaché, V., Carminati, P., Grysan, P., Choquet, P. (2014). A simple and scalable approach towards the preparation of superhydrophobic surfaces – importance of the surface roughness skewness. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5744. <https://doi.org/10.1039/c4ta00366g>

27. Joshi, M., Bhattacharyya, A. (2011). Nanotechnology – a new route to high-performance functional textiles. *Textile Progress*, 43(3), 155–233. <https://doi.org/10.1080/00405167.2011.570027>
28. Bhushan, B., Jung, Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56(1), 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>
29. Afzal, S., Daoud, W. A., Langford, S. J. (2014). Superhydrophobic and photocatalytic self-cleaning cotton. *J. Mater. Chem. A*, 2(42), 18005–18011. <https://doi.org/10.1039/c4ta02764g>
30. Grozea, C. M., Rabnawaz, M., Liu, G., Zhang, G. (2015). Coating of silica particles by fluorinated diblock copolymers and use of the resultant silica for superamphiphobic surfaces. *Polymer*, 64, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.041>
31. Xu, B., Cai, Z. (2008). Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Applied Surface Science*, 254(18), 5899–5904. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.160>
32. Ashraf, M., Dumont, F., Campagne, C., Champagne, P., Perwuelz, A., Leriche, A., Chihib, N. E. (2014). Development of Antibacterial Polyester Fabric by Growth of ZnO Nanorods. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9(1), 155892501400900. <https://doi.org/10.1177/155892501400900103>
33. Mohamed, A. M., Abdullah, A. M., Younan, N. A. (2015). Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 749–765. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006>
34. Parvate, S., Dixit, P., Chattopadhyay, S. (2020). Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(8), 1323–1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b08567>
35. Barati Darband, G., Aliofkhazraei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S., Kaboli, A. (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>

36. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., Arenas, M., Conde, A. (2016). Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel–cobalt alloy film. *Applied Surface Science*, 364, 349–357.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.122>

37. Yang, Z., Liu, X., Tian, Y. (2019). Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560, 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.024>

38. Salehi, M., Mozammel, M., Emarati, S. M. (2019). Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni-TiO₂/TMPSi nanocomposite coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 573, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.024>

39. Hu, C., Xie, X., Zheng, H., Qing, Y., Ren, K. (2020). Facile fabrication of superhydrophobic zinc coatings with corrosion resistance via an electrodeposition process. *New Journal of Chemistry*, 44(21), 8890–8901.
<https://doi.org/10.1039/d0nj00561d>

40. Wang, C. X., Zhang, X. F. (2020). A non-particle and fluorine-free superhydrophobic surface based on one-step electrodeposition of dodecyltrimethoxysilane on mild steel for corrosion protection. *Corrosion Science*, 163, 108284. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108284>

41. Zhao, Y., Xu, J. B., Zhan, J., Chen, Y. Q., Hu, J. M. (2020). Electrodeposited superhydrophobic mesoporous silica films co-embedded with template and corrosion inhibitor for active corrosion protection. *Applied Surface Science*, 508, 145242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145242>

42. Oh, J. W., Jung, J. Y., Song, K., Nam, Y., Sung, K. Y., Oh, S., Shim, J. (2019). Characteristics analysis of the developed surface modification technologies to improve the anti-corrosion performances for offshore equipments.

Journal of Mechanical Science and Technology, 33(8), 3971–3979.
<https://doi.org/10.1007/s12206-019-0742-y>

43. Chen, X., Yuan, J., Huang, J., Ren, K., Liu, Y., Lu, S., Li, H. (2014). Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al₂O₃ coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications. *Applied Surface Science*, 311, 864–869. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.186>

44. Li, J., Zhao, Z., Zhang, Y., Xiang, B., Tang, X., She, H. (2016). Facile fabrication of superhydrophobic silica coatings with excellent corrosion resistance and liquid marbles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(1), 208–214. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4076-2>

45. Wang, C., Tang, F., Li, Q., Zhang, Y., Wang, X. (2017). Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.059>

46. Shen, Y., Wu, Z., Tao, J., Jia, Z., Chen, H., Liu, S., Jiang, J., Wang, Z. (2020). Spraying Preparation of Eco-Friendly Superhydrophobic Coatings with Ultralow Water Adhesion for Effective Anticorrosion and Antipollution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(22), 25484–25493. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06074>

47. Li, D., Hu, X., Liu, H. (2019). Structure connectivity and substructure connectivity of twisted hypercubes. *Theoretical Computer Science*, 796, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.tcs.2019.09.007>

48. Gateman, S. M., Page, K., Halimi, I., Nascimento, A. R. C., Savoie, S., Schulz, R., Moreau, C., Parkin, I. P., Mauzeroll, J. (2019). Corrosion of One-Step Superhydrophobic Stainless-Steel Thermal Spray Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(1), 1523–1532. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17836>

49. Guo, J., Wang, C., Yu, H., Li, X. (2020). Preparation of a wear-resistant, superhydrophobic SiO₂/silicone-modified polyurethane composite coating through a two-step spraying method. *Progress in Organic Coatings*, 146, 105710. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105710>

50. Zhang, L., Tan, Z., Zhang, C., Tang, J., Yao, C., You, X., Hao, B. (2022). Research on Metal Corrosion Resistant Bioinspired Special Wetting Surface Based on Laser Texturing Technology: A Review. *Micromachines*, 13(9), 1431. <https://doi.org/10.3390/mi13091431>
51. Guo, Y., Zhou, X., Yi, X., Wang, D., Xu, Q. (2019). Superhydrophobic behaviors of nanoSiO₂ coating on stainless steel mesh and its application in oil/water separation. *Applied Nanoscience*, 10(5), 1511–1520. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01227-7>
52. Tangsee, S., Lashari, N. U. R. (2020). Facile synthesis of nano silica-based coating on API5L-x80 steel to achieve ultra non-wetting surface and its corrosion resistance. *Applied Nanoscience*, 10(11), 4103–4113. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01522-8>
53. Yuan, G., Liu, Y., Ngo, C. V., Guo, C. (2020). Rapid fabrication of anti-corrosion and self-healing superhydrophobic aluminum surfaces through environmentally friendly femtosecond laser processing. *Optics Express*, 28(24), 35636. <https://doi.org/10.1364/oe.400804>
54. Milles, S., Soldera, M., Kuntze, T., Lasagni, A. F. (2020). Characterization of self-cleaning properties on superhydrophobic aluminum surfaces fabricated by direct laser writing and direct laser interference patterning. *Applied Surface Science*, 525, 146518. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146518>
55. Li, B. J., Zhou, M., Zhang, W., Amoako, G., Gao, C. Y. (2012). Comparison of structures and hydrophobicity of femtosecond and nanosecond laser-etched surfaces on silicon. *Applied Surface Science*, 263, 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.092>
56. Rukosuyev, M. V., Lee, J., Cho, S. J., Lim, G., Jun, M. B. (2014). One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, 313, 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.224>

57. Volpe, A., Gaudioso, C., Di Venere, L., Licciulli, F., Giordano, F., Ancona, A. (2020). Direct Femtosecond Laser Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces with Anti-icing Properties. *Coatings*, 10(6), 587. <https://doi.org/10.3390/coatings10060587>
58. Hu, L., Zhang, L., Wang, D., Lin, X., Chen, Y. (2018). Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface based on nanosecond laser-treated titanium alloy surface and organic polysilazane composite coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.029>
59. 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. *Journal of Bionic Engineering*, 16(1), 13–26. <https://doi.org/10.1007/s42235-019-0002-y>
60. Qin, Z., Ai, J., Du, Q., Liu, J., Zeng, X. (2019). Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with accurately and continuously tunable water adhesion fabricated by picosecond laser direct ablation. *Materials & Design*, 173, 107782. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107782>
61. Tran, N. G., Chun, D. M. (2020). Simple and fast surface modification of nanosecond-pulse laser-textured stainless steel for robust superhydrophobic surfaces. *CIRP Annals*, 69(1), 525–528. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2020.04.012>
62. Raja, R. S. S., Selvakumar, P., Babu, P. D. (2020). A novel fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminium substrate by picosecond pulsed laser. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 34(4), 1667–1674. <https://doi.org/10.1007/s12206-020-0329-7>
63. Hauschwitz, P., Jagdheesh, R., Rostohar, D., Brajer, J., Kopeček, J., Jiříček, P., Houdková, J., Mocek, T. (2020). Hydrophilic to ultrahydrophobic transition of Al 7075 by affordable ns fiber laser and vacuum processing. *Applied Surface Science*, 505, 144523. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144523>
64. Pan, R., Cai, M., Liu, W., Luo, X., Chen, C., Zhang, H., Zhong, M. (2020). Ultrafast laser hybrid fabrication of hierarchical 3D structures of nanorods

on microcones for superhydrophobic surfaces with excellent Cassie state stability and mechanical durability. *Journal of Laser Applications*, 32(2), 022047. <https://doi.org/10.2351/7.0000110>

65. Lu, Y., Guan, Y., Li, Y., Yang, L., Wang, M., Wang, Y. (2020). Nanosecond laser fabrication of superhydrophobic surface on 316L stainless steel and corrosion protection application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604, 125259. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125259>

66. Long, J., Zhong, M., Zhang, H., Fan, P. (2015). Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *Journal of Colloid and Interface Science*, 441, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015>

67. Khaskhoussi, A., Calabrese, L., Proverbio, E. (2020). Superhydrophobic Self-Assembled Silane Monolayers on Hierarchical 6082 Aluminum Alloy for Anti-Corrosion Applications. *Applied Sciences*, 10(8), 2656. <https://doi.org/10.3390/app10082656>

68. Wang, H., Dai, D., Wu, X. (2008). Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum. *Applied Surface Science*, 254(17), 5599–5601. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.004>

69. Hill, D., Attia, H., Barron, A. R., Alexander, S. (2019). Size and morphology dependent surface wetting based on hydrocarbon functionalized nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.058>

70. Bae, G. Y., Min, B. G., Jeong, Y. G., Lee, S. C., Jang, J. H., Koo, G. H. (2009). Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(1), 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.066>

71. Ganesh, V. A., Nair, A. S., Raut, H. K., Yuan Tan, T. T., He, C., Ramakrishna, S., Xu, J. (2012). Superhydrophobic fluorinated POSS–PVDF–HFP

nanocomposite coating on glass by electrospinning. *Journal of Materials Chemistry*, 22(35), 18479. <https://doi.org/10.1039/c2jm33088a>

72. Azimirad, R., Safa, S. (2015). Electrospun polystyrene fibres on TiO₂ nanostructured film to enhance the hydrophobicity and corrosion resistance of stainless steel substrates. *Pramana*, 86(3), 653–660. <https://doi.org/10.1007/s12043-015-1021-9>

73. Cui, M., Xu, C., Shen, Y., Tian, H., Feng, H., Li, J. (2018). Electrospinning superhydrophobic nanofibrous poly(vinylidene fluoride)/stearic acid coatings with excellent corrosion resistance. *Thin Solid Films*, 657, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.008>

74. Iribarren, A., Rivero, P., Berlanga, C., Larumbe, S., Miguel, A., Palacio, J., Rodriguez, R. (2019). Multifunctional Protective PVC-ZnO Nanocomposite Coatings Deposited on Aluminum Alloys by Electrospinning. *Coatings*, 9(4), 216. <https://doi.org/10.3390/coatings9040216>

75. Mohamed, A. M., Abdullah, A. M., Younan, N. A. (2015). Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 749–765. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006>

76. Nguyen-Tri, P., Altiparmak, F., Nguyen, N., Tuduri, L., Ouellet-Plamondon, C. M., Prud'homme, R. E. (2019). Robust Superhydrophobic Cotton Fibers Prepared by Simple Dip-Coating Approach Using Chemical and Plasma-Etching Pretreatments. *ACS Omega*, 4(4), 7829–7837. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00688>

77. Cheng, Y., Zhu, T., Li, S., Huang, J., Mao, J., Yang, H., Gao, S., Chen, Z., Lai, Y. (2019). A novel strategy for fabricating robust superhydrophobic fabrics by environmentally-friendly enzyme etching. *Chemical Engineering Journal*, 355, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.113>

78. Tuo, Y., Zhang, H., Rong, W., Jiang, S., Chen, W., Liu, X. (2019). Drag Reduction of Anisotropic Superhydrophobic Surfaces Prepared by Laser Etching. *Langmuir*, 35(34), 11016–11022. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01040>

79. Xiang, T., Zhang, M., Li, C., Zheng, S., Ding, S., Wang, J., Dong, C., Yang, L. (2017). A facile method for fabrication of superhydrophobic surface with controllable water adhesion and its applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.277>
80. Qian, B., Shen, Z. (2005). Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates. *Langmuir*, 21(20), 9007–9009. <https://doi.org/10.1021/la051308c>
81. Ruan, M., Li, W., Wang, B., Luo, Q., Ma, F., Yu, Z. (2012). Optimal conditions for the preparation of superhydrophobic surfaces on al substrates using a simple etching approach. *Applied Surface Science*, 258(18), 7031–7035. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.159>
82. Jie, H., Xu, Q., Wei, L., Min, Y. (2016). Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance. *Corrosion Science*, 102, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.013>
83. Zhang, X., Zhao, J., Mo, J., Sun, R., Li, Z., Guo, Z. (2019). Fabrication of superhydrophobic aluminum surface by droplet etching and chemical modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 567, 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.046>
84. Zhang, Q., Zhang, H. (2019). Corrosion resistance and mechanism of micro-nano structure super-hydrophobic surface prepared by laser etching combined with coating process. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 66(3), 264–273. <https://doi.org/10.1108/acmm-07-2018-1964>
85. Yu, Z., Zhou, C., Liu, R., Zhang, Q., Gong, J., Tao, D., Ji, Z. (2020). Fabrication of superhydrophobic surface with enhanced corrosion resistance on H62 brass substrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 589, 124475. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124475>
86. Barthwal, S., Lim, S. H. (2019). Robust and Chemically Stable Superhydrophobic Aluminum-Alloy Surface with Enhanced Corrosion-Resistance

Properties. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 7(2), 481–492. <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00031-6>

87. Wei, D., Wang, J., Liu, Y., Wang, D., Li, S., Wang, H. (2021). Controllable superhydrophobic surfaces with tunable adhesion on Mg alloys by a simple etching method and its corrosion inhibition performance. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126444. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126444>

88. Bahgat Radwan, A., Abdullah, A. M., Alnuaimi, N. A. (2018). Recent advances in corrosion resistant superhydrophobic coatings. *Corrosion Reviews*, 36(2), 127–153. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0012>

89. Xu, Q. F., Wang, J. N. (2009). A superhydrophobic coating on aluminium foil with an anti-corrosive property. *New J. Chem.*, 33(4), 734–738. <https://doi.org/10.1039/b817130k>

90. Fan, Y., Li, C., Chen, Z., Chen, H. (2012). Study on fabrication of the superhydrophobic sol-gel films based on copper wafer and its anti-corrosive properties. *Applied Surface Science*, 258(17), 6531–6536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.072>

91. Topcu, A. S. K., Erdogan, E., Cengiz, U. (2018). Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid and Polymer Science*, 296(9), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4377-9>

92. Heshmati, M. R., Amiri, S., Hosseini-Zori, M. (2020). Synthesis and Characterization of Superhydrophobic-Superoleophobic and Anti-Corrosion Coatings via Sol-Gel Process. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 10(01), 1–15. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2020.101001>

93. Chobaomsup, V., Metzner, M., Boonyongmaneerat, Y. (2020). Superhydrophobic surface modification for corrosion protection of metals and alloys. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17(3), 583–595. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00327-2>

94. He, T., Wang, Y., Zhang, Y., lv, Q., Xu, T., Liu, T. (2009). Superhydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater. *Corrosion Science*, 51(8), 1757–1761. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.027>
95. Liu, W., Luo, Y., Sun, L., Wu, R., Jiang, H., Liu, Y. (2013). Fabrication of the superhydrophobic surface on aluminum alloy by anodizing and polymeric coating. *Applied Surface Science*, 264, 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.167>
96. Mokhtari, S., Karimzadeh, F., Abbasi, M., Raeissi, K. (2017). Development of super-hydrophobic surface on Al 6061 by anodizing and the evaluation of its corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*, 324, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.060>
97. Zhang, J., Wang, J., Zhang, B., Zeng, Y., Duan, J., Hou, B. (2020). Fabrication of anodized superhydrophobic 5083 aluminum alloy surface for marine anti-corrosion and anti-biofouling. *Journal of Oceanology and Limnology*, 38(4), 1246–1255. <https://doi.org/10.1007/s00343-020-0036-3>
98. Hu, Y. T., He, Y. Y., Wang, W. (2019). The Influence of Surface Texture on Abrasive Wear. *Key Engineering Materials*, 823, 33–40. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.823.33>
99. Tang, Y., Cai, Y., Wang, L., Luo, X., Wang, B., Song, Q., Liu, Z. (2023). Fabrication of superhydrophobic stainless steel via hybrid femtosecond laser-chemical method with wear-resistance and anti-corrosion properties. *Optics & Laser Technology*, 164, 109474. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109474>
100. Su, W., Lu, X., Shu, Y., Liu, X., Gao, W., Yao, J., Niu, Z., Xie, Y. (2023). Robust, Superhydrophobic Aluminum Fins with Excellent Mechanical Durability and Self-Cleaning Ability. *Micromachines*, 14(3), 704. <https://doi.org/10.3390/mi14030704>
101. Wang, P., Chen, M., Han, H., Fan, X., Liu, Q., Wang, J. (2016). Transparent and abrasion-resistant superhydrophobic coating with robust self-cleaning function in either air or oil. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(20), 7869–7874. <https://doi.org/10.1039/c6ta01082b>

102. Wang, Z., Zhu, H., Cao, N., Du, R., Liu, Y., Zhao, G. (2017). Superhydrophobic surfaces with excellent abrasion resistance based on benzoxazine/mesoporous SiO₂. *Materials Letters*, 186, 274–278. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.010>
103. Simovich, T., Wu, A. H., Lamb, R. N. (2015). Hierarchically rough, mechanically durable and superhydrophobic epoxy coatings through rapid evaporation spray method. *Thin Solid Films*, 589, 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.065>
104. Crawford, R. J., Ivanova, E. P. (2015). Superhydrophobic Surfaces. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-13636-7>
105. Millionis, A., Loth, E., Bayer, I. S. (2016). Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 229, 57–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>
106. Deng, X., Mammen, L., Butt, H. J., Vollmer, D. (2012). Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science*, 335(6064), 67–70. <https://doi.org/10.1126/science.1207115>
107. Tang, X., Yu, F., Guo, W., Wang, T., Zhang, Q., Zhu, Q., Zhang, X., Pei, M. (2014). A facile procedure to fabricate nano calcium carbonate–polymer-based superhydrophobic surfaces. *New J. Chem.*, 38(6), 2245–2249. <https://doi.org/10.1039/c3nj01592k>
108. Myronyuk, O., Baklan, D., Yong, Z., Rodin, A. M. (2022). Complex destruction of textured water-repellent coatings under the influence of UV and water flow. *Materials Today Communications*, 33, 104509. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104509>
109. Gong, X., He, S. (2020). Highly Durable Superhydrophobic Polydimethylsiloxane/Silica Nanocomposite Surfaces with Good Self-Cleaning Ability. *ACS Omega*, 5(8), 4100–4108. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03775>
110. Ai, Y., Yu, L., Huang, Y., Liu, X. (2022). The investigation of molten pool dynamic behaviors during the “∞” shaped oscillating laser welding of

aluminum alloy. *International Journal of Thermal Sciences*, 173, 107350. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.107350>

111. Sun, H., Li, J., Liu, M., Yang, D., Li, F. (2022). A Review of Effects of Femtosecond Laser Parameters on Metal Surface Properties. *Coatings*, 12(10), 1596. <https://doi.org/10.3390/coatings12101596>

112. Yokoi, N., Manabe, K., Tenjimbayashi, M., Shiratori, S. (2015). Optically Transparent Superhydrophobic Surfaces with Enhanced Mechanical Abrasion Resistance Enabled by Mesh Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(8), 4809–4816. <https://doi.org/10.1021/am508726k>

113. Çakır, M. (2017). Investigation of Coating Performance of UV-Curable Hybrid Polymers Containing 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane Coated on Aluminum Substrates. *Coatings*, 7(3), 37. <https://doi.org/10.3390/coatings7030037>

114. Salazar-Hernández, C., Salazar-Hernández, M., Mendoza-Miranda, J. M., Miranda-Avilés, R., Elorza-Rodríguez, E., Carrera-Rodríguez, R., Puy-Alquiza, M. J. (2018). Organic modified silica obtained from DBTL polycondensation catalyst for anticorrosive coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87(2), 299–309. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4732-9>

115. Chevalier, N. R. (2017). Super-hydrophobic powders obtained by froth flotation: properties and applications. *RSC Advances*, 7(72), 45335–45343. <https://doi.org/10.1039/c7ra07164g>

116. Hu, Z., Deng, Y. (2010). Superhydrophobic Surface Fabricated from Fatty Acid-Modified Precipitated Calcium Carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(12), 5625–5630. <https://doi.org/10.1021/ie901944n>

117. Sabry, R. S., Fahad, N. K. (2019). Oleic acid-modified superhydrophobic ZnO nanostructures via double hydrothermal method. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(14), 1558–1571. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1603180>

118. Zhang, B., Zeng, Y., Wang, J., Sun, Y., Zhang, J., Li, Y. (2020). Superamphiphobic aluminum alloy with low sliding angles and acid-alkali liquids

repellency. *Materials & Design*, 188, 108479.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108479>

119. Noor, M. Z. M., Sollahunddin, N. A., Irawan, S. (2018). Surface Modification of Aluminium Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles (NPs) on Detection of Crude Oil Production. *Environment, Green Technology, and Engineering International Conference*. <https://doi.org/10.3390/proceedings2201273>

120. Yan, X., Cayla, A., Devaux, E., Salaün, F. (2018). Microstructure Evolution of Immiscible PP-PVA Blends Tuned by Polymer Ratio and Silica Nanoparticles. *Polymers*, 10(9), 1031. <https://doi.org/10.3390/polym10091031>

121. Huang, A., Wei, L., Zhao, Z., Wei, G., Zhang, Y., Huang, Z., Li, X., Hu, H., Qin, X., Yang, M. (2019). A comparative analysis of the preparation of cellulose acetate butyrate and the characteristics of applying in pearlescent coating film. *Polymer Bulletin*, 77(6), 2873–2887. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02886-w>

122. Shi, X., Rosa, R., Lazzeri, A. (2010). On the Coating of Precipitated Calcium Carbonate with Stearic Acid in Aqueous Medium. *Langmuir*, 26(11), 8474–8482. <https://doi.org/10.1021/la904914h>

123. Cao, Z., Daly, M., Clémence, L., Geever, L. M., Major, I., Higginbotham, C. L., Devine, D. M. (2016). Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Applied Surface Science*, 378, 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.205>

124. Papirer, E., Schultz, J., Turchi, C. (1984). Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid. *European Polymer Journal*, 20(12), 1155–1158. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90181-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90181-2)

125. Hu, Z., Deng, Y. (2010). Superhydrophobic Surface Fabricated from Fatty Acid-Modified Precipitated Calcium Carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(12), 5625–5630. <https://doi.org/10.1021/ie901944n>

126. Schuster, J. M., Schvezov, C. E., Rosenberger, M. R. (2015). Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different

Methods. *Procedia Materials Science*, 8, 732–741.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.130>

127. David, R., Neumann, A. W. (2014). Contact Angle Patterns on Low-Energy Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206, 46–56.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.005>

128. McHale, G., Afify, N., Armstrong, S., Wells, G. G., Ledesma-Aguilar, R. (2022). The Liquid Young's Law on SLIPS: Liquid–Liquid Interfacial Tensions and Zisman Plots. *Langmuir*, 38(32), 10032–10042.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01470>

129. Zhang, Z., Wang, W., Korpacz, A. N., Dufour, C. R., Weiland, Z. J., Lambert, C. R., Timko, M. T. (2019). Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy. *Langmuir*, 35(38), 12317–12325. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01252>

130. Pou-Álvarez, P., Riveiro, A., Nóvoa, X., Fernández-Arias, M., del Val, J., Comesaña, R., Boutinguiza, M., Lusquiños, F., Pou, J. (2021). Nanosecond, picosecond and femtosecond laser surface treatment of magnesium alloy: role of pulse length. *Surface and Coatings Technology*, 427, 127802.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127802>

131. Song, Y., Wang, C., Dong, X., Yin, K., Zhang, F., Xie, Z., Chu, D., Duan, J. (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>

132. Kulinich, S., Farzaneh, M. (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>

133. Ruiz-Cabello, F. M., Rodríguez-Valverde, M., Cabrerizo-Vílchez, M. (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>

134. Milles, S., Dahms, J., Voisiat, B., Indrasiunas, S., Raciukaitis, G., Lasagni, A.F. (2021). Wetting Properties of Aluminium Surface Structures Fabricated Using Direct Laser Interference Patterning with Picosecond and Femtosecond Pulses. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 16(1), 74–79. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2021.01.3001>
135. Chen, J., Ma, Y., Lin, H., Zheng, Q., Zhang, X., Yang, W., Li, R. (2018). 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>
136. Singh, N., Kakiuchida, H., Sato, T., Hönes, R., Yagihashi, M., Urata, C., Hozumi, A. (2018). Omnipophobic Metal Surfaces with Low Contact Angle Hysteresis and Tilt Angles. *Langmuir*, 34(38), 11405–11413. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02430>
137. Fondeur, F., Koenig, J. L. (1993). FT-IR Characterization of the Surface of Aluminum as a Result of Chemical Treatment. *The Journal of Adhesion*, 40(2–4), 189–205. <https://doi.org/10.1080/00218469308031284>
138. Mukhurov, N. I., Zhvavyi, S. P., Gasenkova, I. V., Terekhov, S. N., Pershukevich, P. P., Orlovich, V. A. (2010). Photoluminescence of f-centers in films of anodic alumina. *Journal of Applied Spectroscopy*, 77(4), 549–555. <https://doi.org/10.1007/s10812-010-9367-8>
139. 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
140. Nairn, J. J., Forster, W. A. (2017). Methods for evaluating leaf surface free energy and polarity having accounted for surface roughness. *Pest Management Science*, 73(9), 1854–1865. <https://doi.org/10.1002/ps.4551>
141. Wang, G., Zhu, Y., Zhai, Y., Wang, W., Du, Z., Qin, J. (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>

142. Krüger, J., Meja, P., Autric, M., Kautek, W. (2002). Femtosecond pulse laser ablation of anodic oxide coatings on aluminium alloys with on-line acoustic observation. *Applied Surface Science*, 186(1–4), 374–380. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(01\)00687-0](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(01)00687-0)
143. Ahmmed, K. T., Ling, E. J. Y., Servio, P., Kietzig, A. M. (2015). Introducing a new optimization tool for femtosecond laser-induced surface texturing on titanium, stainless steel, aluminum and copper. *Optics and Lasers in Engineering*, 66, 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2014.09.017>
144. Yong, J., Yang, Q., Chen, F., Zhang, D., Farooq, U., Du, G., Hou, X. (2014). A simple way to achieve superhydrophobicity, controllable water adhesion, anisotropic sliding, and anisotropic wetting based on femtosecond-laser-induced line-patterned surfaces. *J. Mater. Chem. A*, 2(15), 5499–5507. <https://doi.org/10.1039/c3ta14711h>
145. Su, W., Lu, X., Shu, Y., Liu, X., Gao, W., Yao, J., Niu, Z., Xie, Y. (2023). Robust, Superhydrophobic Aluminum Fins with Excellent Mechanical Durability and Self-Cleaning Ability. *Micromachines*, 14(3), 704. <https://doi.org/10.3390/mi14030704>
146. Milne, A., Amirfazli, A. (2012). The Cassie equation: How it is meant to be used. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(1–2), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.12.001>
147. Shi, S., Lv, C., Zheng, Q. (2020). Temperature-regulated adhesion of impacting drops on nano/microtextured monostable superrepellent surfaces. *Soft Matter*, 16(23), 5388–5397. <https://doi.org/10.1039/d0sm00469c>
148. Raja, R. S. S., Selvakumar, P., Babu, P. D., Rubasingh, B. J., Suresh, K. (2021). Influence of laser parameters on superhydrophobicity- A review. *Engineering Research Express*, 3(2), 022001. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/abf35f>
149. Hsiao, M., Chen, K. Y., Chen, C. Y. (2019). Tailoring the robust superhydrophobic silicon textures with stable photodetection properties. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37853-4>

150. Zisman, W. A. (1964). Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry*, 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>
151. Parvate, S., Dixit, P., Chattopadhyay, S. (2020). Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(8), 1323–1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b08567>
152. Prydatko, A., Myronyuk, O., Svidersky, V. (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. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647>
153. Kim, H., Saha, J. K., Jang, J. (2012). Drying Transition of Water Confined between Hydrophobic Pillars. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19233–19239. <https://doi.org/10.1021/jp302102k>
154. Kwon, T. W., Jang, J., Sim, G. H., Park, S. H., Ha, M. Y. (2021). Wetting Behavior of a Surface with Dual-Scale Structures. *Langmuir*, 37(26), 7995–8006. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01001>
155. Bico, J., Thiele, U., Quéré, D. (2002). Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1–3), 41–46. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00061-4)
156. Zhang, B., Zeng, Y., Wang, J., Sun, Y., Zhang, J., Li, Y. (2020). Superamphiphobic aluminum alloy with low sliding angles and acid-alkali liquids repellency. *Materials & Design*, 188, 108479. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108479>
157. Fedorova, N., Ottinger, B., Jovicic, V., Zbogar-Rasic, A., Delgado, A., Virtanen, S. (2020). Static Wettability of Differently Mechanically Treated and Amphiphobic-Coated Aluminium Surfaces. *Materials*, 13(10), 2240. <https://doi.org/10.3390/ma13102240>
158. Tuteja, A., Choi, W., Mabry, J. M., McKinley, G. H., Cohen, R. E. (2008). Robust omniphobic surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(47), 18200–18205. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804872105>

159. Ebnesajjad, S., Ebnesajjad, C. F. (2014). *Surface treatment of materials for adhesive bonding. William Andrew, an imprint of Elsevier.* <https://doi.org/10.1016/c2013-0-12914-5>
160. Vudayagiri, S., Junker, M. D., Skov, A. L. (2013). Factors affecting the surface and release properties of thin polydimethylsiloxane films. *Polymer Journal*, 45(8), 871–878. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.227>
161. Mańko, D., Zdziennicka, A., Jańczuk, B. (2017). Surface tension of polytetrafluoroethylene and its wetting by aqueous solution of some surfactants and their mixtures. *Applied Surface Science*, 392, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.020>
162. Berg, J. C. (2002). Semi-empirical strategies for predicting adhesion. *Adhesion Science and Engineering*, 1–73. <https://doi.org/10.1016/b978-044451140-9/50001-9>
163. Galet, L., Patry, S., Dodds, J. (2010). Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(2), 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.051>
164. Liu, W., Cai, M., Luo, X., Chen, C., Pan, R., Zhang, H., Zhong, M. (2019). Wettability transition modes of aluminum surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser. *Journal of Laser Applications*, 31(2), 022503. <https://doi.org/10.2351/1.5096076>
165. Fang, R., Zhang, X., Zheng, J., Pan, Z., Yang, C., Deng, L., Li, R., Lai, C., Yan, W., Maisotsenko, V. S., Vorobyev, A. Y. (2021). Superwicking Functionality of Femtosecond Laser Textured Aluminum at High Temperatures. *Nanomaterials*, 11(11), 2964. <https://doi.org/10.3390/nano11112964>
166. Wei, S., Liu, Y., Kou, X., Huang, S., Chen, G., Xu, L., Tong, Q., Zhu, F., Xu, J., Ouyang, G. (2019). Energy-efficient construction of thermally stable superhydrophobic nanoscale stacked lamellae based solid-phase microextraction coating for the determination of non-polar compounds. *Analytica Chimica Acta*, 1092, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.067>

167. Lei, H., Xiong, M., Xiao, J., Zheng, L., Zhu, Y., Li, X., Zhuang, Q., Han, Z. (2017). Fluorine-free low surface energy organic coating for anti-stain applications. *Progress in Organic Coatings*, 103, 182–192.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.036>
168. Jiang, J., Shen, Y., Wang, Z., Tao, J., Liu, W., Chen, H., Liu, S., Xie, X., Zeng, C. (2022). Anti/de-icing performance of the one-step electrodeposited superhydrophobic surfaces: Role of surface polarity regulated by hydrocarbon radical length. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133276.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133276>
169. Hooda, A., Goyat, M., Pandey, J. K., Kumar, A., Gupta, R. (2020). A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 142, 105557.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105557>
170. Ali, H. M., Qasim, M. A., Malik, S., Murtaza, G. (2018). Techniques for the Fabrication of Super-Hydrophobic Surfaces and Their Heat Transfer Applications. *Heat Transfer - Models, Methods and Applications*.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.72820>
171. Wang, X. Y., Zhang, C., Sun, S., Kalulu, M., Chen, L., Zhou, X., Jiang, Y. (2019). Durable superhydrophobic coating based on inorganic/organic double-network polysiloxane and functionalized nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123550.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.016>
172. Pudney, P. D. A., Mutch, K. J., Zhu, S. (2009). Characterising the phase behaviour of stearic acid and its triethanolamine soap and acid–soap by infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(25), 5010.
<https://doi.org/10.1039/b819582j>
173. Campbell, S., Poduska, K. M. (2020). Incorporating Far-Infrared Data into Carbonate Mineral Analyses. *Minerals*, 10(7), 628.
<https://doi.org/10.3390/min10070628>

174. Chumpitaz, L. D. A., Coutinho, L. F., Meirelles, A. J. A. (1999). Surface tension of fatty acids and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3), 379–382. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0245-6>
175. Sunkara, D., Capece, M. (2018). Influence of Material Properties on the Effectiveness of Glidants Used to Improve the Flowability of Cohesive Pharmaceutical Powders. *AAPS PharmSciTech*, 19(4), 1920–1930. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1006-3>
176. Arkles, B., Kim, Y. M., Pan, Y. (2009). The Role Of Polarity In The Structure Of Silanes Employed In Surface Modification. *Silanes and Other Coupling Agents, Volume 5*, 51–64. ISBN: 9780429087936
177. Long, J., Chen, P. (2005). Thermodynamics of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. *Molecular Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers*, 119–158. <https://doi.org/10.1533/9781845690830.1.119>
178. Cindradewi, A. W., Bandi, R., Park, C. W., Park, J. S., Lee, E. A., Kim, J. K., Kwon, G. J., Han, S. Y., Lee, S. H. (2021). Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril. *Polymers*, 13(17), 2990. <https://doi.org/10.3390/polym13172990>
179. 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>
180. da Costa Neto, B., da Mata, A., Lopes, M. V., Rossi-Bergmann, B., Ré, M. (2014). Preparation and evaluation of chitosan–hydrophobic silica composite microspheres: Role of hydrophobic silica in modifying their properties. *Powder Technology*, 255, 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.046>
181. Xiu, Y., Hess, D. W., Wong, C. P. (2008). UV-Resistant and Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Using Sol–Gel Processes. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(15), 1907–1917. <https://doi.org/10.1163/156856108x320050>

182. Teja, Y., Sakar, M., Vinothkumar, K., Balakrishna, R. G. (2021). Large scale synthesis of silane functionalized near-superhydrophobic aluminium hydroxide particles via facile surface grafting technique. *Materials Today Communications*, 26, 101744. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101744>
183. Castro Monsorens, K. G. D., Silva, A. O. D., Sant' Ana Oliveira, S. D., Weber, R. P., Filho, P. F., Monteiro, S. N. (2021). Influence of ultraviolet radiation on polystyrene. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.035>
184. Sakr, A., Naser, A., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M., Mostafa, A. (2018). Preparation and characterization of modified reclaimed asphalt by using styrene – butyl acrylate nanoemulsion copolymer. *Egyptian Journal of Chemistry*, 61(2), 280–290. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.2956.1245>
185. Fang, J., Xuan, Y., Li, Q. (2010). Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. *Science China Technological Sciences*, 53(11), 3088–3093. <https://doi.org/10.1007/s11431-010-4110-5>
186. Mohamed, O. A., Moustafa, A. B., Mehawed, M. A., El-Sayed, N. H. (2009). Styrene and butyl methacrylate copolymers and their application in leather finishing. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(3), 1488–1495. <https://doi.org/10.1002/app.29022>
187. Chiantore, O., Trossarelli, L., Lazzari, M. (2000). Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*, 41(5), 1657–1668. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(99\)00349-3](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(99)00349-3)
188. Gong, X., He, S. (2020). Highly Durable Superhydrophobic Polydimethylsiloxane/Silica Nanocomposite Surfaces with Good Self-Cleaning Ability. *ACS Omega*, 5(8), 4100–4108. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03775>
189. Milionis, A., Loth, E., Bayer, I. S. (2016). Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 229, 57–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>

190. International Organization for Standardization. (2019). Paints and varnishes - Overview of test methods on hardness and wear resistance of coatings (ISO/TR 21555:2019)

191. International Organization for Standardization. (2019). Paints and varnishes — Determination of resistance to abrasion — Part 1: Method with abrasive-paper covered wheels and rotating test specimen (ISO 7784:2023)

192. Deng, X., Mammen, L., Butt, H. J., Vollmer, D. (2012). Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science*, 335(6064), 67–70. <https://doi.org/10.1126/science.1207115>

193. Tang, X., Yu, F., Guo, W., Wang, T., Zhang, Q., Zhu, Q., Zhang, X., Pei, M. (2014). A facile procedure to fabricate nano calcium carbonate–polymer-based superhydrophobic surfaces. *New J. Chem.*, 38(6), 2245–2249. <https://doi.org/10.1039/c3nj01592k>

194. Zhi, D., Lu, Y., Sathasivam, S., Parkin, I. P., Zhang, X. (2017). Large-scale fabrication of translucent and repairable superhydrophobic spray coatings with remarkable mechanical, chemical durability and UV resistance. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(21), 10622–10631. <https://doi.org/10.1039/c7ta02488f>

195. Wang, Y., Yang, H., Liu, H., Zhang, L., Duan, R., Liu, X., Chen, J. (2017). Controllable domain morphology in coated poly(lactic acid) films for high-efficiency and high-precision transportation of water droplet arrays. *RSC Advances*, 7(84), 53525–53531. <https://doi.org/10.1039/c7ra09283k>

196. Alam, P. (2011). Porous Particle-Polymer Composites. *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*. <https://doi.org/10.5772/18840>

197. Burtseva, L., Salas, B., Romero, R., Werner, F. (2015). Multi-sized sphere packings: models and recent approaches. *Magdeburg*, 21. <https://doi.org/10.13140/2.1.4515.6169>

198. Yabu, H., Shimomura, M. (2005). Single-Step Fabrication of Transparent Superhydrophobic Porous Polymer Films. *Chemistry of Materials*, 17(21), 5231–5234. <https://doi.org/10.1021/cm051281i>

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Декан ХТФ, проф., д.т.н.

Ольга ЛІНЮЧЕВА

« 30 » серпня 2023 р.



АКТ

впровадження у навчальний процес результатів виконання НДР № 0122U002645
«Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно
покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі»
авторів Миронюка О.В. та Баклана Д.В.

Результати виконання НДР № 0122U002645 «Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі» впроваджено в навчальний процес на кафедрі технології композиційних матеріалів для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» у формі матеріалів лекцій та практичних занять з дисципліни «Експлуатаційна надійність конструкційних матеріалів».

Заст. голови методичної комісії
кафедри ХТКМ
Науковий керівник кафедри,
Д.т.н., проф.

Валентин СВІДЕРСЬКИЙ

член методичної комісії
кафедри ХТКМ,
доцент, к.т.н.

Володимир ТОКАРЧУК

член методичної комісії
кафедри ХТКМ
секретар кафедри,
ст. викл., к.т.н.

Наталія ДОРОГАНЬ