

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

МИРОНЮК ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК: 667.6; 544.72.023.26

ДИСЕРТАЦІЯ
НАУКОВІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ
ПОВЕРХОНЬ ЗІ СТАЛОЮ СУПЕРГІДРОФОБНІСТЮ

05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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

 О.В. Миронюк

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Миронюк О.В. НАУКОВІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ПОВЕРХОНЬ ЗІ СТАЛОЮ СУПЕРГІДРОФОБНІСТЮ. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів». - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2024.

Дисертація присвячена розробці наукових засад отримання супергідрофобних поверхонь з регульованою структурою та фізико-хімічними властивостями за рахунок застосування екстрактивних методів текстурування, в тому числі абляції поверхонь металів та їх оксидів фемтосекундним лазером з одержанням мікро- та нанорозмірних текстур та адитивного методу одержання органо-мінеральних поверхонь з використанням частинок тугоплавких неметалічних речовин як формуючих текстуру наповнювачів полімерних композицій.

У першому розділі проведено аналіз основних підходів до створення поверхонь з підвищеною водовідштовхувальною здатністю, формування їх структурних особливостей та методів забезпечення стійкості в умовах експлуатації. Проаналізовано теоретичні підходи та прогностичні моделі, що встановлюють взаємозв'язок між структурними особливостями таких поверхонь і значеннями рівноважних кутів змочування. Показано що при одержанні поверхонь з високою властивістю водовідштовхування найбільш ефективним є створення ієрархічних дворівневих мікро- нанорозмірних структур. Проаналізовано існуючі способи зниження поверхневої енергії текстурованих поверхонь неорганічних оксидів, силікатів та металів за рахунок хімічної модифікації органічними та сіліційорганічними сполуками.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження виходячи з теоретичних основ стабільності стану Касі в залежності від геометричних параметрів структури, зокрема, ієрархічного типу, що одержана адитивним та екстрактивним методами. Для адитивного методу сформульовано критерії підбору компонентів органо-мінеральних композитів а для екстрактивного методу одержання текстури – уточнено параметри роботи фемтосекундного лазера для створення LIPSS структур на поверхнях металів та мікроструктур на неорганічних поверхнях, встановлено найбільш ефективні текстури для формування водовідштовхувальних властивостей. Окрему увагу приділено методам оцінки поверхневої енергії та змочування досліджуваних поверхонь. Розвинуто класичні методи Зісмана та Оуенса-Вендта для оцінки енергії поверхні текстур а також зміни властивостей водовідштовхування поверхонь в ході прискореного старіння під дією агресивних факторів середовища: УФ випромінювання, температурних коливань, динамічного впливу води, рідин зі зниженим поверхневим натягом тощо.

В третьому розділі розглянуто одержання та дослідження елементів, що формують топографію поверхні за адитивним шляхом. Для створення нанорівня текстур використовуються частинки SiO_2 , одержані добре відтворюваними та масштабованими золь-гель і пірогенним методами. Мікрорівень поверхневої структури формується при використанні дисперсних наповнювачів тонкошарових композитів з різною формою частинок: сферичною, псевдокубічною, волокнистою, лускунчастою та дворівневою. Для кожного типу елементів топографії підбрано відповідний модифікатор для зниження поверхневої енергії. Показано що регулювання у частинок діоксиду кремнію одержаних золь-гель методом Стобера середнього розміру та його розподілу може бути здійснено шляхом варіювання параметрів розчинності Хансена середовища синтезу за рахунок використання парних розчинників. В роботі розглянуто використання ряду дисперсних матеріалів з варіюванням форми та типу поверхні частинок для формування мікрорівня текстури органо-мінеральних покриттів адитивним методом, зокрема:

мікронізованого кальциту, перлітового відсіву та валоризованих техногенних відходів: червоного шламу та фільтр-перліту.

В четвертому розділі розглядається формування текстури та водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі згаданих дисперсних нано- та мікрочастинок і полімерної матриці, яка забезпечує їх фіксацію на субстратах. Показано, що використання класичних методів нанесення органо-мінеральних покриттів наливом, пневматичним напиленням та ракелем можуть бути застосовані для одержання водовідштовхуючих поверхонь, здатних до формування стану Касі. Це досягається за умови нанесення композитів з надкритичним вмістом формуючих текстуру дисперсних елементів. Розглянуто фактори формування значення критичної концентрації, що включають розмір частинок, ступінь кристалічності полімеру а також наявність модифікації поверхні. Встановлено, що додатковим ресурсом для збільшення водовідштовхуючої здатності є одночасне використання мікро- та нанорівня організації текстури. Такий ефект може бути реалізовано як за рахунок використання власне гідрофільних ієрархічних структур, так і створення їх з набору мікро- та нанорозмірних гідрофобних частинок.

В п'ятому розділі розглянуті особливості формування поверхневих структур екстрактивним методом, зокрема абляцією з використанням фемтосекундного лазера на поверхнях алюмінію та сталі. На відміну від адитивного методу, лазерна абляція дозволяє сформувати упорядковані структури оксидів на поверхні металічних субстратів без необхідності використання полімерної матриці. Показано, що цей метод дозволяє одержувати як мікро- так і нанорозмірні текстури, які після обробки 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтороктилтриетоксисиланом характеризуються кутами змочування водою до 160° для нанотекстури і до 154° у випадку мікротекстури. Встановлено що хімічний склад модифікатора відіграє вирішальну роль у формуванні стабільності стану Касі. Використання силанів забезпечує поріг збереження стабільності на рівні 45-50 мДж/м² в незалежності від

характеристичного розміру структури. Перехід до вуглеводневих модифікаторів знижує стійкість підвищуючи ці значення до 55-65 мДж/м².

В шостому розділі наведено результати досліджень стабільності властивостей водовідштовхувальних покриттів в умовах дії агресивних факторів оточуючого середовища і сформульовано критерії одержання стійких супергідрофобних поверхонь. Розроблена лінійка складів водовідштовхуючих покриттів з ієрархічними структурами. Запропоновано варіанти ефективних водовідштовхуючих структур у яких нанорозмірний рівень представлений гідрофобізованим SiO₂, мікророзмірний – гідрофобізованим кальцитом з частинками 4,7 та 25 мкм. Кількість плівкоутворювача збалансована у надкритичному стані. В ході випробування композицій на механічне стирання встановлено що в процесі руйнування вони зберігають значення кутів змочування на рівні 145-155°, тобто при знятті верхніх шарів новоутворена поверхня зберігає водовідштовхувальні властивості. Досліджено стійкість до механічного стирання покриттів на основі мікророзмірного перлітового відсіву, модифікованого поліметилгідридсилоксаном. Показано, що супергідрофобні покриття є чутливими до тривалої дії води у статичних умовах. По суті, це окрім власне контакту рідкої води з текстурованою поверхнею включає і взаємодії її з водяною парою, яка конденсується в порах поверхні, вимушено переводячи контакт зі стану Касі до стану Венцеля, що суттєво знижує кут змочування. Показано що стійкість шарів кремнійорганічного гідрофобізатора на поверхні SiO₂ є підвищеною (більше 16 циклів без втрати початкового рівня) у порівнянні з карболанцюговими полімерами та стеариною кислотою на поверхні меленого кальциту. Показано що найбільш вразливим компонентом текстурованих водовідштовхуючих покриттів є полімерна матриця, а найбільш ефективним модифікуючим агентом для зниження поверхневої енергії елементів текстури є кремнійорганічні сполуки з підвищеною УФ-стійкістю. Встановлено, що у порівнянні зі статичною дією води, її динамічний рух є суттєвим деструкційним фактором як для полімерних плівкоутворювачів, так і для текстур. Втім, при використанні мікрочастинок для формування текстури

стійкість покриттів набагато підвищується і при певному співвідношенні відбувається підвищення кутів змочування, що може бути пояснено фрагментарним видаленням зовнішнього гідрофілізованого шару та відкриттям свіжих внутрішніх шарів.

Запропоновано способи одержання поверхонь з стійкими водовідштовхуючими властивостями екстрактивним методом на алюмінії та анодованому алюмінії, сталі та адитивним методом для широкої лінійки субстратів. Розроблено уніфіковану схему отримання супергідрофобних поверхонь, в тому числі при використанні модифікованих промислових відходів, яка дозволяє сформувати на поверхні розвинену гідрофобну ієрархічну текстуру, що залишається стабільною в умовах світлового та механічного старіння. Розроблено технологічні схеми одержання та нанесення органо-мінеральних супергідрофобних тонкошарових покриттів а також створення водовідштовхуючих LIPSS- текстур на поверхнях металів шляхом лазерної абляції з наступною гідрофобізацією функціональними силанами.

Сформульовані під час виконання роботи наукові положення, прогностичні моделі та експериментальні підходи використано в якості елементів курсів «Основи технології нанокompозитів», «Спеціальні методи досліджень неорганічних і органічних зв'язуючих та композиційних матеріалів», «Експлуатаційна надійність конструкційних матеріалів» при підготовці бакалаврів та магістрів на кафедрі ХТКМ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Технічна новизна розробок захищена патентом України на корисну модель № 154355 «Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття», розроблено проект Технічних Умов на виробництво адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення, які були апробовані на виробництвах підприємства ТОВ «Альфа-Пласт».

Ключові слова: наночастинки, полімерна матриця, нанокompозит, змочування, елементи поверхні, золь-гель синтез, модифікація поверхні, супергідрофобність, матеріали.

SUMMARY

Myronyuk O.V. SCIENTIFIC BASES OF CREATION OF SURFACES WITH SUSTAINABLE SUPERHYDROPHOBICITY. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.17.11 "Technology of refractory non-metallic materials". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and science of Ukraine, Kyiv, 2024.

The dissertation is devoted to the development of scientific principles for obtaining superhydrophobic surfaces with controlled structure and physicochemical properties by applying extractive texturing methods, including ablation of metal surfaces and their oxides with a femtosecond laser to obtain micro- and nanoscale textures and an additive method for obtaining organo-mineral surfaces using particles of refractory nonmetallic substances as texture-forming fillers of polymer compositions.

The first section analyzes the main approaches to the creation of surfaces with increased water repellency, the formation of their structural features, and methods for ensuring stability in service conditions. The theoretical approaches and prognostic models that establish the relationship between the structural features of such surfaces and the values of equilibrium wetting angles are analyzed. It is shown that the creation of hierarchical two-level micro-nanoscale structures is the most effective in obtaining surfaces with high water repellency. The existing methods of reducing the surface energy of textured surfaces of inorganic oxides, silicates, and metals by chemical modification with organic and organosilicon compounds are analyzed.

Chapter 2 substantiates the choice of research objects based on the theoretical foundations of the stability of the Cassie state depending on the geometric parameters of the structure, in particular, the hierarchical type obtained by additive and extractive methods. For the additive method, the criteria for the selection of components of organomineral composites are formulated, and for the extractive method of obtaining the

texture, the parameters of the femtosecond laser operation for creating LIPSS structures on metal surfaces and microstructures on inorganic surfaces are specified, and the most effective textures for the formation of water-repellent properties are determined. Particular attention is paid to methods for estimating the surface energy and wetting of the studied surfaces. The classical methods of Zisman and Owens-Wendt have been developed to estimate the surface energy of textures and changes in the water repellency of surfaces during accelerated aging under the influence of aggressive environmental factors: UV radiation, temperature fluctuations, dynamic impact of water, liquids with reduced surface tension, etc.

The third chapter discusses the preparation and study of elements that form the surface topography by the additive method. To create the nanoscale textures, SiO₂ particles obtained by well reproducible and scalable sol-gel and pyrogenic methods are used. The micro level of the surface structure is formed by using dispersed fillers of thin-layer composites with different particle shapes: spherical, pseudo-cubic, fibrous, flake, and two-level. For each type of topography element, an appropriate modifier was selected to reduce the surface energy. It has been shown that the control of the average size and distribution of silica particles obtained by the Stober sol-gel method can be achieved by varying the Hansen solubility parameters of the synthesis medium through the use of paired solvents. The paper considers the use of a number of dispersed materials with varying shape and type of particle surface to form the micro-level texture of organomineral coatings by the additive method, in particular: micronized calcite, perlite screenings, and valorized anthropogenic waste: red sludge and filter perlite.

The fourth section discusses the formation of the texture and water-repellent properties of additive coatings based on the above-mentioned dispersed nano- and micro particles and the polymer matrix that ensures their fixation on substrates. It has been shown that the use of classical methods of applying organic-mineral coatings by pouring, pneumatic spraying, and squeegee can be used to obtain water-repellent surfaces capable of forming the Cassie state. This is achieved by applying composites with a supercritical content of texture-forming dispersed elements. The factors of formation of the critical

concentration value are considered, including particle size, degree of polymer crystallinity, and the presence of surface modification. It is shown that an additional resource for increasing the water-repellency is the simultaneous use of the micro- and nanoscale texture organization. This effect can be realized both through the use of hydrophilic hierarchical structures and their creation from a set of micro- and nanosized hydrophobic particles.

Chapter 5 discusses the peculiarities of forming surface structures by the extractive method, in particular, by ablation using a femtosecond laser on the surfaces of aluminum and steel. In contrast to the additive method, laser ablation allows the formation of ordered oxide structures on the surface of metal substrates without the need for a polymer matrix. It has been shown that this method allows obtaining both micro- and nanoscale textures, which, after treatment with 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane, are characterized by water-wetting angles of up to 160° for nanotextures and up to 154° for microtextures. It has been found that the chemical composition of the modifier plays a crucial role in the formation of the stability of the Cassie state. The use of silanes provides a threshold for maintaining stability at the level of $45\text{-}50\text{ mJ/m}^2$, regardless of the characteristic size of the structure. The transition to hydrocarbon modifiers reduces the stability, increasing these values to $55\text{-}65\text{ mJ/m}^2$.

Chapter 6 presents the results of studies of the stability of the properties of water-repellent coatings under the influence of aggressive environmental factors and formulates criteria for obtaining stable superhydrophobic surfaces. A line of compositions of water-repellent coatings with hierarchical structures has been developed. The variants of effective water-repellent structures are proposed, in which the nanoscale level is represented by hydrophobized SiO_2 , and the microscale level is represented by hydrophobized calcite with particles of 4.7 and 25 microns. The amount of film-forming agent is balanced in the supercritical state. During the mechanical abrasion test, it was found that in the process of destruction, they retain the value of the wetting angles at $145\text{-}155^\circ$, i.e., when the upper layers are removed, the newly formed surface retains water-repellent properties. The resistance to mechanical abrasion of coatings based on micro-

sized perlite screenings modified with polymethylhydride siloxane was studied. It was shown that superhydrophobic coatings are sensitive to prolonged exposure to water under static conditions. In fact, in addition to the actual contact of liquid water with the textured surface, it also includes its interaction with water vapor, which condenses in the pores of the surface, forcing the contact from the Cassie state to the Wenzel state, which significantly reduces the wetting angle. It is shown that the stability of the silicone hydrophobic agent layers on the SiO_2 surface is increased (more than 16 cycles without loss of the initial level) compared to carboxylic chain polymers and stearic acid on the surface of ground calcite. It is shown that the most vulnerable component of textured water-repellent coatings is the polymer matrix, and the most effective modifying agent for reducing the surface energy of texture elements is organosilicon compounds with increased UV resistance. It has been established that, compared to the static effect of water, its dynamic movement is a significant destructive factor for both polymer film formers and textures. However, when microparticles are used to form the texture, the stability of the coatings is greatly increased and, at a certain ratio, the wetting angles increase, which can be explained by the fragmentary removal of the outer hydrophilized layer and the opening of fresh inner layers.

Methods of obtaining surfaces with stable water-repellent properties by the extractive method on aluminum and anodized aluminum, steel, and by the additive method for a wide range of substrates are proposed. A unified scheme for the production of superhydrophobic surfaces, including the use of modified industrial waste, has been developed, which allows the formation of a developed hydrophobic hierarchical texture on the surface that remains stable under conditions of light and mechanical aging. Technological schemes for the preparation and application of organo-mineral superhydrophobic thin-layer coatings and the creation of water-repellent LIPSS textures on metal surfaces by laser ablation followed by hydrophobization with functional silanes have been developed.

The scientific provisions, prognostic models and experimental approaches formulated during the work are used as elements of the courses “Fundamentals of

nanocomposite technology”, “Special methods of research of inorganic and organic binders and composite materials”, “Operational reliability of structural materials” in the preparation of bachelors and masters at the Department of Chemical Technology and Engineering of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, specialty 161 “Chemical Technology and Engineering”. The technical novelty of the developments is protected by the patent of Ukraine for utility model No. 154355 “Method of obtaining a bulk superhydrophobic coating”, the draft Technical Conditions for the production of additive coatings with the ability to self-healing have been developed, which have been tested at the production facilities of Alpha-Plast LLC.

Keywords: nanoparticles, polymer matrix, nanocomposite, wetting, surface feature, sol-gel synthesis, surface modification, superhydrophobicity, materials.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у виданнях які індексуються БД SCOPUS та WoS

1. Свідерський, В. А., **Миронюк, О. В.**, Придатко, А. В., Сиволапов, П. В. (2014). Aspects of polymer surfaces wetting. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 1(6(67)), 23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.20797> (**Scopus Q3, Кат. А**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*
2. Придатко, А. В., **Миронюк, А. В.**, Свідерський, В. А. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(5(77)), 30. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647> (**Scopus Q4, Кат. А**) *Особистий внесок – формулювання цілей та задач роботи, керування теоретичними дослідженнями, написання 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> (**Scopus Q3, Кат. А**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
4. Melnyk, L., **Myronyuk, O.**, Ratushniy, V., Baklan, D. (2020). The feasibility of using Red Mud in coatings based on glyptal resins. French-Ukrainian Journal of Chemistry, 8(1), 88–94. <https://doi.org/10.17721/fujcv8i1p88-94> (**WoS Q4**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*
5. Ovcharov V.I., **Myronyuk A.V.**, Sokolova L.A., Sukha I.V. The use of the products of the refinement and annealing of spent adsorbent of sunflower oil cleaning as fillers for elastomeric compositions (2020) Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 5, pp. 53 – 62 DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-53-62 (**Scopus Q3, Кат. А**) *Особистий внесок – обговорення проблеми роботи, виконання досліджень з іч-спектроскопії та мікроскопії, опис результатів, редагування статті.*

6. **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> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування та проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*
7. Sivolapov, P., **Myronyuk, O.**, Baklan, D. (2022). Synthesis of stober silica nanoparticles in solvent environments with different Hansen solubility parameters. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109769. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109769> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, редагування статті.*
8. **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> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*
9. **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> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*
10. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Rodin, A. M., Vanagas, E., Yong, Z. (2023). Owens–Wendt Characterization of femtosecond-laser-textured hydrophobic aluminum surfaces. *Coatings*, 13(6), 1104. <https://doi.org/10.3390/coatings13061104> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, планування та проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
11. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Rodin, A. M. (2023b). UV resistance of super-hydrophobic stainless steel surfaces textured by femtosecond laser pulses. *Photonics*, 10(9), 1005. <https://doi.org/10.3390/photonics10091005> (**Scopus Q2**) *Особистий*

внесок – формулювання проблеми та мети роботи, планування та проведення експериментальних досліджень, написання статті.

12. **Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M.** (2023). Owens–Wendt method for comparing the UV stability of spontaneous liquid-repellency with wet chemical treatment of laser-textured stainless steel. *Biomimetics*, 8(8), 584. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8080584> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, планування та проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

Статті у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України категорії «Б»

13. **Arshynnikov, D., Sviderskiy, V., Myronyuk, O., Baklan, D.** (2017). Investigation of the modification process of natural sedimentary calcite by organosilicon compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 5(1(37)), 19–23. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2017.111246>; (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*
14. **Kharchenko, A., Myronyuk, O., Melnyk, L., Sivolapov, P.** (2017). Analysis of methods of regulation of silicon dioxide particles size obtained by the Stober method. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(40)), 9–16. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.128571>; (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними дослідженнями, редагування статті.*
15. **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> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
16. **Sivolapov, P., Myronyuk, O., Baklan, D., Berehovyj, T.** (2021). Formation of effective concentration of film forming superhydrophobic coatings based on silicon

- dioxide. *Technology Audit and Production Reserves*, 3(3(59), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.233535> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
17. **Myronyuk, O.**, Baklan D., Novoseltsev A. (2021). Evaluation of the surface energy of solids using two-component mixtures of test liquids. *Herald Of Khmelnytskyi National University*, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
18. **Myronyuk, O. V.**, Baklan, D. V. (2021). Determination of stochastic superhydrophobic structures surface energy based on calcium carbonate. *Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*, (4), 204–209. <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/31> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
19. **Myronyuk O.**, Baklan D., Zilong J. (2021). The use of hydrophobized perlite as the base layer of superhydrophobic coatings. *Herald of Khmelnytskyi National University*, 303(6), 247–250. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-303-6-247-250> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
20. **Myronyuk, O.**, Baklan, D. (2022). Analysis of water-repellent properties of coatings based on hydrophobized expanded perlite under mechanical abrasion. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(64), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.256009> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
21. **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> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*

22. **О.Миронюк**, Д. Баклан, В. Глуховський Особливості змочування гідрофобізованих поверхонь текстурованих фемтосекундним лазером // Вісник Хмельницького національного університету Серія: «Технічні науки» №5, 2022 с. 52-56 <http://journals.khnu.km.ua/vestnik/?p=14816> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
23. **О Myronyuk, O.** (2023). Determination of critical surface tension of wetting of textured water-repellent surfaces. Technology Audit and Production Reserves, 2(1(70), 10–13. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.277936> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, виконання теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*

Статті у виданнях, які не відносяться до фахових

24. Клишин, А. В., **Миронюк, А. В.**, Дудко, В. А., Баклан, Д. В., Чашка-Ратушній, В. П., Тарасенко, Д. В. (2016). Surface structure of silica-based superhydrophobic coatings. ScienceRise, 10(2 (27), 61–66. <https://doi.org/10.15587/2313-8416.2016.80162> *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
25. **О. В. Миронюк**, В. А. Дудко, Д. В. Баклан, К. О. Смольниченко Дослідження взаємозв'язку між енергією поверхні волокнистих наповнювачів та міцністю полімерних композицій на їх основі // Вісник національного технічного університету «ХПІ». серія: механіко-технологічні системи та комплекси – т.50, 2016. – С. 5-8 <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/29460> *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, виконання теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*

Патент на корисну модель

26. Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття : пат. 154355 Україна : С09D 133/08 (2006.01) С09D 125/04 (2006.01). № и 2023 01147; заявл. 20.03.2023; опубл. 08.11.2023, Бюл. № 45.

Доповіді на конференціях

27. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., & Bilousova, A. (2023). Influence of pyrogenic SiO₂ nanoparticles on the photodegradation of polymer coatings under UV irradiation. In Springer proceedings in physics (pp. 177–186). https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_12
28. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Rodin, A.M. Self-Hydrophobization of Femtosecond Laser-Textured Patterns on Aluminium Surfaces 2023 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference, CLEO/Europe-EQEC Munich 26 June 2023 - 30 June 2023 ISBN 979-835034599-5; DOI 10.1109/CLEO/EUROPE-EQEC57999.2023.10232611; (**Scopus**)
29. **Myronyuk O.V.** Prydatko A.V. Raks V.A. Large-scale solution for superhydrophobic surfaces Springer Proceedings in Physics Том 183, 247 3rd International Research and Practice Conference on Nanotechnology and Nanomaterials, NANO 2015 Lviv 26 August 2015 до 30 August 2015. ISSN 09308989; ISBN 978-331930736-7; DOI 10.1007/978-3-319-30737-4_21 (**Scopus**)
30. Raks, V. A., **Myronyuk, O. V.**, Baklan, D. V., Lysenko, O. M., Sivolapov, P. V. (2021). Novel silica-based material with nano-functional groups for analytical application. Springer Proceedings in Physics, 13–31. https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_2 ISSN 09308989 ISBN 978-303074740-4 DOI 10.1007/978-3-030-74741-1_2 (**Scopus**)
31. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Zilong, J., Sokolova, L. (2022). Obtaining water-repellent coatings based on expanded Perlite Materials. Materials Today: Proceedings, 62, 7720–7725. ISSN 22147853 DOI 10.1016/j.matpr.2022.03.496 (**Scopus**).
32. VIII Міжнародна конференція "Композиційні матеріали"; Метод визначення поверхневої енергії гідрофобних порошкових матеріалів; **О.В. Миронюк**, П.В. Сиволапов, А.В. Придатко; м. Київ, НТУУ "КПІ", ХТФ 01.03.2014
33. V Міжнародна науково-практична конференція з хімії та хімічної технології; Визначення ефективності змочувачів в рамках двокомпонентної моделі

- поверхневої енергії; **О.В. Миронюк**, П.В. Сіволапов, А.В. Придатко; м. Київ, НТУУ "КПІ", ХТФ; 02.04.2014
34. IX Міжнародна конференція «Композиційні матеріали» ; Дослідження ефективності гідрофобізаторів при обробці волокнистих матеріалів; Страхов О.А., **Миронюк О.В.**; Київ, НТУУ "КПІ"; 15.05.2016
35. IX міжнародна конференція «Композиційні матеріали»; Вплив апретуючих добавок на гідрофобні властивості каоліну; Сіволапов П.В., **Миронюк О.В.**, Сікорський О.О.; Київ, НТУУ "КПІ"; 15.05.2016
36. XI міжнародна конференція «Композиційні Матеріали»; Назва доповіді - Superhydrophobic coatings theory and principles; Автори - Narigele, Li X., Baklan D.V., Kharchenko A.V., **Myronyuk O.V.** ; КПІ ім. Ігоря Сікорського, 01.04.2018
37. **O. Myronyuk**, D. Baklan and P. Sivolapov Superhydrophobic coatings with hierarchical structures on the base of particulate materials Online EastWest Chemistry Conference (EWCC) October 7-9, 2021
38. 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;
39. 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; IFSA Publishing, S. L.
40. **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.
41. **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

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	24
ВСТУП	25
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ, ПРАКТИЧНІ ЗАСАДИ ТА ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ПОВЕРХОНЬ ЗІ СТАЛОЮ СУПЕРГІДРОФОБНІСТЮ	33
1.1 Теоретичні передумови створення стійких супергідрофобних поверхонь	33
1.2. Характеристики змочування	36
1.2.1. Кут змочування рівних поверхонь	36
1.2.2. Кут змочування поверхонь з шорсткістю	38
1.2.3. Гістерезис кута змочування	41
1.2.4. Математичний опис топографії шорстких поверхонь	43
1.2.5. Умови стабільності супергідрофобного стану	49
1.3. Обґрунтування вибору типу та технології одержання стійких супергідрофобних покриттів	58
1.3.1. Методи одержання водовідштовхуючих текстур	58
1.3.2. Сфери застосування супергідрофобних покриттів	65
1.3.3. Основні експлуатаційні проблеми технології супергідрофобних покриттів	69
Формулювання мети та задач роботи	80

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	82
2.1. Обґрунтування вибору матеріалів та проектування технологій	82
2.1.1. Адитивна технологія одержання водовідштовхувальних поверхонь	82
2.1.2. Компоненти адитивної технології	85
2.1.2.1. Плівкоутворювачі	85
2.1.2.2. Елементи текстури	88
2.1.2.3. Гідрофобізатори дисперсних елементів текстури	92
2.1.2.4. Одержання органо-мінеральних покриттів	97
2.1.2. Екстрактивна технологія одержання водовідштовхувальних поверхонь	98
2.2. Методи дослідження властивостей матеріалів	101
2.2.1. Загальні інструментальні методи	101
2.2.2. Методи визначення властивостей змочування водовідштовхувальних поверхонь	104
2.2.3. Методи визначення стійкості водовідштовхувальної здатності покриттів	112
2.3. Статистична обробка результатів експериментів	114
Висновки до розділу 2	116
РОЗДІЛ 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ТОПОГРАФІЇ АДИТИВНИХ ТЕКСТУР ТА РЕГУЛЮВАННЯ ЇХ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ	118
3.1. Нанорозмірні елементи текстури	120

3.1.1.	Золь-гель синтез Стобера	120
3.1.2.	Піролітичний двоокис кремнію	128
3.2.	Мікророзмірні елементи текстури	132
3.2.1.	Поверхні на основі частинок карбонату кальцію	132
3.2.2.	Поверхні на основі частинок дисперсного оксиду алюмінію	144
3.2.3.	Мікророзмірні елементи текстури на основі вихідного та валоризованого фільтр-перліту.	147
3.2.4.	Поверхні на основі валоризованого червоного шламу	153
	Висновки до розділу 3	160
РОЗДІЛ 4 ФОРМУВАННЯ ТЕКСТУРИ АДИТИВНИХ ПОКРИТТІВ		162
4.1.	Утворення текстур на основі наночастинок	163
4.2.	Мікророзмірні та ієрархічні структури	179
4.3.	Використання валоризованих відходів в якості елементів структури	190
4.3.1.	Водовідштовхуючі покриття на основі перліту	191
4.3.2.	Водовідштовхуючі покриття на основі червоного шламу	195
	Висновки до розділу 4	198
РОЗДІЛ 5 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЕКСТРАКТИВНИХ ПОВЕРХОНЬ		200
5.1.	Формування мікророзмірних текстур	201
5.2.	Одержання ієрархічних текстур за рахунок додаткового адитивного покриття	211

5.3.	Одержання ієрархічних LIPSS-подібних структур	214
5.4.	Прогнозування властивостей змочування текстурованих поверхонь	223
5.4.1.	Визначення розподілу долей фаз гетерогенного контакту з краплею рідини	225
5.4.2.	Загальний вигляд кривої Зісмана для текстурованих гідрофобізованих поверхонь	228
5.4.3.	Загальний вигляд кривих Оуенса-Вендта для текстурованих гідрофобізованих поверхонь	234
	Висновки до розділу 5	240
РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ВОДОВІДШТОВХУВАЛЬНИХ ПОВЕРХОНЬ		243
6.1.	Стійкість адитивних текстур до абразивного руйнування	244
6.2.	Експлуатаційна стійкість покриттів на основі перлітового відсіву	253
6.3.	Стійкість водовідштовхування екстрактивних поверхонь до дії ультрафіолетового випромінювання	258
6.4.	Стійкість адитивних водовідштовхуючих покриттів до дії ультрафіолетового випромінювання	273
6.5.	Стійкість водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів в умовах статичної дії води	286
6.6.	Стійкість водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів в умовах дії комбінації деструктивних факторів	290

6.7.	Водовідштовхуючі адитивні покриття зі здатністю до відновлення за рахунок механічної активації	295
	Висновки до розділу 6	299
	ВИСНОВКИ	301
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	303
	ДОДАТОК А Список опублікованих праць за темою дисертації	339
	ДОДАТОК Б Проект ТУ на дослідну партію супергідрофобної фарби «Акварепел»	347
	ДОДАТОК В Акт впровадження результатів досліджень у навчальний процес	362
	ДОДАТОК Г Патент на корисну модель № 154355 «Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття»	363
	ДОДАТОК Д Акт випуску дослідно-промислової партії лакофарбового матеріалу	366

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

CAB – ацетобутират целюлози;

AC – стиролакрилат;

LIPSS – Лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури;

POTS – 1H,1H,2H,2H-Перфторооктилтриетоксисилан;

OCTEO – Октилтриетоксисилан ;

R972 – пірогенний кремнезем Aerosil R972 (Evonik);

APTES – γ -амінопропілтриетоксисилан;

TEOS – тетраетоксисилан;

mAl – алюміній марки 7500 з мікророзмірною структурою поверхні;

nAl – алюміній марки 7500 з нанорозмірною структурою поверхні;

fAl – алюміній марки 7500 з пласкою поверхнею;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

TEM – трансмісійна електронна мікроскопія;

ATR – неповне внутрішнє відбиття;

УФ – ультрафіолетове випромінювання;

CaCO₃-tSt – карбонат кальцію гідрофобізований стеариноювою кислотою;

MTES – метилтриетоксисилан;

PMHS – поліметилгідридсилоксан;

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Актуальність розробки високоефективних нових матеріалів підтверджується віднесенням цієї задачі до пріоритетних напрямків розвитку фундаментальної та прикладної науки і техніки в Україні. Особливе місце займають матеріали у тонкому шарі – покриття з нанорозмірною текстурою та надзвичайно розвиненою поверхнею, що відкриває можливості до використання характерних поверхневих ефектів і є джерелом майбутнього розвитку галузі високоефективних функціональних матеріалів. Характерною рисою наноструктурованих поверхонь являється можливість регулювання їх здатності до взаємодії з речовинами в широкому діапазоні енергій – від практично повної інертності олеофобних покриттів до підвищеної вибіркової активності у фотокаталізуючих матеріалів.

Одним з перспективних напрямків розвитку наноструктурованих поверхонь є покриття з ефектом відштовхування рідин, зокрема води та її розчинів. Найбільш ефективна його реалізація при використанні ієрархічних структур, в яких на поверхні мікротекстури знаходиться нанотекстура зі зниженою поверхневою енергією за рахунок прищеплення неполярних агентів. Це дозволяє реалізувати додаткові практичні ефекти таких поверхонь: антикорозійний, самоочищення, антижеледний, знижений коефіцієнт гідродинамічного тертя, підвищеної стійкості до забруднень, тощо.

Втім, розробка дійсно функціональних рішень і технологій відміченого напрямку стримується рядом факторів, серед яких низька масштабованість таких поверхонь, висока вартість та мала швидкість одержання текстур, необхідність багатостадійної обробки для досягнення кінцевого результату. Відкрите і питання стійкості при експлуатації в агресивних середовищах, зокрема під дією сонячного ультрафіолетового випромінювання, абразивного зносу та статичного контакту з водою і її розчинами.

Таким чином, розробка наукових засад отримання супергідрофобних поверхонь з регульованою структурою та фізико-хімічними властивостями є актуальним науково-технічним завданням, вирішення якого дозволить розробити вітчизняні хімічні технології їх одержання, запропонувати технологічні засади ефективного використання та підвисити стійкість вказаних матеріалів в процесі експлуатації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР: Розробка методів визначення енергії текстурованих поверхонь (№ держреєстрації 0121U112384) та Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі (№ держреєстрації 0122U002645).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розвиток наукових основ одержання текстурованих органо-мінеральних поверхонь зі сталим водовідштовхуванням адитивним та екстрактивним методами.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні завдання:

1. Провести критичний аналіз існуючих технологій одержання поверхонь з підвищеною водовідштовхувальною здатністю, зокрема супергідрофобних, визначити основні лімітуючі фактори їх практичного використання;
2. Здійснити обґрунтований вибір адитивної і екстрактивної технологій формування текстур поверхні, відповідних матеріалів та методик, а також провести удосконалення методів дослідження текстурованих поверхонь, їх стабільності в умовах деструктивних факторів;
3. Встановити фізико-хімічні закономірності одержання та модифікації поверхні дисперсних частинок, використовуваних в якості нано- і мікророзмірних елементів адитивних текстур;
4. Дослідити закономірності формування водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі високодисперсних оксидних, силікатних і карбонатних мікро- та наночастинок і полімерної матриці;

5. Оцінити вплив особливостей структури поверхонь, сформованих екстрактивним методом лазерної абляції та типу модифікатору на їх водовідштовхувальні властивості;
6. Встановити закономірності забезпечення стабільності водовідштовхуючих властивостей текстурованих поверхонь з двошаровою мікронаноструктурою під дією факторів оточуючого середовища;

Об'єкт дослідження – формування мікро- та нано-текстурованих поверхонь з високими водовідштовхуючими властивостями адитивним та екстрактивним методами;

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування водовідштовхувальних поверхонь з ієрархічною мікро- та наноструктурою, їх текстурні та енергетичні характеристики, стійкість гідрофобного ефекту в умовах дії деструктивних факторів та технологічні параметри одержання цих поверхонь.

Методи дослідження.

Структурні особливості текстурованих поверхонь та наночастинок вивчалися методами електронної скануючої (РЭМ 106И, Selmi та MIRA3 LMU, Tescan) та просвічуючої (ПЭМ 100-01, Selmi) мікроскопії, характеристики змочування – методом сидячої краплі з використанням оптичного мікроскопу з гоніометричною приставкою та фіксацією зображення (Konus Academy + Delta Optical HDCE 5), взаємодію органічних модифікаторів і плівкоутворювачів з мінеральними поверхнями – інфрачервоною спектроскопією (Nicolet 4700, Specord IR-75), рентгенофлуорисцентним аналізом (EXPERT 3L, INAM). Дослідження стійкості одержаних поверхонь до дії агресивних факторів зовнішнього середовища – методами прискореного старіння в УФ камері, під дією абразивного зносу, в статичній і динамічній дії води з наступною оцінкою енергетичного стану поверхні з методами на базі модифікованих підходів Зісмана та Оуенса-Вендта.

Композиції для створення адитивних покриттів одержані по технології лакофарбових матеріалів, що включає суміщення компонентів в лабораторному

кульовому млині та нанесення пневматичним напиленням. Екстрактивні текстури мікро- і нанорівня були одержані за рахунок використання фемтосекундного лазера марки “Carbide” laser (Light Conversion) з потужністю 6 Вт, довжиною хвилі 1030 нм.

Математичну обробку одержаних даних проводили за допомогою програмних пакетів Microsoft Office 2016, Origin 8,0, Spectragryph 2,0, ScopePhoto (ScopeTek).

Наукова новизна одержаних результатів: в ході виконання роботи одержано:

1. Вперше розроблено і науково обґрунтовано засади створення стійких супергідрофобних поверхонь з кутом змочування водою вище 160° ієрархічної дворівневої мікро- та наноструктури адитивним та екстрактивним методами;
2. Вперше описано та інтерпретовано нетипові S-подібні криві Зісмана та Оуенса-Вендта при переході між станами змочування Венцеля та Касі у ієрархічних мікро- та нанотекстур, сформульовано критерії стійкості відштовхування рідин такими поверхнями, які визначаються як власним енергетичним станом матеріалу поверхні (σ_L^P), так і її геометричними особливостями (σ_{TS}^D/σ_S^D);
3. Набула удосконалення існуюча золь-гель технологія Стобера синтезу частинок діоксиду кремнію шляхом варіювання термодинамічних параметрів Хансена (δ_D , δ_P , δ_H) реакційного середовища з одержанням частинок регульованих розмірів в діапазоні від 40 до 2000 нм;
4. Сформульовані критерії досягнення стану змочування Касі на адитивних текстурах типу полімерна матриця – високодисперсні мінеральні наповнювачі, що дозволяє досягти значень кута змочування вище 140° : концентраційний, за енергією поверхні текстуроутворюючих частинок, за кристалічністю матриці;

5. Вперше описано використання техногенних відходів – червоного шламу та фільтр-перліту як сировини для формування водовідштовхувальних адитивних поверхонь;
6. Вперше експериментально обґрунтовано використання силікатних наповнювачів з лускунчастими частинками для адитивних супергідрофобних покриттів, які зберігають водовідштовхуючу здатність на рівні кута змочування вище 140° в ході абразивного зношування;
7. Вперше показано можливість одержання адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення на основі механічного видалення поверхневого шару покриття товщиною 20-30 мкм в умовах експлуатації;
8. Вперше експериментально доведено що стійкість водовідштовхувальних властивостей адитивних покриттів з мікроорзмірними елементами структури в умовах статичної та динамічної дії води в 4 рази вище ніж у покриттів наповнених нанорозмірними частинками;
9. Дістало подальший розвиток уявлення про ефективність модифікації текстурованих фемтосекундним лазером металевих поверхонь з періодичною нано-структурою (LIPSS) функціональними кремнійорганічними сполуками для одержання супергідрофобних поверхонь з кутом змочування вище 160° , кута скочування – нижче 5° ;
10. Вперше показано що використання екстрактивних структур, в яких поєднано мікротекстуру та LIPSS дозволяє на $10-15^\circ$ підвищити значення статичного кута змочування водою у порівнянні з поєднанням екстрактивна мікроструктура-адитивне покриття;
11. Вперше показано, що гідрофобність тонких шарів кремнійорганічних та фторованих модифікаторів на поверхнях SiO_2 , CaCO_3 та Al_2O_3 вища на 18 мДж/м^2 а також в 3,5-4,0 рази більш стійка ніж при використанні карболанцієгових полімерів та карбонових кислот в умовах фотодеструкції при уф-опроміненні.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано способи одержання поверхонь з стійкими водовідштовхуючими властивостями екстрактивним методом на неанодованому алюмінії, сталі та анодованому алюмінії, а також адитивним методом для широкої лінійки субстратів. Розроблено уніфіковану схему отримання супергідрофобних поверхонь, в тому числі при використанні модифікованих промислових відходів, яка дозволяє сформувати на поверхні розвинену гідрофобну ієрархічну текстури, стабільної в умовах світлового та механічного старіння. Розроблено технологічні схеми одержання та нанесення органо-мінеральних супергідрофобних тонкошарових покриттів а також створення водовідштовхуючих LIPSS-текстур на поверхнях металів шляхом лазерної абляції з наступною гідрофобізацією поліфункціональними покриттями на основі кремнійорганічних сполук.

Сформульовані під час виконання роботи наукові положення, прогностичні моделі та експериментальні підходи використано в якості елементів курсу «Експлуатаційна надійність конструкційних матеріалів» при підготовці здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (Додаток В). Технічна новизна розробок захищена патентом України на корисну модель № 154355 «Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття» (Додаток Г), розроблено проект Технічних Умов на виробництво адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення, які були апробовані на виробництвах підприємства ТОВ «Альфа-Пласт» (Додатки Б та Д) .

Результати виконання роботи можуть бути корисними для науковців, що працюють в галузі фізико-хімії поверхні, інженерів-технологів з обробки, підготовки поверхні та лакофарбових покриттів, викладачів, а також студентів і аспірантів вищій навчальних закладів, що здійснюють підготовку фахівців в галузі технології тугоплавких неметалевих матеріалів, наноматеріалів, нанотекстурованих поверхонь, полімерних композитів, підготовки і обробки

поверхні, створення функціональних покриттів, органічного матеріалознавства тощо.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів хіміко-технологічного факультету Київського Політехнічного Інституту ім. Ігоря Сікорського. Вона включає в себе як результати самостійних теоретичних та експериментальних досліджень, так і таких, які були одержані у співавторстві – за участю д.т.н., проф Свідерського Валентина Анатолійовича а також аспірантів (Сіволапов П.В. та Баклан Д.В.) та магістрів (Цзя Цзилун, Цзо Юн), науковим керівником або консультантом яких був здобувач. Дисертаційна робота базується на результатах досліджень, що були опубліковані.

Особистий внесок здобувача полягає у постановці проблеми, формулюванні стратегії її вирішення, мети та відповідних завдань дисертаційної роботи, проведенні досліджень сучасної наукової літератури за даною проблематикою, плануванні і проведенні експериментальних досліджень, аналізі їх результатів, формулюванні математичних моделей, обробці та узагальненні експериментальних даних, їх інтерпретації, підготовці матеріалів до публікації. Усі наукові узагальнення, положення, результати, висновки та рекомендації, викладені у дисертації, виконані автором особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові положення дисертації було представлено та апробовано на конференціях: Міжнародна науково-технічна web-конференція «Композиційні матеріали». (Київ, НТУУ "КПІ", 2014, 2016, 2018, 2023), Хімічні Каразінські читання (м. Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2015), Міжнародна науково-практична конференція Системи розробки та постановки продукції на виробництво; (СумДУ, м. Суми, 2016), Міжнародній конференції нанотехнологій та наноматеріалів NANO (м. Львів 2015-2022), EastWest Chemistry Conference (EWCC) (Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021), OPAL (м. Тенерифе, Іспанія 2022, 2023), АМРТ (м. Київ. 2022), CLEO/Europe-EQEC (м. Мюнхен, 2023).

Публікації. За темою дисертації опубліковано **41** наукову працю, у тому числі, - **15** статей у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України (в т.ч. **4** включених до категорії “А”), **8** статей у наукових іноземних періодичних виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection); **10** статей у виданнях, віднесених до другого — третього квантилів (Q2—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; **2** статті у виданнях, які не відносяться до фахових, **1** патент України на корисну модель; **15** тез та доповідей на наукових конференціях.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел зі 302 найменувань. Дисертаційна наукова робота містить **105** рисунків, **37** таблиць та **42** формули. Загальний обсяг дисертації становить **367** сторінок, з них **277** основного тексту.

РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ, ПРАКТИЧНІ ЗАСАДИ ТА ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ПОВЕРХОНЬ ЗІ СТАЛОЮ СУПЕРГІДРОФОБНІСТЮ

1.1. Теоретичні передумови створення стійких супергідрофобних поверхонь

Стійкість сучасних конструкційних силікатних і спеціальних композиційних матеріалів до дії різних рідин, а особливо до тривалого контакту з водою та її розчинами, є важливим показником, що визначає довговічність виробів із них [1]. Під водостійкістю матеріалів зазвичай розуміють їхню хімічну інертність щодо води, а також відсутність складових, що екстрагуються водою. Важливою передумовою, що формує цю властивість, є фізико-хімічна спорідненість поверхні полімеру або композиції на його основі до змочувальної рідини. Вона може бути охарактеризована шляхом порівняння питомої поверхневої енергії матеріалу і поверхневого натягу рідин за допомогою низки теоретичних і експериментальних підходів, наприклад: Оуенса-Вендта, Фоукса або Ван Осса [2]. Груба оцінка проводиться з використанням значень кута змочування матеріалу рідиною з різною полярністю [3].

Найбільш стійкими до дії рідкої води є полімерні матеріали найменш споріднені з нею, такі, наприклад, як поліолефіни, фторовані поліолефіни, органосилоксани, які характеризуються найвищими значеннями крайових кутів змочування водою, отриманими для полімерів. [4]. Ці матеріали, відповідно, мають найнижчу питому поверхневу енергію.

Однак, як показала низка досліджень природних об'єктів (наприклад, листя лотоса, пір'я качки звичайної, лапок водомірок), полімерні матеріали дуже поступаються їм за водовідштовхувальними властивостями. Крайовий кут змочування водою поверхні політетрафторетилену, для порівняння, становить близько 108° , а листя лотоса - понад 150° [5]. Останнє досягається аж ніяк не

наявністю ще більш неполярних матеріалів у складі природних об'єктів, а за рахунок особливості їхньої поверхневої структури.

Одним з яскравих прикладів перенесення принципів біоміметики в технологію матеріалів є поверхні з керованою змочуваністю, зокрема, з підвищеною водовідштовхувальною здатністю. Носіями цієї природної властивості є листя лотоса, качине пір'я, крила метеликів та пелюстки троянд. Водовідштовхувальна здатність є життєво важливою для дрібних організмів, вплив поверхневого натягу на які може бути серйозним іммобілізуючим фактором. Підвищена водовідштовхувальна здатність цих природних поверхонь зумовлена розвиненим рельєфом, а також низькою внутрішньою полярністю поверхні, що спричиняє зниження поверхневої енергії. Текстура на поверхні природних об'єктів зумовлена різноманітними мікроскопічними виступами, такими як пучки на крилах комара або вирости у випадку листя лотоса чи пелюсток жоржини, які зазвичай містять дрібномасштабний рівень шорсткості, утворений кристалами воскоподібних субстанцій. Крім формування бі-ієрархічної структури рельєфу, яка вважається найбільш ефективною з точки зору прояву водовідштовхувальних властивостей, вона також забезпечує знижену власну поверхневу енергію, оскільки ці воски є відносно неполярними вуглеводневими речовинами.

Механізми досягнення настільки високих показників водовідштовхування, які використовує природа, поза всякими сумнівами, породили зростаючий інтерес у науковому співтоваристві. Це стає очевидним під час аналізу кількості публікацій у реєстрі [sciencedirect.com](https://www.sciencedirect.com), що містять у ключових словах слово "superhydrophobic" з 1996 до 2022 року їх опубліковано більше 3000.

Спостерігається експоненціальне зростання кількості публікацій у часі. У наступні кілька років очікується ще більш значне збільшення інтересу до цієї тематики.

Вивчення природних поверхонь, що мають супергідрофобні та самоочищувальні властивості розпочалося ще на початку 90-х років. До таких

природних поверхонь відносяться лотос, рис, колоказія ескулента, пелюстки троянди, тощо. Було встановлено, що причиною підвищеного водовідштовхування, зокрема досягнення супергідрофобного стану змочування, що проявляється у високих значеннях статичного кута змочування – вище 150, низьких гістерезису змочування та кута скочування – до 10 є мікро/нано ієрархічні структури на цих породних поверхнях .

Ефектом лотоса називають очищення листя лотоса краплями дощової води. При потраплянні крапель води на поверхню, вони набувають сферичної форми, та за браком адгезії, що зумовлюється відсутністю достатнього змочування, скочуються з поверхні, захоплюючи з собою частинки бруду, залишаючи чисту поверхню. Низька змочуваність забезпечується наявністю на поверхні цих листів біогенних виступів висотою 3-10 мкм які вкриті нанокристаллами воску розміром 70-100 нм.

У 1963 році компанія DuPont представила свій продукт на основі фторвмісних функціональних модифікаторів для обробки тканин, який отримав назву Zepel. Після обробки тканина набувала супергідрофобний рівень водовідштовхування, що було зумовлено поєднанням низької поверхневої енергії за рахунок екранування полярних поверхневих груп тканини молекулами модифікатора та текстури тонких волокон. В подальшому такі модифікатори продовжували привертати увагу дослідників та промисловців. Найбільш крупними виробниками гідрофобізаторів наразі є групи компаній Dow (Німеччина), Gelest (Японія), Evonik (Франція), тощо.

Питанню синтезу та використання кремнійорганічних гідрофобізаторів були присвячені роботи українських вчених, зокрема проф. Пащенко О.О., до авторства якого належать монографії з кремнійорганічних захисних покриттів, гідрофобізації, обробки гідрофобізаторами дисперсних матеріалів, зокрема гідрофобного спученого перліту, тощо.

Вперше механізм ефекту лотоса був досліджений і описаний Бартлоттом і Нейнхайсом у 1997 році [6]. Під час цього дослідження було виявлено, що властивість самоочищення обумовлена наявністю ієрархічної шорсткої структури поверхні листя рослини. З того часу цей тип самоочищення листків рослин і отримав назву «ефект лотоса».

За останні два десятиліття дослідницький інтерес до супергідрофобності та самоочищення поверхонь значно зріс. Були проведені численні дослідження, пов'язані з імітацією природних рослин і тварин. Проведена велика робота по вивченню структури і особливостей змочування природних поверхонь з підвищеною гідрофобністю. Великих зусиль докладено до розробки штучних аналогів природних поверхонь з надзвичайно низьким змочуванням водою і менш полярними рідинами. Такі супергідрофобні поверхні мають багато перспективних застосувань, таких як поверхні здатні до самоочищення, збору рідкої води з водяної пари, антикорозійні системи, антижеледні покриття, системи для розділення водних емульсій олії, антиобрастаючі покриття, тощо.

Під час розвитку галузі було розроблено низку підходів до опису та прогнозування ступеня гідрофобності матеріалів з різною структурою поверхні, а також до практичного виготовлення таких поверхонь. Наявна інформація з цієї теми дуже обширна і потребує узагальнення.

1.2. Характеристики змочування

1.2.1. Кут змочування рівних поверхонь

Для характеристики ступеня фізичної взаємодії рідини з твердою поверхнею використовують значення крайового кута змочування. Останній залежить від сил поверхневого натягу кожної з фаз "рідина - тверде тіло - газ", які діють на лінії контакту і, компенсуючи одна одну, приводять до рівноважного стану. Виходячи з цих теоретичних положень, Юнгом [7] було виведено залежність (1) рівноважного крайового кута ($\cos\theta$) від сил поверхневого натягу:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тв} - \sigma_{ж}}{\sigma_{тв-ж}}, \quad (1)$$

де $\sigma_{тв}$ – поверхневий натяг на межі тверда поверхня/газ; $\sigma_{тв-ж}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз тверда поверхня/рідина; $\sigma_{ж}$ – поверхневий натяг на межі рідина/газ.

Це широко відоме рівняння може бути схематично зображене у вигляді проекції краплі рідини, що перебуває в контакті з твердою поверхнею в атмосфері газу.

Таким чином, форма проекції краплі, а точніше кут між дотичною до поверхні краплі та лінією субстрату, є параметром, значення якого визначає ступінь взаємодії в системі тверда поверхня/рідина. Наприклад, залежно від значень кута змочування поверхонь водою, їх поділяють на гідрофільні ($\theta < 90^\circ$) і гідрофобні ($\theta > 90^\circ$).

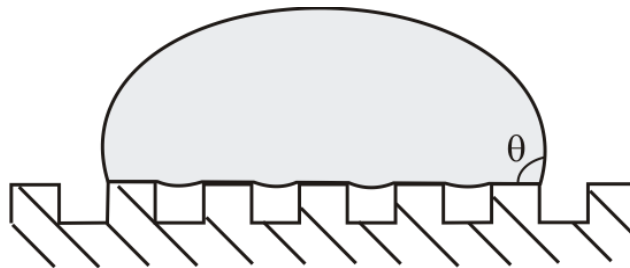
Незважаючи на свою простоту, рівняння Юнга є досить точним. У роботі [8] всі чотири компоненти рівняння (1) були отримані незалежними методами. Показано, що воно є статистично достовірним.

На даний момент отримано теоретично максимально можливий кут змочування для плоскої поверхні, виходячи з положень теорії Дюпре і Джиріфалко-Гуда [9]. Для матеріалу з найнижчою відомою поверхневою енергією (6,7 мДж/м² для поверхні перфторекозану: правильно орієнтованих щільно упакованих шарів, поверхня яких складається тільки з -CF₃ гексагональної модифікації [10]) був отриманий кут 120°. Такі результати свідчать на користь неможливості досягнення великих значень крайового кута виключно за рахунок використання низькоенергетичних поверхонь. До тих самих висновків приводять результати досліджень листка лотоса, що є найпопулярнішим прикладом природної супергідрофобної поверхні, адже сам віск на його поверхні є порівняно гідрофільним (на плоскій поверхні воску крайовий кут змочування дорівнює 109°

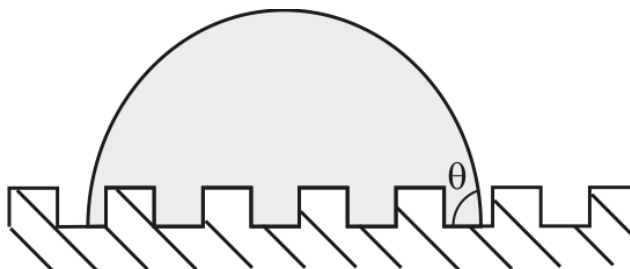
та гістерезис 71° [11]), незважаючи на значення крайового кута змочування самого листка близько 150° .

1.2. 2. Кут змочування поверхонь з шорсткістю

Шорсткість поверхні значно змінює її змочуваність рідинами за рахунок капілярної структури субстрату. При цьому можливі два принципово різних механізми змочування: без повітря, що міститься в мікронерівностях, і з урахуванням цього фактору (рис. 1, а, б). Ці два різні механізми описуються рівняннями Венцеля [12, 13] і Кассі-Бакстера [14] відповідно. Реалізація того чи іншого механізму змочування залежить від низки чинників: поверхневого натягу рідини, що змочує, енергії поверхні матеріалу, що утворює підкладку, температури змочування, швидкості потрапляння рідини на поверхню субстрату, часу змочування тощо.



а



б

Рисунок 1 – Моделі змочування текстурованих поверхонь: а – модель Касі-Бакстера; б – модель Венцеля.

Модель Касі-Бакстера описує випадок змочування за участю вловленого нерівностями поверхні повітря, отже, крапля рідини контактує лише з малою частиною поверхні твердого тіла і виражається таким рівнянням (2):

$$\cos\theta^* = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2, \quad (2)$$

де θ^* - кут змочування структурованої поверхні рідиною, град; θ_1 - кут змочування аналогічної плоскої поверхні рідиною, град; θ_2 - кут змочування рідиною газоподібної фази, град; f_1 і f_2 - частки площі взаємодії тверде тіло - рідина і газ - рідина відповідно, сума часток дорівнює одиниці.

Враховуючи, що кут змочування газоподібної фази рідиною становить 180 градусів і, виражаючи частку площі контакту з газом через частку площі контакту рідини з твердою підкладкою, отримуємо остаточне рівняння моделі (3):

$$\cos\theta^* = -1 + f_1(1 + \cos\theta_1) \quad (3)$$

Модель Венцеля являє собою опис випадку змочування структурованої поверхні рідиною без урахування прошарку повітря, вловленого мікронерівностями структури (4). По суті, вона є окремим випадком моделі Касі-Бакстера:

$$\cos\theta^* = \cos\theta \frac{S_{ucm}}{S_{np}}, \quad (4)$$

де θ^* – кут змочування шорсткої поверхні рідиною, град.; θ – кут змочування аналогічної плоскої поверхні рідиною, град.; r – фактор шорсткості поверхні:

$r = \frac{S_{ucm}}{S_{np}}$ при тому, що $S_{ист}$ – істина площа поверхні структури; $S_{пр}$ – площа проекції структури.

Об'єднавши рівняння Венцеля (4) і Кассі-Бакстера (2), можна отримати математичний опис перехідного режиму змочування (5) між метастабільними станами, що враховуватиме одночасно і фактор шорсткості, і частку взаємодії рідина - тверде тіло [15, 16]:

$$\cos\theta^* = f_1 \cdot r \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2. \quad (5)$$

Зміна топографії нерівностей поверхні призводить до значних змін значення крайового кута змочування. Попадання повітря не дає змоги рідині проникати в пори, і такий стан є енергетично вигіднішим. Однак, під дією сил тяжіння, тиску Лапласа (капілярний тиск), крапля частково може проникати вглиб текстури поверхні. Тобто, на відміну від граничного стану Кассі - Бакстера, перехідний режим може призвести до більш високих значень гістерезису [17-19], якщо крапля "чіплятиметься" за поверхню, оскільки в такому разі рідина може частково контактувати зі стінками мікронерівностей, не торкаючись нижнього шару поверхні.

Так, проектування відповідної структури може призводити до цікавих результатів, наприклад, орієнтована шорсткість [20] (паралельні волокна/смуги на поверхні) зумовлює здатність крапель рідини зісковзувати вздовж волокон і, навпаки, залишатися на поверхні, якщо рух спрямований перпендикулярно до волокон. У таких випадках спостерігається велика різниця між крайовими кутами залежно від орієнтації краплі [15].

Рівняння (5) добре підходить для опису взаємодії рідина - тверде тіло для природних супергідрофобних поверхонь [21, 22]. Однак наведені вище моделі не завжди можуть описати явище супергідрофобності. У дослідженнях [23-25] неодноразово зазначалося, що обидва рівняння Венцеля і Касі-Бакстера прийнятні тільки в разі, якщо розмір краплі значно перевищує розміри елементів текстури. Досі немає однозначної відповіді на питання, яким чином досягається стабільний стан змочування. І, незважаючи на успіхи в оцінці перехідного стану, умови переходу не визначені.

Таким чином, зазначені теорії змочування є корисними, але не достатніми для опису процесу змочування реальних поверхонь. Тим паче, у випробуваннях перехідних станів використовуються ідеалізовані системи, що являють собою строго текстуровані поверхні. Це не відповідає як природним поверхням, так і можливим штучним покриттям, отриманим з використанням наповнювачів, пороутворювачів [26, 27], золь-гель технології та іншими методами.

1.2. 3. Гістерезис кута змочування

Як показано в дослідженні [28], відомо що високе значення кута змочування саме по собі не є гарантією хороших водовідштовхувальних властивостей. Існує низка поверхонь, супергідрофобність яких метастабільна в часі, а також таких, з яких, за високих значень кута змочування водою, рідина не скочується. Для опису водовідштовхувальних властивостей часто використовують значення гістерезису кута змочування H (6), який являє собою різницю значень кута натікання $\theta_{нат}$ та кута відтікання $\theta_{от}$ рідини на поверхні під нахилом [29] а також при змочуванні топографічних елементів шорсткої поверхні (рис. 2).

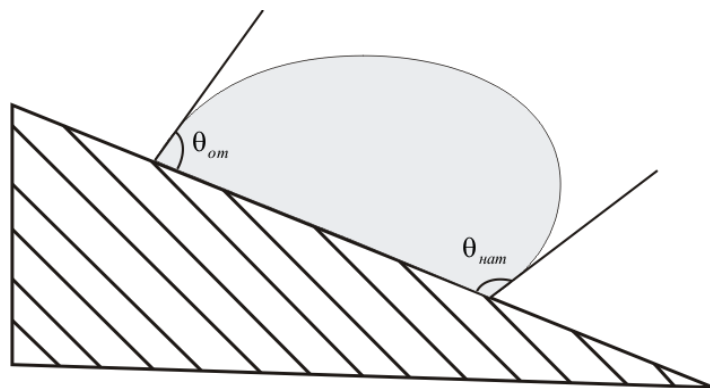


Рисунок 2 – Крайові кути натікання $\theta_{нат}$ та відтікання $\theta_{от}$

$$H = \theta_{нат} - \theta_{от} . \quad (6)$$

Мале значення гістерезису H забезпечує низькі значення кута скочування, тобто кута, на який має бути нахилена поверхня, щоб крапля могла мимовільно

скотитися з поверхні під дією сили тяжіння. За великої різниці максимального і мінімального кутів змочування крапля не може відірватися, навіть якщо статичний крайовий кут змочування показує значення, що відповідають супергідрофобному стану [30]. Згідно з багатьма дослідженнями [31-33], гістерезис крайового кута є важливішою характеристикою, ніж максимальний крайовий кут, який можна отримати на поверхні що розглядається.

Гістерезис крайового кута спостерігається і на плоских субстратах, у разі хімічної гетерогенності поверхні [34]. Різні ділянки поверхні можуть мати відмінну поверхневу енергію. У місці переходу від однієї такої ділянки до іншої, згідно з рівнянням Юнга, змінюватиметься енергетична складова твердої фази, відповідно змінюватиметься і кут змочування на межі розділу фаз, що створюватиме бар'єр для переміщення цієї межі, що й призводитиме до збільшення гістерезису.

Крім впливу топографії та хімічної неоднорідності поверхні, також гістерезис збільшується з підвищенням здатності молекулярних груп на поверхні переорієнтуватися і дифундувати в рідку фазу, з часом контакту двох фаз під час дії зовнішнього тиску і зі збільшенням швидкості змочування рідиною і відділення краплі від поверхні [35].

Гістерезис змочування, як уже було зазначено, виникає за наявності нерівностей на поверхні. Ще в перших роботах із вивчення гістерезису для супергідрофобних поверхонь Джонсон і Деттр описують зміну крайових кутів натікання й набрякання при зміні шорсткості [36]. Автори стверджують, що гістерезис змінюється нелінійно: спочатку зі збільшенням шорсткості гістерезис зростає аж до критичного значення крайового кута натікання і різко зменшується до значень менших, ніж на рівній поверхні. Такий стрибок свідчить про перехід зі стану Венцеля, коли крапля застряє в "порах" поверхні, у метастабільний стан Кассі. За подальшого збільшення показників шорсткості (для поверхонь із нерівностями великих розмірів) виступи на поверхні знову слугуватимуть "зачіпками" для краплі [32], і остання знову переходитиме в стан Венцеля.

Однак це не означає, що в стані гетерогенного змочування гістерезис дорівнює 0, а лише те, що для стану Кассі він у 10-20 разів менший, ніж для стану Венцеля [37]. Виходячи з цих спостережень, багато дослідників описують умови, необхідні для досягнення стану Кассі [38-41]. Так, використання комбінованого рівняння Кассі та Венцеля для визначення енергетичного бар'єру між цими станами дало змогу отримати позитивні результати для прогнозування текстури, що призводить до стабільного стану Кассі. Самі ж рівняння Кассі-Бакстера і Венцеля не дають змоги передбачити гістерезис, який, скоріше, описує характер "зачеплення і відчеплення" в процесі руху лінії контакту трьох фаз. Тому багато робіт було присвячено створенню моделей, які дали б змогу передбачити гістерезис змочування, виходячи з руху межі розділу трьох фаз [42-47].

1.2.4. Математичний опис топографії шорстких поверхонь

Існує безліч моделей, що описують, насамперед, вплив топографії поверхні на крайовий кут змочування, гістерезис, кут скошування тощо. Більшість досліджень проводяться на строго текстурованих поверхнях, отриманих літографією. І відповідно, найчастіше математичні моделі є вірними для конкретної геометричної структури поверхні.

Загалом, підходи до прогнозування супергідрофобності можна розділити на кілька видів. Виходячи з фактору, який вважається ключовим для забезпечення цього явища, математичні моделі описують:

- значення крайового кута змочування з використанням модифікованих рівнянь Касі-Бакстера і Венцеля;
- формування значень гістерезису крайового кута змочування;
- умови досягнення стійкого енергетичного стану Касі-Бакстера (шукають критичні параметри розмірів топографії, об'єму і форми краплі, локальні мінімуми енергії тощо).

Більшість досліджень які спрямовані на прогнозування кута змочування спрямовані на вивчення впливу форми, відстані між нерівностями, а також їхніх розмірів на значення рівноважного кута змочування. Ці параметри виражаються через фактори шорсткості в рівняннях Венцеля і Касі.

Описано статичний крайовий кут змочування як для плоскої поверхні, так і для шорстких поверхонь із різною періодично організованою структурою [41, 48]. Представлені моделі враховують вплив площі поверхні, можливості формування гетерогенного стану змочування (Касі) і вплив форми межі контакту [41]. Так для поверхні з періодично розташованими однаковими квадратними виступами фактор шорсткості r_f пропонується визначати відповідно до рівняння (7).

Подібні параметри виведено для поверхонь із виступами циліндричної, конічної, пірамідальної, напівсферичної форм. Автори доходять висновку, що найбільше значення крайового кута і низького гістерезису можливе за виступів поверхні, що мають форму півсфер із гексагональним пакуванням або пірамідальних виступів із круглою верхівкою.

$$r_f = 1 + 8\eta \cdot r \cdot h = 1 + \frac{2p^2 h}{r}, \quad (7)$$

де p – параметр упаковки виступів поверхні (для квадратних $p = 2r\sqrt{\eta}$, η – густина виступів на одиницю поверхні), r – довжина сторони квадрату, h – висота нерівності.

Подібна текстура зі сферичними нерівностями розглянута багатьма авторами [41, 48-52]. Фактори шорсткості f_s (8) і r_s (9) відповідають функціям глибини провисання h краплі рідини між сферичними виступами радіуса R (при умові що $h = R(\cos\theta + 1)$, $\cos\theta$ – косинус кута змочування хімічно ідентичної плоскої поверхні) [53]:

$$f_s = \frac{\left(\frac{2\hbar}{R} - \left(\frac{\hbar^2}{R} \right)^2 \right) \cdot \pi}{2\sqrt{3}}, \quad (8)$$

$$r_s = 1 + \frac{\left(\frac{\hbar}{R} \right)^2 \cdot \pi}{2\sqrt{3}}. \quad (9)$$

Ще одним прикладом нерівної топографії є фрактальна структура, що також вирізняється високими кутами змочування. Для таких поверхонь Шибічі та Онда [54] виводять модель крайового кута змочування (10).

Цей математичний вираз добре описує змочування як гідрофільних, так і супергідрофобних поверхонь [55–57].

$$\cos\theta_f = \left(\frac{L}{l} \right)^{D-2} \cos\theta, \quad (10)$$

де $\frac{L}{l}$ – відношення верхньої та нижньої меж довжин фрактальної структури, D ($2 \leq D < 3$) – параметр фрактального виміру

Використовуючи модель Шибічі та рівняння Касі-Бакстера, Кампос зі співробітниками [58] виводять значення крайового кута змочування для стохастичної нерівної поверхні (11):

$$\cos\theta_f = -1 + \frac{1}{D^* \left(\frac{\pi^2}{2\sqrt{3}(1 + \cos\theta)} \right)}, \quad (11)$$

де D^* - параметр фрактального виміру, обернено пропорційний параметру шорсткості Касі, і виражений для певної геометричної моделі (12); за умови сферичної форми виступів:

$$D^* = \left(\frac{R+D}{R} \right)^2, \quad (12)$$

де R - радіус сферичного виступу і D - відстань між двома найближчими виступами

Загалом природні поверхні, що мають стохастичну шорсткувату структуру, можна описати гауссовим розподілом і експоненціальною апроксимацією [41, 48, 59 - 63]. Бушан і Носовські пропонують модель для випадкової шорсткої структури на основі змодельованої поверхні Гауса [41]. У такому разі топографія описується тільки двома параметрами: стандартним відхиленням від висоти нерівностей σ (вертикальна характеристика) і кореляційною довжиною β (просторовий параметр/горизонтальна характеристика).

Тоді фактор шорсткості виражається такою функцією (13):

$$r_f = \sqrt{1 + 2 \left(\frac{\sigma}{l} \right)^2 \cdot \frac{1 - e^{-\left(\frac{l}{\beta^*} \right)^2}}{\pi}}, \quad (13)$$

де l – інтервал вимірювання.

Однак, досягнення високих значень крайового кута в комбінації з низьким гістерезисом для поверхонь із гауссовим розподілом елементів структури за розмірами видається складним.

Аналогічним чином, порівняно отримані значення шорсткості з аналізу мікрофотографій поверхні з шорсткістю, отриманою для змодельованої гауссової поверхні [59-63]. Шорсткість для реальних моделей відповідає середнім значенням для гауссового розподілу, що дає змогу використовувати такий статистичний підхід як для оцінки характеристик реальних природних поверхонь, так і для моделювання штучних поверхонь зі стохастичною структурою.

Нерівні поверхні характеризуються наявністю гістерезису кута змочування, що залежить, своєю чергою, від шорсткості. Отже, значення гістерезису можуть цілеспрямовано змінюватися під час регулювання текстури поверхні.

Встановлено залежності гістерезису від термодинамічних умов змочування [30, 64]. Наприклад, Віман зі співробітниками [64] пропонує таку формулу гістерезису (14) на основі простої термодинамічної моделі.

Подібний підхід використовує Патанкар [30] і теоретично виводить формулу, яка описує гістерезис з урахуванням енергій дисипації на одиницю площі, що виділяється під час переміщення трифазної лінії контакту.

$$H = \sqrt{\left(\frac{8U}{\sigma \cdot R_0}\right)} \times \frac{(1 - \cos\theta^*)^{\frac{1}{2}} \cdot (2 + \cos\theta^*)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{1}{3}}(1 + \cos\theta^*)^{\frac{1}{4}}}, \quad (14)$$

де θ^* – рівноважний крайовий кут, $R_0 = \sqrt[3]{\left(\frac{3V}{4\pi}\right)}$ – початковий радіус сферичної краплі після того, як її розмістили на субстраті (тут - об'єм такої краплі), U – потенційний енергетичний бар'єр переміщення трифазної лінії контакту, – поверхневий натяг змочувальної рідини.

Проблема використання таких моделей для прогнозування гістерезису полягає в необхідності додаткового розрахунку енергій. Більшість робіт, присвячених термодинамічному шляху розв'язання проблеми змочування, працюють на рівні теорії і залишаються радше феноменологічними.

Крім термодинамічного підходу, були проведені дослідження впливу на гістерезис шорсткості, хімічної гетерогенності, сил адсорбції, взаємодифузії, переорієнтації молекул на поверхні, форми краплі, що контактує, [65], адгезії [66, 67] та інших чинників [68]. Останнім часом багато авторів розглядають гістерезис щодо трифазної межі [15, 30, 48, 69]. Припускають, що гістерезис пропорційний до

частки контакту між рідиною і твердим тілом (15) і, одночасно, враховують фактор мікророзмірної шорсткості H_r , що пропорційний до щільності трифазної лінії контакту [48].

$$H^* = \frac{\pi}{4} S_f^2 H + H_r, \quad (15)$$

де H - гістерезис змочування на плоских поверхнях ідентичного хімічного складу; $\frac{\pi}{4} S_f^2$ - відповідає площі взаємодії рідкої та твердої фаз (S_f^2 визначається як квадрат відношення радіуса височин на текстурованій поверхні до відстані між ними).

Для точного моделювання крайових кутів натікання і відтікання, МакКінлі зі співробітниками [15] вводять новий параметр текстури поверхні ϕ_d , d - позначає "диференціально малу" область твердої та газової фаз під час переміщення або відхилення (натікання і відтікання краплі) лінії контакту трьох фаз. Ґрунтуючись на рівнянні (2), дослідники розраховують максимальний крайовий кут натікання θ_{nam} (16) і мінімальний кут відтікання θ_{om} (17):

$$\cos\theta_{nam} = rf_{nam} \cos\theta_1 + (1 - f_{nam}) \cos\theta_2, \quad (16)$$

$$\cos\theta_{om} = rf_{om} \cos\theta_1 + (1 - f_{om}) \cos\theta_2, \quad (17)$$

де f_{nam} та f_{om} - відповідно мінімальний і максимальний фактор шорсткості для трифазної межі, ширина якої не може перевищувати відстані між двома найближчими височинами на поверхні; θ_1 и θ_2 - кути змочування твердої та газоподібної фаз рідиною відповідно.

Модифікуючи рівняння Касі-Бакстера МакКінлі зі співробітниками [15] вивів рівняння (18) для розрахунку кута скочування краплі:

$$\sin \omega = \frac{2 \cdot \sigma \cdot D((r \cdot f_{om} - r \cdot f_{nam}) \cdot \cos \theta_1 + (r \cdot f_{om} - r \cdot f_{nam}) \cdot \cos \theta_2)}{\pi \cdot \rho \cdot g \cdot V}, \quad (18)$$

де ρ – густина рідини, що змочує, V – об’єм краплі, D – діаметр лінії контакту трьох фаз, який може бути розрахований з рівняння (19).

$$D \approx 2 \cos(\theta^* - \pi/2) \cdot \left(\frac{3V}{\pi(2 - 3\cos\theta^* + \cos^3\theta^*)} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (19)$$

Вищенаведені моделі спираються на використання параметрів взаємодії рідкої та твердої фаз, які, своєю чергою, можуть бути охарактеризовані певними геометричними межами. Таким чином, можна зробити висновок про те, що вирішальну роль у визначенні характеристик змочування відіграє спосіб визначення факторів шорсткості поверхні.

1.2.5. Умови стабільності супергідрофобного стану

Як було зазначено вище, низьке значення гістерезису не завжди може забезпечити ефект супергідрофобності. Для цього ще однією необхідною умовою є стійкість гетерогенного стану змочування, який описується моделлю Кассі - Бакстера.

Ще в 1964 р. Джонсон і Деттр у своїй роботі показали, що стани Венцеля і Кассі є метастабільними і можливий перехід між ними [47]. Насамперед слід зазначити співвідношення розмірів виступів поверхні з розміром крапель, які взаємодіють із субстратом [37, 40, 70].

При знаходженні досить великої краплі на вершинах нерівностей спостерігається гетерогенний стан незмачування Кассі (рис. 3 а), однак для тих самих структурованих поверхонь, коли крапля має розмір менший за нерівності на поверхні та відстань між ними, то рідка фаза конденсується на нижньому шарі поверхні, що призводить до повного змочування (рис. 3 б).

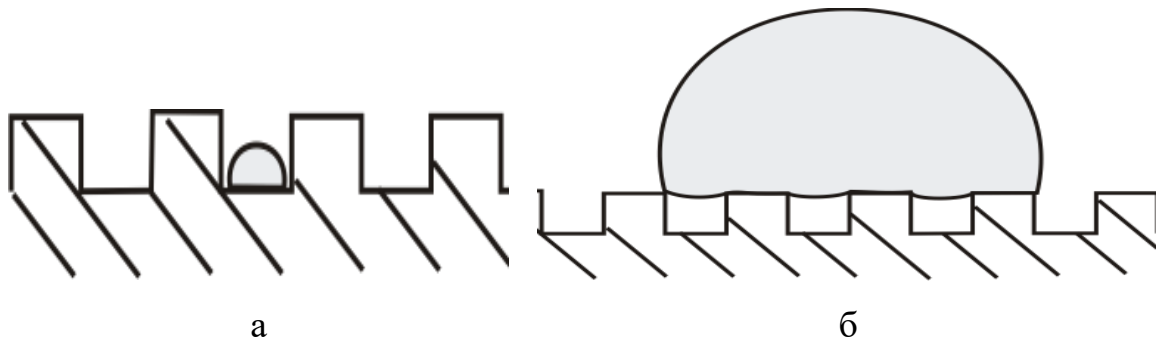


Рисунок 3 – Краплі різних розмірів на текстурованій поверхні: а - діаметр краплі менший за розміри виступів поверхні; б - діаметр краплі більший за виступи.

Так, Екстранд у своїй роботі [45] досліджує перехід стану Касі в Бакстера залежно від об'єму краплі. Автор робить висновок, що збільшення сили тяжіння призводить до зміни тиску Лапласа під краплею і повного змочування поверхні. Оцінка стабільності стану Кассі, крайового кута змочування, гістерезису з урахуванням капілярного тиску проводиться багатьма авторами [37, 71-73]. Згідно з цими дослідженнями, існує максимальний статичний тиск, який може діяти на краплю в стані Кассі та перевищення якого призведе до переходу в стан Венцеля.

У загальному випадку рівняння Лапласа (20) може бути представлено у формі [74]:

$$\Delta p = \frac{C \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{R}, \quad (20)$$

де C - константа, що залежить від типу текстури поверхні (у разі циліндричних виступів $C=2$), R - радіус виступів поверхні, P - поверхневий натяг змочувальної рідини.

Показано [75], що перехід зі стану Касі-Бакстера до стану Венцеля здійснюватиметься в тому разі, коли максимальна глибина провисання δ краплини радіусу R , описувана рівнянням Лапласа (рис. 4), буде більшою за висоту нерівностей поверхні H , що можна виразити нерівністю (21). Максимальне провисання краплі спостерігається в середині між двома сусідніми виступами. H - висота циліндричних виступів, D - діаметр, $P\sqrt{2}$ - відстань між ними, δ - максимальна глибина провисання краплі.

$$\delta = \frac{(P\sqrt{2} - D)^2}{R} \geq H. \quad (21)$$

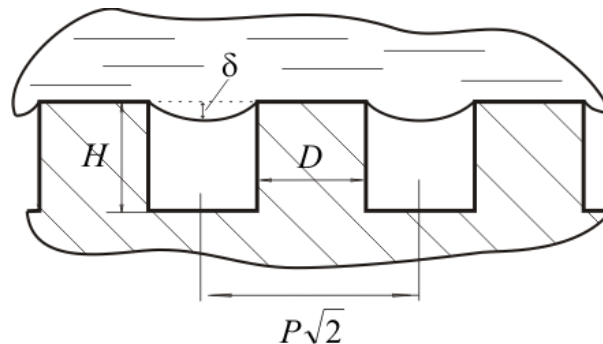


Рисунок 4 – Положення краплі на структурованій поверхні з циліндричними виступами.

Ще одним поширеним підходом до прогнозування стабільності гетерогенного стану змочування є оцінка енергетичного бар'єру між двома граничними станами Касі та Венцеля. Термодинамічний підхід дозволив зробити висновки, що обидва

стани є енергетично вигідними та відповідають двом локальним мінімумам енергії. Однак глобальний мінімум енергії, що відповідає одному зі станів, не обов'язково відповідатиме реальному режиму змочування. Перехід між ними буде можливий лише в разі подолання енергетичного бар'єру [23, 76].

Таким чином, встановлення одного з режимів змочування залежатиме від того, яким чином краплю нанесено на поверхню: навіть у разі енергетичного мінімуму в стані Кассі, перехід до Венцеля здійснюватиметься, якщо "кратати" краплю з певної висоти [77], пересувати її поверхнею [78] або використовувати водні розчини високої густини [79].

До дестабілізації стану Кассі призводить дія капілярних хвиль, конденсація та накопичення нанорозмірних крапель рідини, і неоднорідностей поверхні [80]. Показано, що стабільність стану Кассі залежить від розмірів нерівностей поверхні підкладки. При цьому визначальними геометричними факторами є: кут між нижнім шаром поверхні та виступом на ній, а також висота нерівностей.

Однак при розгляді крайового кута як функції розмірів, форми і щільності виступів поверхні, було зроблено висновок, що для досягнення стійкого стану Кассі, максимального крайового кута і мінімального гістерезису, необхідно знижувати щільність виступів до певного критичного значення [32].

Детальний опис параметрів текстури поверхні було представлено МакКінлі зі співробітниками [81, 82]. Автори розглядають ідеалізовану поверхню зі сферичними виступами (волокнами, рис. 5).

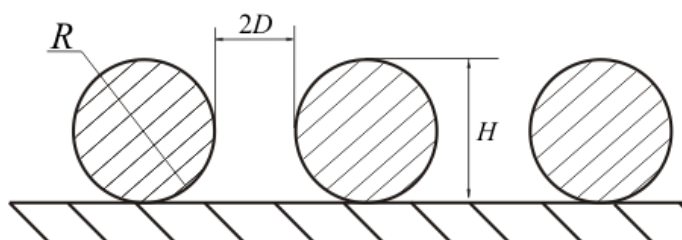


Рисунок 5 – Схематична модель текстурованої поверхні зі сферичними нерівностями.

А також топографію, що забезпечує надзвичайно високі значення крайового кута змочування і стійкість гетерогенного стану за рахунок особливої форми виступів, яку вони назвали "*micro-hoodoo*" за рахунок зменшення можливої площі змочування нерівностей (рис. 6).

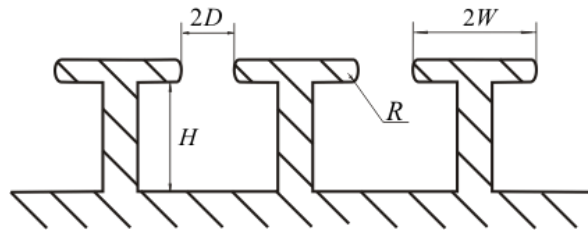


Рисунок 6 – Модель текстурованої поверхні з виступами у формі "*micro-hoodoo*".

Модель поверхні зі сферичними нерівностями відповідає таким матеріалам як тканини або орієнтовані волокна з синтетичних або оброблених природніх полімерів. В той же час, поверхні з оберненою геометрією майже не зустрічаються в природі і є синтетичним продуктом.

Виведено параметр стійкості гетерогенного стану змочування H^* (22), що являє собою відношення максимальної глибини пор на текстурованій поверхні до глибини провисання краплі між виступами:

$$H^* = \frac{2[(1 - \cos\theta) \cdot R + H] \cdot l_{\text{кан}}}{D^2} \quad (22)$$

$l_{\text{кан}} = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}}$ – довжина капіляра для краплі рідини, що перебуває в рівноважному стані на поверхні, ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння, σ – поверхневий натяг рідини; R , H , D – геометричні параметри поверхні, яка змочується (рис. 7, 8).

Також МакКінлі зі співробітниками вводять другий параметр, що характеризує текстуру, позначений D^* . Параметр D^* є обернено пропорційним фактору шорсткості в рівнянні Кассі, таким чином, його збільшення призводить до збільшення крайового кута змочування. Так, для циліндричних нерівностей поверхні (наприклад, для волокон на Рис. 7), просторовий параметр буде розраховуватися таким чином (23):

$$D^* = \frac{(R + D)}{R} \quad (23)$$

Для отримання високих значень крайового кута та сталого стану змочування Кассі необхідною умовою є досягнення максимальних значень обох факторів H^* і D^* . Однак для деяких поверхонь, наприклад для згаданих текстур типу "micro-hoodoo", що характеризуються оберненою геометрією (рис. 6), збільшення D^* не призводить до зменшення H^* . Для таких поверхонь просторовий параметр розраховуватиметься згідно зі співвідношенням (24):

$$D^* = \left(\frac{W + D}{D} \right)^2 \quad (24)$$

Дослідники припускають, що такі поверхні матимуть омніофобні властивості: тобто здатність не змочуватися рідинами як з високим, так і низьким поверхневим натягом.

Однак описана вище текстура є не єдиною, здатною забезпечити екстремально високі значення крайового кута і стійкий гетерогенний стан змочування. Досягнення стійкого стану Кассі можуть бути використані поверхні з ієрархічною структурою [75, 84-86] (рис. 7).

Слід зазначити, що природні супергідрофобні поверхні, наприклад листя лотоса, являють собою такі ієрархічні поверхні, де мікрорівень текстури сформований за рахунок органел листка, а нано- (або субмікронний) рівень – кристалами рослинного воску.

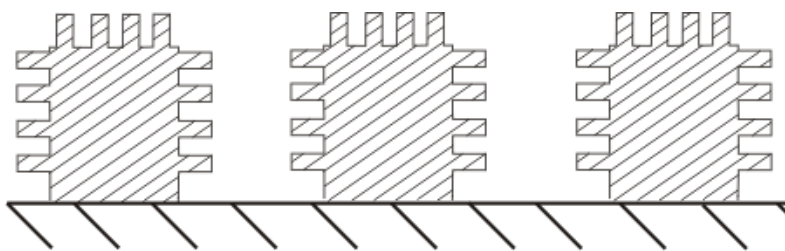


Рисунок 7 – Поверхня з ієрархічною текстурою.

Виступи на ієрархічній поверхні мають бути достатньо високими, щоб крапля не могла торкатися заглиблень. Так, наприклад, автори роботи [75] зазначають, що умовою незмочування поверхні краплею з радіусом близько 1 мм і більше є те, що висота, діаметр виступів і відстань між ними дорівнюють близько 30, 15 і 130 мкм. Водночас нанорозмірні нерівності висотою 10 нм і відстанню між ними - 100 нм, легко відштовхуватимуть краплі, радіус яких становить близько нанометра.

Водночас, наразі відсутні достатньо добре розроблені моделі для опису ієрархічних структур, зокрема неорганічного походження, прогнозування їх водовідштовхувальних властивостей та стійкості супергідрофобного стану.

Поза увагою дослідників часто залишається і процес вибору найбільш придатного з модифікаторів для підвищення власної водовідштовхувальної властивості матеріалів, що є другим фактором досягнення супергідрофобного стану. Зокрема, відсутні дослідження в яких би в широкому сенсі порівнювалися властивості вуглеводневих, кремнійорганічних та фторованих модифікаторів поверхні.

Систематизовано теоретичні підходи до опису супергідрофобних структур. Зокрема, наведено основні фізико-хімічні характеристики таких поверхонь, розглянуто способи математичного моделювання ступеня гідрофобності поверхні, а також моделі стійкого супергідрофобного стану.

Показано, що основними характеристиками, які описують супергідрофобний стан, є: 1) кут змочування поверхні краплею води (для супергідрофобного стану

характерне значення цієї характеристики вище за 140°); 2) гістерезис кута змочування (що включає в себе значення кутів натікання і відтікання); 3) кут скочування. Значення цих характеристик значно залежать від структури поверхні змочуваного матеріалу.

Виявлено, що основним критерієм стабільності водовідштовхувальних властивостей супергідрофобних матеріалів є досягнення стійкого стану Кассі без переходу в стан Венцеля.

Наведено лінійку математичних моделей, які, з урахуванням відомих параметрів структури поверхні, що розглядається, дають змогу аналітично визначити такі важливі характеристики матеріалів, як кут змочування рідиною та його гістерезис. Застосування таких моделей можливе і для визначення оптимальних умов для отримання стійких супергідрофобних поверхонь. Крім того, представлено спосіб моделювання стійкості гетерогенного стану, що ґрунтується на рівнянні Кассі-Бакстера і розвинутий з урахуванням структурних особливостей матеріалів.

Зроблено висновки щодо чинників, які необхідно забезпечити для отримання ефекту супергідрофобності та підходу до математичного опису таких субстратів.

Встановлено, що явище супергідрофобності може бути охарактеризовано трьома основними параметрами:

1) рівноважним крайовим кутом змочування, який описує взаємодію краплі рідини, що змочує, із субстратом у статичному положенні;

2) гістерезисом крайового кута, який відповідає здатності краплі скочуватися з поверхні за мінімальної дії зовнішніх сил в умовах динамічної взаємодії трьох фаз "рідина - газ - тверде тіло";

3) стійкістю гетерогенного стану змочування, що може бути описано моделлю Кассі - Бакстера. Стабільність стану Кассі - Бакстера, насамперед, описується з точки зору термодинамічних характеристик.

Слід зазначити, що низькі значення гістерезису та крайового кута є більш важливим критерієм здатності відштовхувати рідини, ніж максимальний статичний кут змочування. Однак класичні моделі, що описують супергідрофобні поверхні, не здатні прогнозувати динаміку скочування краплі. Тому актуальним завданням є створення адекватної моделі прогнозування крайового кута та гістерезису на текстурованих поверхнях, зокрема з нерівномірним розподілом виступів. Важливою задачею є розробка методів аналізу та моделювання таких поверхонь з урахуванням їхньої мікроструктури та фізико-хімічних властивостей, що сприяє розвитку нових технологій у виробництві матеріалів з покращеними властивостями відштовхування рідин.

Більшість математичних моделей описують критерії змочування, виходячи з аналізу геометричних параметрів нерівностей поверхні (висота, довжина або діаметр - у разі циліндричних виступів, відстань між найближчими структурними елементами поверхні). Ідеалізовані моделі добре описують строго текстуровані поверхні. Однак для топографії зі стохастичним розподілом нерівностей також можливе застосування цих моделей, за умови правильної статистичної вибірки.

Результати досліджень приводять до висновку, що полімодальна ієрархічна структура поверхні може забезпечити стійкий гетерогенний стан змочування Кассі-Бакстера і відштовхування крапель рідини різних діаметрів і поверхневого натягу. Тому під час математичного опису такої поверхні необхідно враховувати шорсткості різних розмірів. Можна виокремити два основні підходи: розрахунок параметрів елементів текстури на мікро- та нанорозмірному рівні та модель для фрактальних поверхонь. Обидва підходи придатні для опису природних супергідрофобних поверхонь і структур зі статистичним розподілом нерівностей.

В той же час, питання щодо характеристичних розмірів елементів текстур, які б проявляли максимальну ефективність у формуванні водовідштовхування залишається розкритим недостатньо.

1.3. Обґрунтування до вибору типу та технології одержання стійких супергідрофобних покриттів

1.3.1. Методи одержання водовідштовхуючих текстур

Існуючі на даний момент способи одержання текстурованих поверхонь, в тому числі з ієрархічною структурою та високим водовідштовхуванням можуть бути розподілені на адитивні, сутність яких полягає у створенні окремого шару на поверхні субстрату, що текстурується та екстрактивні, які полягають у видаленні певної частини матеріалу з поверхні. Порівняння найбільш розповсюджених адитивних та екстрактивних методів [76] наведено в Табл. 1.

Таблиця 1 – Методи одержання водовідштовхувальних поверхонь: переваги (+) та недоліки (-)

Технологія виготовлення	+/- *	Порівняння характеристик покриттів
1	2	3
Екстрактивні технології		
Електрохімічне травлення	+	якість, низька вартість виготовлення
	-	тривалість, низька екологічність, придатність на металах
Хімічне травлення	+	Простота оформлення, дешевизна
	-	Висока дефектність, низька ефективність структур
Лазерна абляція	+	висока ефективність та відтворюваність текстури
	-	енергоємність, обмежена масштабованість
Адитивні технології		
Електропрядіння	+	простота технології, дешевизна
	-	погане масштабування, низька міцність

1	2	3
Хімічне осадження з газової фази	+	міцність, відтворюваність
	–	погане масштабування, висока енергоємність
Метод розділення фаз	+	дешевизна, висока адгезія
	–	нестабільність, низька відтворюваність
Темплатний метод	+	дешевизна
	–	обмеження геометрії текстури
Золь-гель технологія	+	простота, економічна ефективність, екологічність
	–	низька механічна міцність (крихкість)
Метод термічного розпилення	+	Низька вартість, широкий перелік матеріалів
	–	Обмеження товщини покриття, низька адгезія та екологічність
Полімеризація на підкладці	+	Без забруднення, підходить для нерозчинних полімерів, висока змішуваність
	–	погана масштабованість, висока вартість
Спін-коатинг	+	Високоякісне покриття малої товщини
	–	Низька масштабованість, гладка поверхня
Покриття зануренням	+	Складна поверхня, дуже висока масштабованість
	–	низька екологічність
Пневматичне нанесення	+	простота, необмежена масштабованість
	–	придатність лише для систем з носієм

Метод *електрохімічного нанесення* є найбільш практичним для металевих поверхонь в сенсі створення різних текстур на великих площах [77] з рідини. Наприклад, показано що такими методами можуть бути одержані поверхневі структури типу трубок, голок, дендритів, волокон, листів тощо [78]. До цього класу методів текстурування відносять: електрохімічне осадження, анодне окислення, гальванопластику, електрополімеризацію [79].

Основне призначення покриттів, одержаних цим методом - антикорозійний захист металів, що однак обмежується помірною масштабованістю [80]. Однак, є приклади створення текстурованих поверхонь, які мають високу олеофільність і через це не контамінуються при частих доторканнях, покриття медичних інструментів які знаходяться в постійному контакті з рідинами, деталей сільськогосподарського обладнання, тощо.

Метод *хімічного травлення* полягає у використанні активних розчинів для селективного травлення субстратів (наприклад, на поверхні кремнію [81]) або їх окислення (приклад – формування ієрархічно упорядкованих кристалів оксиду алюмінію під час обробки лугом [82]). Не дивлячись на високу економічність методу, він є дуже вибіркоким з огляду структур, які одержуються та неекологічним внаслідок необхідності використання агресивних реагентів. Основним продуктом хімічного травлення є стохастичні поверхневі структури, які відносно добре закріплюються на первинній поверхні та не потребують використання додаткових закріплювачів.

Втім, враховуючи агресивність розчинів, які використовуються в цьому методі, поверхні одержуються здебільшого з високим ступенем гідрофільності, що зумовлює необхідність їх наступної поверхневої обробки гідрофобізуючими агентами. Це можна розглядати як позитивний момент оскільки висока реактивність таких поверхонь забезпечує хімічну взаємодію її з молекулами гідрофобізатора. Недоліком стохастичних структур на поверхні широкого переліку матеріалів є неможливість одержання цільових параметрів структури: глибини мікророзмірних западин та нанорозмірного рель'єфу для забезпечення стабільності.

Метод *лазерної абляції* полягає у вибіркового випаровуванні сегментів поверхні для утворення бажаної структури. При використанні лазерів з порівняно довгим імпульсом (наприклад, мілісекундних [83]) винесення матеріалу відбувається за рахунок його локального перегріву та переходу в газову фазу, в той же час більш короткотривалі імпульси – фемто- і пікосекундні дозволяють знизити

ступінь окислення матеріалу під час текстурування оскільки надвисоких температур не досягається, а винесення спонукається ефектом Коломба.

При зниженні кута падіння лазерного променя на поверхню у короткоімпульсних лазерів можливо утворення періодично упорядкованих структур мікро- та нанорозмірності. Безумовно, лазерна абляція є енергоємним методом, однак дозволяє утворювати добре відтворювані текстури на порівняно великому масштабі поверхонь. Матеріали для текстурування не обмежуються металами, а включають керамічні поверхні, полімери тощо. Зокрема, для текстурування полімерів може бути обраний ультрафіолетовий лазер, а метали задовільно текстуруються з використанням інфрачервоних лазерів з довжиною хвилі 1080 нм, які є порівняно промислово доступним варіантом технології. Перевагою цього методу також є відсутність великої кількості артефактів на поверхні після текстурування. Окремою перевагою цього методу є забезпечення одержання високовідтворюваної текстури з цільовими геометричними параметрами, що відкриває можливості до перевірки точності прогнозування змочування існуючими математичними моделями, удосконалення підходів до встановлення поверхневої енергії текстурованих поверхонь, тощо.

Метод *електропрядіння* має низьку енергоємність і полягає в створенні полімерних волокон з діаметрами від мікрометрів до нанометрів [84], які можуть бути закріплені на поверхнях різної хімічної природи [85]. Для одержання волокон використовується спеціальна електронасадка, яка рухається над металеву пластину. Існує варіація методу, яка дозволяє одержувати на поверхні глобули [86]. Обмеженням цього методу є порівняно низька масштабованість та особливості структури шару волокнистого нетканого матеріалу який одержується в результаті реалізації методу. Зокрема, такі шари більш підходять для одержання пористих мембран з селективною проникністю ніж для улаштування водовідштовхувальних поверхонь з високою експлуатаційною стабільністю, враховуючи нестійкість високомолекулярних матеріалів в настільки тонкому шарі, наприклад, до дії ультрафіолету, кисневої та озонної деструкції.

Хімічне осадження з газової фази полягає в тому що газоподібні речовини або елементи осаджують на тверду підкладку для виготовлення твердих покриттів та плівок [87]. Метод дозволяє досить точно відтворювати нанорозмірні текстури визначеної морфології, але є погано масштабованим та надзвичайно енергоємним. Текстури, які можуть бути отримані включають нанотрубки, нанокристали, нановолокна, наногребінці, нанострижні, нанокुльки тощо [88].

Метод *розділення фаз* є промислово впровадженою технологією виготовлення водовідштовхуючих мезопористих полімерних мембран, які в строгому сенсі все ж не є супергідрофобними поверхнями [89]. Морфологія цих тонкошарових структур може бути гнучко контрольованою за рахунок варіювання реагентів для синтезу а також його температури та тиску [90]. Одержані таким чином поверхні характеризуються тими ж недоліками, що і продукти електропрядіння, а саме низькою механічною міцністю, слабкою адгезією до субстратів та невисокою стійкістю до дії атмосферних факторів. Перевагою методу, втім, є можливість одержувати пористі структури одразу ж з низькополярних полімерів без необхідності їх гідрофобної модифікації.

В *темплатному методі* використовується шаблон-негатив, який при взаємодії з поверхнею залишає на ній відбиток, або переносить речовину як в поліграфічній технології [91]. Існує два принципових варіанти методу – тиснення, при чому використовуються здатність деяких матеріалів деформуватися при підвищеній температурі та накладення тиску без помітної деструкції або механічного руйнування матеріалу. Другий метод включає нанесення шару структурованої рідини (гелю) на поверхню, яка зберігає задану форму і згодом отверджується, фіксуючи структуру.

Для першого підходу найбільш придатними є термопластичні полімери, які при заданій температурі можуть переходити до в'язко-текучого стану і формувати структури необхідної геометрії на поверхні при контакті з темплатами. Враховуючи той факт, що при цьому отримані поверхні мають переважно характеризуватися низькою власною енергією поверхні, найбільш придатними

кандидатами для реалізації цього підходу є поліолефіни та здатні до формування плівок фторовані полімери. Другий підхід може бути реалізований, в першу чергу, за рахунок використання кремнійорганічних олігомерів, що отверджуються за рахунок реакції поліконденсації. Не дивлячись на обмеженість субстратів – перспективна темплатна технологія може бути використана для одержання водовідштовхуючих плівкових матеріалів (в першу чергу – полімерних), покриттів коїл-коутингу, тощо.

Золь-гель метод є простим, економічно ефективним та комерційно відтворюваним. Він є швидким, низькотемпературним та екологічно чистим і підходить для виробництва різноманітних наноструктур із численними морфологічними особливостями в об'ємних наноструктурах водовідштовхуючих покриттів та плівок [92]. Існує цілий ряд варіацій методу – від окремого синтезу мікро- та нанорозмірних частинок з їх подальшим нанесенням на поверхню, до нанесення на бажану поверхню реакційної суміші і проведенні конденсації структур безпосередньо на цільовій поверхні. При цьому досягається значна адгезія плівок, сформованих таким способом.

Золь-гель метод є одним із найбільш зручних методів розробки високоякісних покриттів та плівок товщиною порядку кількох мікрон і з цим методом можна повести аналогію з фізичним осадженням. Метод має деякі недоліки, такі як точний контроль товщини та проблема з розтріскуванням нанесених плівок, що відбувається внаслідок високої розвиненості поверхні та, як правило, нездатності елементарних частинок фази до еластичної деформації, що спричинена зниженням об'єму системи внаслідок видалення дисперсійного середовища. Зазвичай для нанесення плівок використовуються такі шляхи: нанесення розпиленням, нанесення центрифугуванням і нанесення покриття зануренням [93]. Цей варіант синтезу є одним з найбільш придатних для створення елементів текстури, зокрема первинних частинок регульованих розмірів.

Термічне напилення передбачає розплавлення матеріалу, який буде використаний в якості покриття та його переведення в форму аерозолі за рахунок

пневматичного, гідродинамічного або електростатичного механізмів. Одержаний аерозоль осаджується на поверхні, що текстуруються. Перевагою методу є можливість наносити широкий спектр матеріалів – метали, полімери і навіть оксиди [94]. До недоліків методу можна віднести проблеми з адгезією розплаву до субстратів, одержання нерівномірних за текстурою покриттів по товщині та окислення матеріалу внаслідок досягнення високих температур, що призводить до підвищення ступеня його гідрофільності.

Полімеризація на підкладці передбачає проведення в тонкому приповерхневому шарі реакції перетворення мономерів на високомолекулярні сполуки з наступним надмолекулярним упорядкуванням їх ланцюгів і, в деяких випадках, самоорганізацією на поверхні, що призводить до утворення нано- та мікророзмірних ієрархічних структур [95]. До недоліків цього методу можна віднести високі вимоги до підготовки поверхні, на якій відбуватиметься полімеризація та багатофакторність впливу на вихід реакції, що з одного боку значно знижує масштабованість технології, а з іншого – підвищує вартість такого методу.

Такі методи як *спінкоатинг*, *занурення* та *пневматичне нанесення* використовують розчини або дисперсії плівкоутворювачів та елементів текстури, формування покриттів відбувається за рахунок видалення носія (розчинника). Спінкоатинг дозволяє одержувати тонкі рівномірні плівки, але потребує використання гладких поверхонь невеликого розміру [96]. Два останніх метода відносяться до промислових технологій лакофарбових покриттів, що забезпечує їх масштабованість та економічну доцільність [97] на рівні найвищому з усіх перерахованих технологій. Недоліком цих методів є низька екологічність в разі використання органічних розчинників в якості носія, що, тим не менш, може бути вирішено за рахунок використання водних дисперсій в якості джерела полімерної фази. Рисою пневматичного напилення, з іншого боку є можливість регулювання структури композиту всередині самого методу за рахунок видалення розчинника з крапель аерозолі в процесі напилення.

В цілому, більшість методів які використовуються для створення супергідрофобних текстур поверхонь мають загальний недолік принципово низької масштабованості, обмеження в типах субстратів для нанесення та високу вартість створення таких структур. Певною мірою ці недоліки можуть бути подолані за рахунок використання вже існуючих промислових підходів до одержання цих покриттів, а саме – пневматичного напилення, діп коатингу, тощо. Цей підхід передбачає профілювання адитивної технології одержання водовідштовхувальних поверхонь під технологію полімерних покриттів наповнених високоактивними неорганічними частинками.

Другим важливим фактором при виборі методу створення поверхневих текстур є висока відтворюваність необхідної геометрії, яка на порівняно великих площах можлива лише при використанні лазерного текстурування, зокрема фемтосекундного лазера в скануючому режимі [98], що дозволяє одержувати наряду з мікророзмірними елементами поверхні також і упорядковані поверхневі текстури субмікронного та нанорозмірного вимірів типу LIPSS.

1.3.2. Сфери застосування супергідрофобних покриттів

Враховуючи дуже великий перелік адитивних технологій нанесення водовідштовхуючих покриттів, їх сильні та слабкі сторони, розглянемо можливий майбутній спектр застосування останніх.

Слід відзначити що при формулюванні переліку можливих застосувань (табл. 2) бралися до уваги лише технології придатні для створення захисних та функціональних покриттів на поверхнях конструкційних матеріалів [99-101].

Таблиця 2 - Основні сфери застосування текстурованих водовідштовхувальних поверхонь

Тип поверхні	Основні вимоги до поверхонь
1	2
Фільтрувальні мембрани	Висока ефективність (водовідштовхування при розділенні емульсій типу олія-вода), можливість переробки, гнучкість
Протижеледна	Низька поверхнева енергія, механічна стабільність
Проти обростання	Нетоксичні металеві наночастинки, механічна стабільність
1	2
Архітектурні водовідштовхувальні матеріали	Стабільне водовідштовхування, висока довговічність в атмосферних умовах
Самоочисні фарби	Стабільне водовідштовхування, висока довговічність в атмосферних умовах

Поверхні з властивістю *самоочищення* мають високу практичну та технічну цінність. Основною функцією таких поверхонь є самостійне видалення забруднень зі своєї поверхні. Наразі існує два основних шляхи забезпечення такої властивості. Перший шлях полягає у використанні фотокаталітичних добавок (як правило, на основі діоксиду титану), які сприяють розкладу органічних забруднювачів за допомогою ультрафіолету від сонячних променів. Другий шлях включає проектування поверхні покриття з вираженими гідрофобними та водовідштовхувальними властивостями [102-104]. Видалення забруднень з поверхні таких покриттів передбачається під час проходження атмосферних опадів

коли частинки пилу змиваються струменем води. Збільшення параметру текстурованості поверхні має критичне значення для властивостей самоочищення. Обидва підходи можуть комбінуватися для одержання матеріалів з підвищеною ефективністю. При проектуванні покриттів другого типу актуальним питанням залишається забезпечення механічної стабільності текстури під дією рухливого потоку рідкої води та абразиву, роль якого приймають на себе частинки пилу, зокрема мінеральні, твердість яких може бути вищою за твердість матеріалу текстури і особливо, нанорівня її організації. Частковим вирішенням цієї проблеми було б використання порівняно еластичних матеріалів для створення таких текстур, а також полімерів зі здатністю до самовідновлення.

Поверхні із *захистом від біо-обрастання* вирішують проблему накопичення морських мікроорганізмів при зануренні субстрату у відкрите водне середовище. Основними біоактивними агентами, що спричиняють цей ефект є мікроорганізми (бактерії та найпростіші), організми бентосу (діатомові водорості) і наночастинки, які прикріплюються поверхні субстрату і утворюють біоплівку. Збитки від наслідків біо-обрастання в морських умовах та інших галузях промисловості сягають мільярдів доларів щороку [105].

Існує два основних підходи до забезпечення захисту від цього фактору: на основі ефекту самополірування та включення фтору до складу покриттів. Наразі до цих основних методів також додається і використання водовідштовхуючих покриттів [106], оскільки існуючі підходи все ж таки є недостатньо ефективними. Покриття на основі фтору не запобігає утворенню біоплівки, але перешкоджає закріпленню її в майже всіх можливих динамічних умовах [107]. Перспектива впровадження текстурованих поверхонь для вирішення проблеми обростання біоплівками ускладнюється за рахунок низької стабільності ефекту Касі в агресивних водних умовах, що призводить до змочування та навіть погіршення динамічних властивостей таких поверхонь.

Захист від формування льоду (або *протиожеледна здатність*) відкриває додаткову галузь використання властивостей водовідштовхувальних покриттів, яка

несе потенціал до вирішення таких практичних проблем як обмерзання ліній електропередач, інших об'єктів енергетичної та транспортної інфраструктури а також крил літаків [108-109]. Вирішальним у визначенні остаточної практичної значимості застосування текстурованих покриттів в якості протижеледних є такі фактори як: тип взаємодії між водою та твердою поверхнею, механізми зародження льоду та параметри адгезії льоду до твердої поверхні [110]. Водовідштовхуючі покриття мають низьку міжфазну енергію та знижують адгезію льоду. Останнє важливо для легкого видалення льоду з поверхні [111]. Втім, наразі не існує ефективних протижеледних поверхонь на основі водовідштовхуючих текстур. Перспективним розвитком технології слід вважати так звані ковзаючі поверхні, принцип дії яких полягає у формуванні принципово подібних текстур до супергідрофобних поверхонь, повітряні проміжки яких заповнені рідиною, поверхневий натяг якої характеризується відсутністю полярної компоненти. Прикладом таких рідин можуть бути поліорганосилоксанові оливи з різною в'язкістю.

Технологія *фільтрувальних мембран* відноситься до більш широкого текстильного підходу до одержання супергідрофобних матеріалів. При цьому, такі матеріали можуть бути створені шляхом промислового процесу ткацтва [112-114], електропрядіння, фазового розділення, тощо. Перспективними залишаються питання надання цим матеріалам властивостей самовідновлення полімерної поверхні, геометрії волокна, діаметру, щільності і переплетення структури текстилю [115]. Одним з практичних застосувань цих мембран є матеріали для розділення емульсій типу вода-олія, що використовується в ряді технологічних процесів нафтової, харчової промисловості, тощо.

Водовідштовхувальні *матеріали архітектурного призначення* дозволяють в перспективі вирішити проблеми захисту фасадів будівель від проникнення рідкої вологи при збереженні проникності по відношенню до водяної пари. Це обумовлює подовження строку експлуатації конструкційних матеріалів за рахунок захисту від формування точки роси всередині конструкції [116]. Другою бажаною властивістю

таких матеріалів є самоочищення як з точки зору зниження утримання бруду, так і пилу, який формується в атмосфері міст. Це застосування водовідштовхувальних поверхонь, втім, потребує високої масштабованості технології формування текстури. Останнє може бути досягнене за рахунок застосування класичних технологій нанесення лакофарбових матеріалів, зокрема – пневматичного розпилення, безповітряного розпилення, занурення і т.п., що потребуватиме профілювання складів матеріалу.

Враховуючи перелік сфер застосування водовідштовхуючих текстурованих поверхонь і пов'язаних з ними характерних властивостей, найбільш близькими до промислового впровадження можна назвати створення захисних покриттів архітектурного призначення та водовідштовхуючих металевих поверхонь. В цих двох сферах вирішальними залишаються власне висока стабільність водовідштовхуючих властивостей в умовах експлуатації, довговічність стану Касі та здатність до самоочищення.

1.3.3. Основні експлуатаційні проблеми технології супергідрофобних покриттів

Не дивлячись на перспективність використання високогідрофобних поверхонь для зниження долі їх контакту з рідинами та пов'язаних використань в якості антикорозійних, антиожеледних, здатних до самоочищення покриттів, їм притаманні глибинні експлуатаційні проблеми. Зокрема, найбільш вираженими є проблема масштабування поверхонь з рівномірними водовідштовхувальними властивостями, низька стійкість таких текстур до механічної дії в ході стирання, нестійкість водовідштовхувальних властивостей за умови контамінації забруднювачами (дисперсними частинками та аерозолями), втрата стабільності стану Касі при конденсації водяної пари.

Проблема масштабування супергідрофобних поверхонь

Було опубліковано багато повних оглядових статей, що описують синтез різних видів супергідрофобних поверхонь [117-120] при використанні великої кількості різних підходів, включаючи полімеризацію *in situ*, розпилення полімерів, фазове розділення, сублімацію, золь-гель синтез, використання легкоплавких восків як основи елементів структури, гідрофобізацію парафіном готових структур, осадження з газової фази, осадження флуоресцентним опроміненням, конденсацію алкоксисиланів, застосуванням адитивних покриттів полімер/частинки (кремнезем, неорганічні та органічні частинки), літографію, методи імпринтингу та волокна, одержані електроспінінгом. Описані також електрохімічні методи на металевих підкладках, гідротермальний синтез, пошарове осадження [121].

На жаль, експлуатаційні проблеми визначаються саме особливостями перерахованих методів, зокрема, більшість з описаних методів отримання супергідрофобних поверхонь передбачають тривалі енергозатратні багатоетапні процеси або вимагають використання спеціалізованого обладнання та хімічних реагентів. Більше того, значна доля перерахованих методів може практично бути застосована лише для виробництва зразків супергідрофобних поверхонь з дуже невеликою площею. Наприклад, при використанні методу глибокого реактивного іонного травлення, сформована шорсткість у формі репліки кристалічної структури поверхні може бути одержана лише в рамках вакуумної камери [122]. Те ж саме стосується електрохімічного та хімічного травлення поверхонь, доцільність яких лімітується розмірами поверхні в десятки квадратних сантиметрів і може розглядатися як придатний метод, наприклад для покриття поверхонь медичних інструментів або створення шаблонів для темплатів, але не є придатним для одержання архітектурних покриттів.

Низька масштабованість обмежує використання таких технологій одержання поверхонь насамперед для широкомасштабних застосувань, зокрема в складі захисних матеріалів для корпусів техніки, конструкцій та інфраструктури. Перспективним методом вирішення цієї проблеми було б використання

традиційних для лакофарбової промисловості методів нанесення адитивних покриттів, зокрема пневматичного напилення, безповітряного нанесення тощо, з наступним видаленням фази носія за рахунок випаровування [123]. Реалізація цієї технології можлива за використання як розчинів, так і дисперсій полімерів в якості матриць, а мінеральних наповнювачів з модифікованою поверхнею – в якості формуючих текстуру елементів.

Іншою проблемою є широке використання мономерів або гідрофобізаторів, що мають у своїй структурі атоми фтору як найбільш ефективних модифікаторів для зниження енергії поверхні. Тим не менш, фторвмісні сполуки, окрім своєї підвищеної вартості є шкідливими для оточуючого середовища. Очевидно, що високі значення кутів змочування (вище 160°) можуть бути досягнені на поверхнях модифікованих поліолефінами, як, наприклад, в природніх умовах досягається на листі лотоса, яке містять кристали рослинних восків парафінового типу без фторованих ділянок молекул. Окрім власне парафінів на роль замісників фторованих модифікаторів можуть бути розглянуті також кремнійорганічні мономери, олігомери та полімери, які завдячуючи своїй розвиненій номенклатурі можуть бути пристосовані для переважної долі поверхонь при умові наявності на них функціональних груп. Таким чином, вирішення питання заміщення фторвмісних гідрофобізаторів на більш дешеві та екологічні альтернативи залишається актуальним для вирішення в складі проблеми масштабованості.

Низька механічна стійкість текстурованих покриттів

Відомо, що навіть незначні механічні напруги є руйнівними по відношенню до тонких елементів поверхонь супергідрофобних текстур з мікро- та нанометровою розмірністю. Ця механічна нестійкість є основною причиною формування ділянок з підвищеною змочуваністю, швидкої втрати поверхнями стану Касі та стрімкого підвищення значень кутів скочування, що обумовлює прилипання крапель до пошкоджених ділянок структури. В свою чергу, це викликає незворотнє зменшення значень статичного кута змочування та збільшення його гістерезису.

Текстури, які складаються з голкоподібних або стовпоподібних елементів, теоретично є ідеальними поверхнями для отримання супергідрофобних властивостей, але вони мають дуже погану стійкість до стирання внаслідок невеликої площі перерізу елементів. І навпаки, кратероподібні елементи текстури або напівсферичні виступи бажані для підвищення механічної стійкості, однак отримання високих кутів змочування водою на таких поверхнях є неможливим оскільки залишається значна доля пласкої поверхні.

При використанні ієрархічних текстур, розміри нерівностей яких знаходяться в мікро- та нано-діапазоні, навіть відносно невеликі механічні зусилля можуть легко зруйнувати складну текстуру поверхні і призвести до локальної гідрофілізації [124]. Окрім того, видалення забруднень, які потрапляють у простір між виступами навіть ускладнюється, що ставить під питання можливість подібних поверхонь до самоочищення. Цей аспект було розглянуто в оглядових статтях [125-126], де зокрема висловлено побажання до авторів, які описують супергідрофобні структури, здатні до самоочищення також зазначати результати їх механічних випробувань.

Найбільш важливими параметрами для забезпечення механічної довговічності текстурованих поверхонь є міцність їх контакту з субстратом, стійкість до дії тангенціально спрямованих абразивних сил та загальна стійкість до динамічних навантажень. Адгезія супергідрофобних покриттів до субстрату може бути перевірена рядом методів: на відшарування за допомогою клейкої стрічки, методом гартових та лінійних надрізів, тощо. Інтегральна стійкість до стирання – методами Табера [127] та потоку піску [128]. Відкликом в цих методах є зміна значення кута змочування структури водою, кутів скочування (що є більш чутливим підходом) та гістерезису кута змочування.

Адгезійна міцність є критичним питанням у випадку використання адитивних методик одержання текстурованих покриттів, особливо на пласких поверхнях з низькою шорсткістю (скло, шліфовані поверхні металів). Її високі значення можуть бути забезпечені за рахунок відомих підходів в рамках теорій

адгезії, а саме: підвищення заряду поверхні та, відповідно полярності і афінності контактуючих фаз, розвинення площі їх контакту за рахунок текстуровання субстрату тощо.

Іншим аспектом забезпечення механічної довговічності текстурованих поверхонь є використання міцних матеріалів, здатних протистояти зовнішнім впливам. Наприклад, високомодульні крихкі матеріали, які утворюються при гідролітичному синтезі з використанням алкоксисиланів є нестійкими до динамічних абразивних навантажень внаслідок крихкості шару [129], що особливо відчувається на рівні наноструктури. Ця нестійкість є очевидною проблемою вже на етапі формування таких покриттів, коли об'єм системи зменшується за рахунок випаровування фази носія і суцільний масив наночастинок змушений розірватися з утворенням тріщин для релаксації напруг. Перспективним рішенням цієї проблеми є використання динамічно витривалих жорстких полімерних матриць з високою ударною в'язкістю здатних розсіювати кінетичну енергію частинок, які діють на їх поверхні. В той же час, матриця повинна бути присутньою в композиції на мінімальному ефективному рівні, оскільки вона має понижувальні водовідштовхувальні властивості у порівнянні з гідрофобізованими мінеральними елементами текстури.

Слід зауважити що базові матеріали, що використовуються для виготовлення поверхневих структур, є початково гідрофільними, а гідрофобне поверхнєве покриття (гідрофобізатор) наноситься шляхом проведення хемосорбційної модифікації в тонкому молекулярному шарі. Однак, як було продемонстровано в дослідженнях [130], такі шари є механічно нестійкими і легко руйнуються, оголюючи гідрофільні ділянки поверхні. Це призводить до зниження кутів змочування поверхонь водою, але до певної міри стан Касі все ще залишається стабільним. Для вирішення даної проблеми було запропоновано використання початково гідрофобних матеріалів, прикладом яких є поліолефіни, фторовані полімери тощо. На їх поверхнях можливо одержувати придатні текстури, зокрема екстракційними методами [131]. Деякі з таких матеріалів можуть бути нанесені

адитивно [132]. Однак, слабкополярні матеріали, як правило, характеризуються зниженою міцністю, що є значним недоліком для зносостійкості. Іншим підходом до вирішення проблеми є включення механічно міцних мікророзмірних елементів текстури разом до нанорозмірних водовідштовхуючих елементів для перенесення більшої частини механічного навантаження під час застосування на відкритому повітрі.

Таким чином, найбільш практичним вирішенням проблеми абразивної стійкості можна вважати композит, що містить тверді наповнювачі всередині полімерної матриці, що покращує стійкість до механічного зносу. Очевидно, що гідрофобність цих мінеральних частинок забезпечуватиметься за рахунок ковалентно прикріпленого шару модифікатора. Останній має бути максимально стійким до стирання та екологічно сумісним (використання фторованих сполук виключається).

Нестабільність здатності до самоочищення текстурованих покриттів в часі

Довготривала стійкість текстурованих поверхонь до забруднення в умовах експлуатації часто випускається з розгляду, хоча це дуже важливе питання для процесу самоочищення [133]. Текстурована поверхня, за рахунок своєї високої розвиненості, може фіксувати в своїй структурі як тверді частинки пилу, так і легкі органічні сполуки, зважені у повітрі частинки продуктів горіння палива та поверхнево-активні речовини. Це забруднення призводить до втрати стабільності стану Касі за рахунок підвищення вільної поверхневої енергії, зміни геометрії нерівностей [134].

Втім, як було показано в [135] забруднення твердими частинками текстурованих поверхонь можна зменшити шляхом промивання рідкою водою. Краплі при контакті з поверхнею збирають і видаляють бруд під час скочування. Ефективність видалення бруду пов'язана з кутом нахилу поверхні, швидкістю і кінетичною енергією крапель води [136]. Крім того, повідомлялося, що нано- та ієрархічні текстури більш ефективно самоочищення, ніж при наявності тільки

мікроструктур. Це може бути пояснено, в першу чергу співвідношенням розмірів частинок забруднень та елементів текстури.

Тривала дія комплексу факторів зовнішнього середовища, зокрема крапельної води та ультрафіолетового випромінювання, тим не менш призводить до втрати водовідштовхувальних властивостей текстурованих поверхонь [137]. Наприклад, було показано [138] що покриття з диметилсилоксанового еластомеру у формі нанониток протягом року експонування в атмосферних умовах поступово знижує кут змочування протягом перших 6 місяців, а після 1 року гідрофілізується настільки що дощові краплі не можуть виносити забруднення.

Одним з методів очищення таких поверхонь є використання фотоактивного оксиду титану, який при дії ультрафіолетового випромінювання проявляє каталітичну дію по відношенню до окислювального розкладу органічних забруднень [139]. Втім, як було виявлено, такий TiO_2 є полярним елементом, що зумовлює гідрофільність певної долі поверхні та утворення плям змочування, на яких краплі води затримуються.

На даний час дослідження закономірностей самоочищення супергідрофобних поверхонь недостатньо систематизовано, зокрема в частині дисперсності забруднювачів, їх форми частинок, хімічної природи, тощо.

Нестійкість стану Касі під час конденсації водяної пари

Повідомлялося, що матеріал поверхні листя лотоса може бути змочений рідкою водою під час конденсації на охолодженій поверхні листка парів води, тобто стан Касі астабілізується [140]. Конденсація водяної пари на синтетичних поверхнях з мікрорельєфом, як правило, призводить до часткового проникнення рідкої води в її структуру, тобто утворюється змішаний стан змочування Венцеля-Касі. На мікротекстурованих поверхнях можливі процеси переходу від Венцеля в Касі і навпаки за рахунок коалесценції крапель [141]. Було виявлено, що наявність нанорозмірних елементів текстури в сукупності з особливою геометрією (волокна та голки) підвищує опір конденсації водяної пари на поверхнях [142]. При

конденсації рідкої води відбувається її повне або часткове проникнення в мікро- та нанорозмірні нерівності [143], тобто капілярне змочування. Тобто, можна відмітити що супергідрофобні покриття внаслідок своєї принципової пористості не дивлячись на незмочуваність рідкою водою є проникними по відношенню до водяної пари. Конденсація водяної пари, по суті також є додатковою причиною зниженої стійкості супергідрофобних поверхонь до утворення криги.

Втім, після видалення води з поверхні, яка перебуває в стані змочування Венцеля найчастіше спостерігається її повернення до можливості утворювати стан змочування Касі. При розгляді цього ефекту, однак, слід враховувати що матеріали, з яких складено водовідштовхувальні поверхні (особливо у випадку використання полімерних матриць) можуть бути адсорбційно здатними по відношенню до води на молекулярному рівні, тобто з часом поглинати її та гідрофілізуватися. Такі процеси зазвичай є оборотними, але потребують більш тривалого часу для повернення поверхні до її вихідного стану.

Недостатня стійкість до переходу змочування при потраплянні на поверхню рідин з низьким поверхневим натягом

Однією з двох фундаментальних особливостей поверхонь з підвищеним водовідштовхуванням є низька власна енергія поверхні текстурних елементів, що зупиняє лінію трьохфазного контакту від просування і, власне, розтікання краплі змочуючої рідини, проникнення її вглиб текстури з витісненням повітря з пор. Вода є рідиною з високим поверхневим натягом (72,5 мН/м), що обумовлено здатністю її молекул до дисперсійної, набору полярних, а головне – водневої взаємодії. При цьому різниця між цим її параметром та поверхневою енергією неполярних (молекули яких здатні вступати лише у дисперсійну взаємодію, наприклад фторопластом та полідиметилсилоксаном – 18,5 та 20,0 мДж/м² відповідно) матеріалів є достатньо великою. Природні супергідрофобні поверхні, на яких ефект був помічений вперше, проявляють аномальне відштовхування саме по відношенню до води.

При зниженні поверхневого натягу рідини що контактує з поверхнею, відбувається зменшення його різниці з енергією матеріалу, що призводить за рівнянням Юнга до зниження кута змочування, та, власне розтікання крапель по поверхні. Це супроводжується переходом змочування від стану Касі-Бакстера до стану Венцеля та втратою ефекту самоочищення за рахунок підвищення значень кута скочування та гістерезису змочування. Практично таке зниження різниці реалізується у випадках змочування поверхонь розчинниками з пониженим поверхневим натягом, акумуляції забруднень на поверхнях, а також змочування водними розчинами, які містять поверхнево-активні речовини. В умовах експлуатації технічних супергідрофобних поверхонь можуть мати місце всі три перелічені випадки: контакт з розчинниками, паливом та мастилами, розчинами миючих засобів.

На теперішній час окрім супергідрофобних поверхонь існують також і суперолеофільні [144], які певною мірою здатні до відштовхування рідких олів за рахунок наднизького власного поверхневого натягу, але як правило, не здатних до відштовхування рідких неполярних рідин (наприклад, гексану та диіодометану), а також розчинів ефективних поверхнево-активних речовин. Такі поверхні з часом контамінуються пиловими забрудненнями, а в промисловій та міській атмосфері – аерозольними продуктами згоряння автомобільних палив, що обумовлює зниження ефекту.

Не дивлячись на очевидність відмінності в стійкості стану Касі різних супергідрофобних поверхонь в залежності від структури та хімічного складу шару, що контактує з рідиною змочування, систематичного порівняння впливу цих факторів на момент написання роботи не проводилося. Причиною цього є, з одного боку, відсутність методології визначення поверхневої енергії текстур, а з іншого – оптимізаційний характер більшості робіт, спрямованих на одержання таких поверхонь. Створення підходу до порівняння стійкості поверхонь до згаданого фактору допомогло б більш чітко сформулювати критерії якості того чи іншого рішення (геометричні особливості текстури, тип модифікатора поверхні) з

практичної точки зору і, безумовно розширити галузь можливого використання в сучасному матеріалознавстві.

Недостатня вивченість взаємозв'язку між структурою, хімічним складом поверхні, водовідштовхувальними властивостями та їх стабільністю

Не дивлячись на те, що класичні рівняння Касі-Бакстера та Венцеля були сформульовані майже сторіччя тому, за цей час вони піддавалися критиці, значним правкам та уточненням після експериментальної перевірки на різних модельних поверхнях і матеріалах. Їх цінність для прогнозування змочування реальних поверхонь також є спірною, оскільки для їх використання необхідно однозначно визначити параметри текстур таких поверхонь, що можливо для регулярних, в основному модельних текстур, та не є можливим для багатьох стохастичних неупорядкованих текстур, які утворюються переважно більшістю методів, розглянутих вище.

Члени класичного рівняння Касі-Бакстера, а саме фазові долі гетерогенної поверхні також можуть трактуватися по-різному. Основним джерелом помилки для регулярних поверхонь з розвиненим рельєфом є припущення що сума цих долей повинна дорівнювати одиниці. Це припущення є вірним тільки якщо крапля контактує з поверхнею виключно в площині, без провисань, виступів всередину краплі, що дуже далеко від реальної ситуації при змочуванні рідинами поверхонь зі складною морфологією.

Окремою проблемою є використання класичних методів визначення енергії поверхні (наприклад, Оуенса-Вендта або Зісмана) на текстурах, оскільки найчастіше автори не беруть до уваги фактори, що зумовлюють аномалії змочування: гетерогенність фазового контакту у випадку стану змочування Касі або неплаского контакту Венцеля. Це по суті призводить до спотворення результатів визначення кутів змочування, які беруться за основу для встановлення поверхневої енергії, що залишається непоміченим в разі коли згідно до загального протоколу методу використовуються дві рідини: полярна (вода) та неполярна

(диіодометан). Ця проблема не є вирішеною для широкого класу текстурованих матеріалів: супергідрофобних та суперомніфобних поверхонь.

Для різних методів одержання текстурованих поверхонь, зокрема для тонкошарових органо-мінеральних систем питання формування найбільш ефективних з точки зору водовідштовхування структур виходячи із співвідношення компонентів, взаємодії неметалевих наповнювачів та полімерної матриці залишається дослідженим на недостатньому для використання в подальшому для проектування таких систем рівні.

Довговічність текстурованих поверхонь, її формування та чинники, які здатні її підвищувати на даний момент також досліджені недостатньо. Основна маса робіт, пов'язаних зі створенням текстурованих поверхонь фокусується лише на одержанні поверхневої структури різними методами, а стійкість таких текстур до дії агресивних факторів розглядається частіше за все факультативно, як доповнення до основного дослідження.

Для проектування ефективних водо- і рідиновідштовхуючих поверхонь не вистачає результатів дослідження та узагальнень, які б порівнювали наскільки відомі класи матеріалів відрізняються за своєю стійкістю до дії того чи іншого фактора, які елементи текстури (рівні її організації) є вразливими в тих чи інших умовах випробування, тощо. Зокрема, неохопленим питанням є стійкість текстур до дії такого розповсюдженого комплексу факторів як тривала наявність рідкої води на поверхні в статичному та динамічному режимах і ультрафіолетове випромінювання. Слід зазначити, що випробування на стійкість до дії перелічених факторів є обов'язковим в комплексі досліджень експлуатаційної надійності і довговічності покриттів, які призначені для експлуатації на відкритому повітрі.

1.4. Формулювання мети та задач роботи

Виходячи з окреслених в огляді проблем практичного застосування технології водовідштовхуючих текстурованих покриттів та обраних шляхів до їх вирішення, може бути сформульована мета та відповідні задачі роботи.

Метою роботи є розвиток наукових основ одержання текстурованих органо-мінеральних поверхонь зі сталим водовідштовхуванням адитивним та екстрактивним методами.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні завдання:

1. Провести критичний аналіз існуючих технологій одержання поверхонь з підвищеною водовідштовхувальною здатністю, зокрема супергідрофобних, визначити основні лімітуючі фактори їх практичного використання;
2. Здійснити обґрунтований вибір адитивної і екстрактивної технологій формування текстур поверхні, відповідних матеріалів та методик, а також провести удосконалення методів дослідження текстурованих поверхонь, їх стабільності в умовах деструктивних факторів;
3. Встановити фізико-хімічні закономірності одержання та модифікації поверхні дисперсних частинок, використовуваних в якості нано- і мікророзмірних елементів адитивних текстур;
4. Дослідити закономірності формування водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі високодисперсних оксидних, силікатних і карбонатних мікро- та наночастинок і полімерної матриці;
5. Оцінити вплив особливостей структури поверхонь, сформованих екстрактивним методом лазерної абляції та типу модифікатору на їх водовідштовхувальні властивості;
6. Встановити закономірності забезпечення стабільності водовідштовхуючих властивостей текстурованих поверхонь з двошаровою мікронаноструктурою під дією факторів оточуючого середовища;

Об'єкт дослідження – процеси формування мікро- та нано-текстурованих поверхонь з високими водовідштовхувальними характеристиками адитивним та субтрактивним методами;

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування водовідштовхувальних поверхонь з ієрархічною мікро- та наноструктурою, їх текстурні та енергетичні характеристики, стійкість гідрофобного ефекту в умовах дії деструктивних факторів та технологічні параметри одержання цих поверхонь.

Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях (Додаток А): [1, 2, 6, 7, 9, 10, 15, 23]

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Основною задачею, яка вирішується в рамках даного розділу є вибір конкретної адитивної та екстрактивної технологій формування водовідштовхуючих поверхонь, відповідного переліку матеріалів та вибір методів дослідження ключових властивостей цих об'єктів.

2.1. Обґрунтування вибору матеріалів та проектування технологій

2.1.1. Адитивна технологія одержання водовідштовхувальних поверхонь

Як було показано в Розділі 1, найбільш придатним для масштабування є адитивний метод, який використовує розвинену промислово технологію нанесення лакофарбових покриттів. Основою цієї технології є використання дисперсій функціональних частинок неорганічних силікатів, карбонатів і т.ін, [145] які виконують функцію формуючих нано-та мікророзмірну елементів в полімерній матриці. Обов'язковою вимогою до таких структур є наявність середовища – леткого розчинника, який після нанесення дисперсії на субстрат видаляється шляхом випаровування. Роль такого розчинника можуть відігравати як легкі органічні речовини, так і вода у випадку використання полімерних дисперсій в якості плівкоутворювача. Втім, відомо [146] що водовідштовхуючі покриття на основі останніх мають понижені значення водостійкості за рахунок наявності у складі таких дисперсій поверхнево-активних стабілізаторів та інших добавок. Одержані таким чином поверхневі структури мають характер стохастичних або фрактальних [147], а їх параметри можуть бути гнучко регульовані за рахунок варіювання геометричних параметрів дисперсних частинок (розмір, форма), їх співвідношення та вмісту плівкоутворювача.

Поверхневі структури можуть бути одержані на основі чистих полімерів за рахунок управління процесами їх кристалізації. Одержані таким чином поверхневі

структури мають характер стохастичних. Їх створенню присвячені роботи [148-149] що використовують дисперсні системи на основі розчинів і дисперсій полімерів (ізотактичного поліпропілену, полістиролу та сумішей поліфеніленсульфіду та політетрафторетилену). Значним недоліком таких систем є їх висока чутливість до умов формування та загальна нестійкість високомолекулярних сполук до факторів оточуючого середовища, що обумовило надання переваги саме змішаним органо-мінеральним системам в роботі.

Використання частинок SiO_2 в якості формуючих текстуру елементів у складі водовідштовхуючих покриттів описано в роботах [150-151]. Втім, частіше за все розглядаються одиночні покриття на основі наночастинок в сенсі значень рівноважного кута змочування без приділення уваги питанням стабільності таких структур і аспектам формування оптимальних водовідштовхуючих властивостей. Зважаючи на те що поверхня наночастинок діоксиду кремнію є в багатьох випадках гідрофільною, вона потребує додаткової гідрофобізації. В роботі [152] показано що використовуючи хлорсилани може бути досягнуто значення питомої поверхневої енергії пірогенного кремнезему в межах 23 мДж/м^2 , що наближається до тих же значень у низькополярних полімерів.

Виходячи з теоретичних положень забезпечення стійкої водовідштовхувальної здатності, що описані в Розділі 1, використання двохрівневих мікро-нанотекстур є ефективнішим ніж застосування лише наночастинок. В деяких випадках, мікрорівень структури забезпечується за рахунок кластеризації наночастинок (як це відбувається у випадку природніх супергідрофобних поверхонь, наприклад, листя лотоса [153]). Зокрема, утворення таких кластерів описано в ряді робіт присвячених золь-гель покриттям адитивного типу. Наприклад, у дослідженні [154] розглянуто синтез наночастинок кремнезему з алкоксисиланів в присутності фторалкоксисилану, що призводить до одержання покриття з кутом змочування $152 \pm 2^\circ$ і доволі низьким кутом скочування - $10 \pm 0,5^\circ$. В роботі [155] описано використання гідрофобізованих наночастинок SiO_2 в якості формуючих текстуру елементів в покритті на основі полістиролу. Показано,

що при введенні 1 мас. % діоксиду кремнію поверхнева шорсткість становить до 5 нм, а при введенні 5 мас. % дисперсних частинок досягається найвище значення кута змочування таких поверхонь водою – 140° . В роботі [156] повідомляється про одержання золь-гель методом покриття на основі агрегованих наночастинок кремнезему на рахунок використання γ -амінопропілтриетоксисилану (APTES). Покриття в цьому випадку характеризувалося прозорістю, що свідчить про менше значення періоду його структури ніж довжини хвилі видимого світла, а також значень кутів змочування 155° , з кутом скочування $< 2^\circ$.

Для формування мікроструктури матеріалу в роботі використовуються частинки відповідних розмірів. Матеріали цього класу є промислово доступною сировиною багатьох галузей виробництва: пластикових композитів, гумових виробів, лакофарбових матеріалів та покриттів, керамічних виробів тощо. Враховуючи основну мету роботи та загальну спрямованість дослідження на формування технології, придатної до промислового впровадження, були розглянуті такі типи наповнювачів, які набули найбільшого застосування. Додатковими вимогами до мікронаповнювачів, які використовувалися в роботі були: розмір первинних частинок в межах від 1 до 60 μm та достатня активність поверхні для модифікації гідрофобізаторами.

Роль матриці в адитивних покриттях полягає у скріпленні формуючих текстуру компонентів композиту та забезпеченні адгезії шару покриття до субстрату, на який воно нанесене. Перевагою матриць на основі органічних полімерів у порівнянні з неорганічними є їх еластичність та контрольованість процесів формування покриття, стійкість до дії динамічних навантажень. Враховуючи обмеження по типу технології, яке накладає необхідність формування пористості текстури покриття, придатним технологічним рішенням залишається використання орґано розчинних термопластичних полімерів. Найбільш придатними при цьому є такі матеріали які призначені для використання в атмосферних умовах.

2.1.2 Компоненти адитивної технології

2.1.2.1. Плівкоутворювачі

Роль плівкоутворювачів в роботі виконували полімерні продукти призначені для виробництва атмосферостійких покриттів на основі стирол-акрилатів (Pliolite AC-80 (Omnova solutions, США) та NeoCryl B-880 (DSM NeoResins, Нідерланди). Ацетобутират целюлози марки САВ-381-0.5 (Eastman, США) був обраний як полімер порівняння.

Pliolite AC-80 був обраний як термопластичний полімер, що характеризується високою механічною стійкістю, водо- і лугостійкістю, стійкістю до дії ультрафіолетового світла. Його основні властивості наведені в Табл. 3, а спрощена структурна формула на Рис. 8.

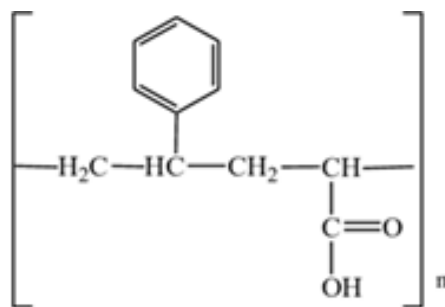


Рисунок 8 – Структурна формула стиролакрилату Pliolite AC-80

Цей полімер широко використовується в якості матриці для створення ряду промислових покриттів з підвищеною довговічністю в умовах експлуатації і має переважно лінійну структуру, що дозволяє лише помірно підвищувати в'язкість його органічних розчинів в процесах диспергування пігментів та наповнювачів.

Таблиця 3 – Фізико-хімічні властивості дисперсії Pliolite AC-80

Характеристика	Значення
Колір	Білий
Агрегатний стан	Гранули
Питома вага, г/см ³	1,03
В'язкість за чашкою №4 (при 25°C, розчинення 33,3 мас. % у ксилолі), с	45
Температура склування, °С	53
Каурі-бутанольна точка	40
Середня молекулярна маса	75 000

NeoCryl B-880 продукт є твердим співполімером бутилметакрилової кислоти і стиролу, призначений для використання в складі захисних і оздоблювальних покриттів, які працюватимуть в агресивних атмосферних умовах. Характеризується підвищеною атмосферостійкістю. Основні властивості матеріалу наведені в Табл. 4, а спрощена структурна формула – на Рис. 9.

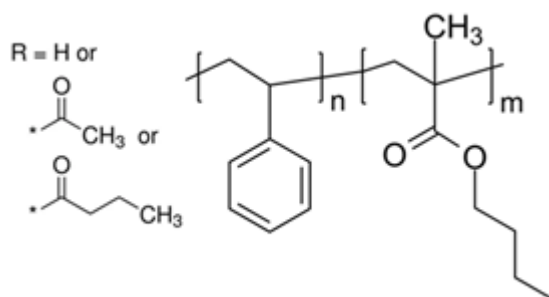


Рисунок 9 – Структура стирол-бутилметакрилату NeoCryl B-880

Таблиця 4 – Властивості стирол бутил метакрилату NeoCryl B-880

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

Ацетобутират целюлози САВ-381-0.5 (рис. 10) є аморфним термопластичним полімером з підвищеною атмосферостійкістю та зниженим вологопоглинанням у порівнянні до ацетатів целюлози (табл. 5).

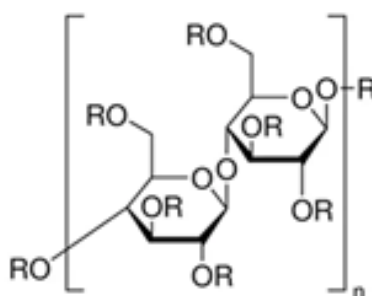


Рисунок 10 – Структура ацетобутирату целюлози

Таблиця 5 – Фізико-хімічні властивості ацетобитирату целюлози

Характеристика	Значення
Молекулярна вага, г/моль	~70,000
Агрегатний стан	порошкоподібний
Колір	білий
Вміст води, %	≤ 3 %
Вміст вільних кислот, %	≤ 0,03
Вміст радикалів замісників, %	12% - 15% вміст ацетилену 35%-39% вміст бутирилену 1,2%-2,2% вміст гідроксилену
Кінематична в'язкість (Стокс) витікання за чашкою № 4 (С=20%, ацетон:етанол 9:1), с	17-28

Всі наведені плікоутворювачі є термопластичними і розчинні в органічних розчинниках (акрилати – в ксилолі, ацетобутират – в спиртах) в концентрації до 25 мас. % з утворенням гелів.

2.1.2.2 Елементи текстури

В якості нанорозмірних елементів текстури адитивних покриттів в роботі використано пірогенний кремнезем та продукти синтезу Стобера – частинки SiO₂ в діапазоні розмірів від 30 до 1000 нм.

Під пірогенним діоксидом кремнію надалі розуміється продукт марки Aerosil R972 виробництва компанії Evonik з розвиненою питомою поверхнею (табл. 6), яка

модифікована диметилдихлорсиланом для надання гідрофобності. Слід зауважити, що цей вид пірогенного кремнезему має індивідуальні не агломеровані частинки, у порівнянні з такими марками як Aerosil R 102 та 106, що дозволяє більш повно розподіляти частинки за поверхнею покриття.

Таблиця 6 – Фізико-хімічні властивості Аеросилу марки R 972

Характеристика	Значення
Середній розмір частинок, нм	16
Питома поверхня (ВЕТ), м ² /г	110 ± 20
Втрати при прокалюванні протягом 2 годин за 1000 °С (на основі матеріалу, який сушать 2 години за 105 °С), мас. %	≤ 2.0
Вміст домішок карбону, %	0,6 - 1,2
Вміст SiO ₂ на основі випаленого матеріалу, %	≥ 99,8

Одним з ефективних та добре досліджених методів синтезу наночастинок кремнезему є синтез Стобера. Існують підходи до регулювання розмірів частинок, які включають зміну температури синтезу, концентрацій активних компонентів (тетраетоксисилану (ТЕОС), води і аміаку) часу реакції, що дозволяє одержувати наночастинок розмірами від 30 до 1000 нм. Окремо можна виділити підхід варіювання діелектричної проникності реакційного середовища через зміну полярності розчинника [157]. Найбільш типовою варіацією методу є синтез наночастинок через гідроліз та конденсацію ТЕОС у присутності каталізатору, зазвичай аміаку [158].

Показано [159-160] що розмір частинок Стобера зменшується з підвищенням температури синтезу, що пояснюється інтенсифікацією процесу нуклеації [161]. Вміст тетраетоксисилану є додатковим фактором, який визначає розмір частинок.

Загалом, його підвищений вміст викликає збільшення середнього розміру, але з підвищенням температури враженість цього ефекту знижується [162]. Залежність розміру частинок Стобера від концентрації ТЕОС характеризується наявністю плато, після якого підвищення вмісту цього реагенту не призводить до подальшого укрупнення частинок – 0,7 М [163]

У синтезі Стобера аміак застосовується як регулятор рН середовища. Середній розмір часток збільшується при збільшенні концентрації NH_3 в системі [164].

Окрім того показано що в присутності аміаку збільшується швидкість гідролізу ТЕОС [165] і конденсації гідролізованих мономерів [166], що призводить до збільшення розміру частинок кремнезему. Аналогічним чином цей параметр визначається вмістом води: до 4,5 М спостерігається зростання розміру, а після цієї межі він виходить на плато [167]. В роботі [168] було показано, що середній діаметр частинок діоксиду кремнію експоненціально зростає при зменшенні кількості спиртового розчинника.

У літературі наводиться багато варіацій синтезу Стобера [169], [170], тому автори даної роботи вирішили взяти за вихідну рецептуру, описану в роботі [171]. Відповідно, для синтезу наночастинок діоксиду кремнію в реакційне середовище додавали 1,5 мл ТЕОС, 1,7 мл аміаку, 1 мл деіонізованої води та 50 мл розчинника (суміш спирту та розчинника). Перераховані компоненти перемішували на магнітній мішалці протягом 3 год при температурі 40 °С, після чого додавали додатково 1 мл ТЕОС і продовжували реакцію в тих же умовах ще 2 год.

Варіювання геометричних параметрів частинок діоксиду кремнію здійснювали за рахунок зміни термодинамічних параметрів розчинника у відповідності до теорії Хансена [172]. В її рамках розчинники описуються сукупністю параметрів, які визначають здатність до міжмолекулярної вандерваальсівської взаємодії, а саме – дисперсійним δ_d , полярним δ_p (яке включає

поляризаційну, орієнтаційну та індукційну взаємодії) та водневим δ_h , що складає інтегральне значення енергії когезії рідини.

Координати індивідуальних рідин, які використовувалися в роботі бралися з довідкової літератури [173], в той час як сумішевих пар кожен з параметрів δ_d , δ_p та δ_h розраховувався за рівнянням (25):

$$\delta_{\text{суміш}} = \frac{\chi k_1 \cdot V_1 \cdot \delta_1 + \chi k_2 \cdot V_2 \cdot \delta_2 + \dots}{\chi k_1 \cdot V_1 + \chi k_2 \cdot V_2 + \dots} \quad (25)$$

де χk – мольна доля компоненту, V – мольний об'єм компоненту; δ – параметр розчинності компоненту.

Мікророзмірні наповнювачі, які використовувалися в роботі обиралися виходячи як з міркувань їх промислової доступності, так і можливості варіювання форми частинок та активності поверхні.

Зокрема, було використано карбонат кальцію у формі кальциту: *Omyacarb 5* та *Omyacarb 50*, які характеризуються низькою розвиненістю поверхні ($S_{\text{БЕТ}} = 0,9$ та $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ відповідно), але мають правильну псевдо кубічну форму частинок, вузький гранулометричний розподіл з розмірами частинок 6 та 25 мкм відповідно, а їх поверхня може бути гідрофобізована за рахунок використання ряду модифікаторів, в тому числі звичних для промисловості жирних кислот [174].

Воластоніт марки МВ-3097, який являє собою волокнистий мінерал, склад якого може бути описаний ідеалізованою формулою $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ з характеристичним співвідношенням в межах 8-10 також має слабо розвинену поверхню ($S_{\text{БЕТ}} = 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$), діаметр частинок порядку 12 мкм, але здатен до модифікації тими ж реагентами, що і кальцит.

Тальк МТ 0598 має частинки лускунчастої форми, порівняно високу початкову гідрофобність (кут змочування водою складає 60°), середній діаметр частинок порядку 9 мкм, а характеристичне співвідношення – 18.

Діатоміт марки Cellite 281 натомість, було обрано як представника матеріалів з мікророзмірними частинками, поверхня яких має розвинену наноструктуру [175], тобто характеризується ієрархічністю.

Для формування макротекстури покриттів в роботі використовувався матеріал на основі перлітового відсіву, який одержувався за рахунок подрібнення спученого перлітового піску Арагацького родовища і розсіювання його на ситі № 0063.

Аналогічну задачу виконував матеріал на основі валоризованого відходу – фільтр-перліту, який використовується для очищення соняшникової олії. Регенерація матеріалу включала випалювання його при температурі розкладу фільтраційного залишку – 450 °С.

Іншим представником валоризованих відходів, який використовується в роботі є червоний шлам, відібраний з відвалу АЗЛК. Цей матеріал характеризується наявністю мікрочастинок і порівняно високою поверхневою активністю. Попередня підготовка його до поверхневої модифікації включала в себе відмивку деіонізованою водою з видаленням розчинної фази електролітів, а в другому варіанті – випалювання при температурі 950 °С з наступним подрібненням в кульовому млині протягом 4 годин та просіюванням крізь сито № 0063.

2.1.2.3 Гідрофобізатори дисперсних елементів текстури

Оскільки більшість з використаних матеріалів характеризується гідрофільністю за рахунок здатності до полярних взаємодій на поверхні, включаючи кислотно-основну компоненту, ці матеріали потребували гідрофобізації для їх подальшого використання в складі водовідштовхуючих текстур.

Гідрофобізаторами частинок кальциту та воластоніту, поверхня яких є лужною та здатною до відповідної взаємодії як з кислотами так і обміну з солями, було обрано аліфатичні довголанцюгові карбонові кислоти: стеаринову та олеїнову

і їх солі, наприклад, стеарат натрію. Основою використання таких речовин є їх хемосорбція за рахунок кислотно-основної взаємодії між карбоксильною групою в їх складі та поверхневими ОН групами мінералів, які є льюїсівськими основами. Даний шлях поверхневої гідрофобізації та олеофілізації карбонатів кальцію, які являються одним з найбільш використовуваних наповнювачів для високомолекулярних сполук, зокрема і низькополярних поліолефінів, розповсюджений як на стадії окремого виготовлення наповнювачів [176], так і на стадії переробки для підвищення фазової взаємодії. Процеси суміщення, відповідно, можуть бути виконані як при механічному змішуванні дисперсного карбонату кальцію при підвищеній температурі [177], так і при використанні розчинників в якості носія кислот або їх солей. Як було показано [178], розчинний спосіб дозволяє одержати гідрофобне покриття частинок при меншому вмісті функціонального модифікатора і використати ефект орієнтації вуглеводневих неполярних частин молекул кислот.

Основним гідрофобізатором такого типу, використаним в роботі була стеаринова кислота – аліфатична карбонова довголанцюгова сполука (рис. 11).

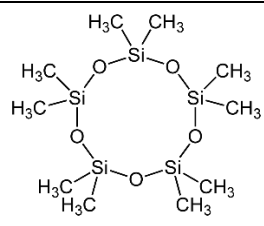


Рисунок 11 – Структура стеаринової кислоти

Для обробки поверхонь формуючих структуру поверхні частинок силікатів, двоокису кремнію, карбонатів, оксиду алюмінію та алюмосилікатів, враховуючи принципову насиченість їх поверхні активними центрами кислотної та основної природи були використані кремнійорганічні модифікатори (табл. 7) з різною функціональністю з метою порівняння їх відносної ефективності та обрання такого, який би забезпечував найбільш стабільні водовідштовхуючі властивості.

Інертні полідиметилсилоксан та декаметилциклопентасилоксан, здатні до утворення зв'язаної лише слабкими вандерваальсівськими силами плівки на поверхні матеріалів, були використані як еталон фізично сорбованої модифікації, яка в умовах випробування втім виявилася достатньо стабільною, вірогідно внаслідок значного розвитку поверхні, яка модифікувалася. Алкоксисилани з різними радикалами - для знайдення найбільш ефективного модифікатора в залежності від складу поверхні мінеральних наповнювачів. Хлорсилани використано як найбільш промислово ефективні модифікатори поверхні частинок диоксиду кремнію.

Таблиця 7 – Кремнійорганічні модифікатори, які використовувалися в роботі

Реагент (Виробник)	Діюча речовина	Хімічна структура	Субстрати, на яких використано
1	2	3	4
Protectosil 100NK (Evonik)	Ізобутіл-триетокси-силан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	Фільтр-перліт, регенований адсорбент
DOWSIL HV 495 (Dow Chemicals)	Декаметилциклопентасилоксан		Фільтр-перліт, регенований адсорбент
DOWSIL 87 (Dow Chemicals)	Триетокси-октилсилан	$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	Фільтр-перліт, регенований адсорбент, оксид алюмінію, оксид кремнію, червоний шлам

1	2	3	4
PMX-0156 (Dow Chemicals)	Полідиметил- силоксан з гідроксильними кінцевими групами	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Фільтр-перліт, регенерований адсорбент
MHX-1107 (Dow Chemicals)	поліметил гідроген- силоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Фільтр-перліт, регенерований адсорбент
MTES (Dynasilan)	Триетокси- метилсилан	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Червоний шлам, карбонат кальцію
Dimehyl- dichlorosilane (Gelest)	Диметил- дихлорсилан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Пірогенний кремнезем та частинки Стобера

Процедура фіксації модифікаторів на поверхні частинок залежала від типу взаємодії, який очікувався. Наприклад, при обробці алкоксисиланами поверхні матеріалів зі вмістом активних кислотних –ОН груп, очікувалося перебігання хімічної модифікації поверхні за рахунок прищеплення залишку гідролізату алкоксисилану за механізмом (рис. 12):

Обробка алкоксисиланами включала просушування його до постійної маси при температурі 105 °С на повітрі для видалення адсорбційної вологи, дозування 5 г дисперсного матеріалу з точністю до 0,01 г та змішування на магнітній мішалці з 95 г о-ксилолу для одержання рівномірної суспензії. До суспензії додавалося 3 г модифікатору. В якості якого виступав обраний алкоксисилан. Суспензія

перемішувалася протягом 3 годин при температурі 60 °С, а потім залишалася на 8-12 годин до охолодження при кімнатній температурі.

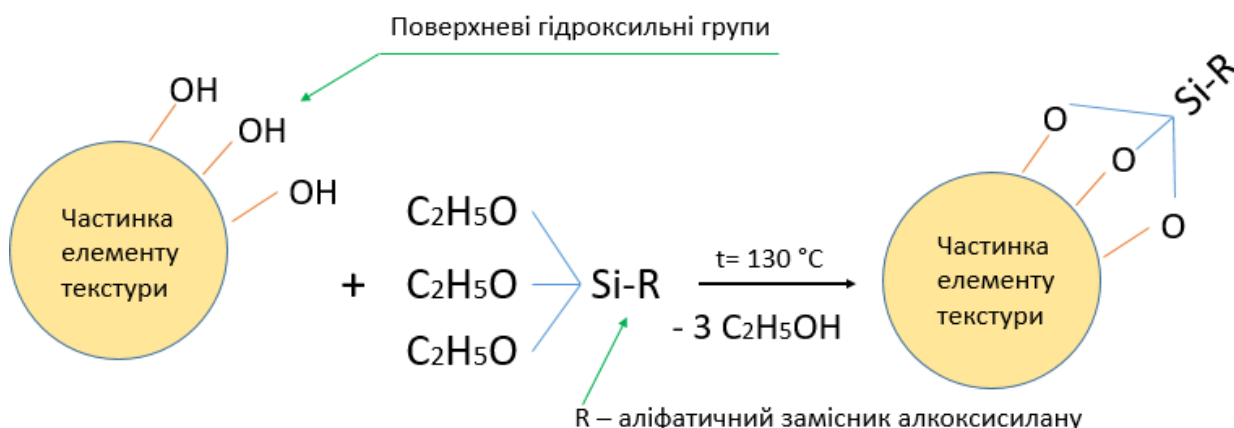


Рисунок 12 – Спрощений механізм хімічної модифікації поверхонь з активними гідроксильними групами алкоксисиланами

Наступним кроком була декантація розчину та фільтрація частинок на воронці Бюхнера. Далі матеріал вивантажувався з фільтру до керамічних випарювальних чаш і висушувався в сушильній шафі з примусовою вентиляцією при температурі 80 °С від залишків ксилолу. Закріплення алкоксисилану відбувалося за рахунок підігріву частинок до 135 °С протягом 30 хвилин. Охолоджений дисперсний матеріал промивався 3 рази підігрітим до 50 °С ксилолом на воронці Бюхнера та повторно сушився від залишків розчинника.

Аналогічним чином була оброблена поверхня силікатів та алюмосилікатів з використанням інших функціоналізованих силанів (напр. диметилдихлорсилану), поліметилгідрогенсилоксану та ОН-термінованого полідиметилсилоксану.

Модифікація поверхні карбонату кальцію стеариновою кислотою відбувалася з таким же алгоритмом просушування дисперсного матеріалу, який описано вище. На 5 г дисперсного кальциту використовувалося 95 г 3 мас. % розчину стеаринової кислоти в ізопропанолі. Кальцит занурювався в розчин і перемішувався магнітною мішалкою протягом 60 хвилин при температурі 40 °С, після чого розчин

фільтрувався і промивався ізопропанолом на воронці Бюхнера. Залишки розчинника видалялися в сушильній шафі при температурі 80 °С, а готовий дисперсний матеріал перед використанням в композиціях додатково просіювався крізь сито з отвором 0063.

Обробка нереакційноздатними кремнійорганічними сполуками (наприклад, чистим полідиметилсилоксаном та декаметил циклопентасилоксаном) проводилася також після просушування вихідних дисперсних частинок, в 3 % ному розчині відповідного модифікатора в ксилолі при кімнатній температурі зі вмістом твердої фази 5 мас. %, але відмивка матеріалу не проводилася – відбувалася лише його віджилка на фільтрувальному папері за рахунок вакуумування у воронці Бюхнера. Просушування та видалення залишкового розчинника виконувалося при тривалому сушінні (до 4 годин) при температурі 60 °С.

2.1.2.4 Одержання органо-мінеральних покриттів

Для створення рідких дисперсних систем було використано промислово використовувану технологію одержання лакофарбових матеріалів, яка включає дозування компонентів композиту у відповідності до рецептури, одержання розчину полімерів в органічних розчинниках (для акрилатів та кремнійорганічних плівкоутворювачів використовувався ксилол, для ацетобутирату целюлози – ізопропанол) шляхом додавання гранульованих плівкоутворювачів до розчиннику при активному перемішуванні за допомогою дисольвера. Перемішування проводилося до утворення однорідних прозорих розчинів. Дисперсні частинки елементів текстури (як мікро- так і нанорозмірні) вводилися в ці розчини при активному перемішуванні та далі диспергувалися при помірній енергії взаємодії мелючих тіл установки UltraTurax TUBE (ІКА) щоб, з одної сторони, запобігти руйнуванню первинних частинок, що призвело б до відкриття необробленої полярної поверхні матеріалу, а з іншої – забезпечити рівномірний розподіл

частинок в матриці. Якість диспергування визначалася за приладом «Клин», до максимального розміру агрегатів 15 мкм.

Нанесення композицій пневматичним шляхом передбачало розбавлення їх до робочої в'язкості нижче 30 с за приладом ВЗ-4 відповідним розчинником. Далі за допомогою фарбопульту Miol 80-864 (робочий тиск 4-6 бар, сопло 1,5 мм) композиції наносилися на відповідні субстрати товщиною 4-8 шарів. Слід зазначити, що цей метод передбачає безпосередній контакт матеріалу в ході нанесення з великими об'ємами повітря, що обумовлює висихання крапель матеріалу за рахунок витрати леткого розчинника. Це при певних режимах нанесення обумовлює пористість шару, зумовлену саме режимом одержання покриття, а не його складом. Перевагою методу є відносно рівномірна структура матеріалу.

Метод занурення передбачав вміщення субстрату в ємність з матеріалом та виймання субстратів з наступним висиханням і плівкоутворенням. Недоліком цього методу є пов'язаність рівномірності покриттів зі здатністю частинок наповнювачів утримувати рідку фазу композиту. Наприклад, для відносно великих частинок кальциту розмірами 10 мкм і вище помічено що розчин плівкоутворювача фільтрується крізь сформовану на поверхні структуру, що зумовлює неоднорідність різних ділянок покриття.

Одержані тонкошарові плівки висушувалися від розчиннику при кімнатній температурі, а потім – в сушильній шафі при 80-90 °С для запобігання контракційному формуванню тріщин, особливо при використанні елементів текстури з розвиненою поверхнею.

2.1.2 Екстрактивна технологія одержання водовідштовхувальних поверхонь

Вимозі здатності до промислового масштабування відповідають такі технології екстрактивного текстурування поверхонь як електрохімічне травлення

та лазерне текстурування. Остання характеризується додатковою перевагою перед першою в сенсі відсутності техногенних відходів, що потребують утилізації та більшою керованістю процесів формування текстур.

Текстурування поверхонь в даній роботі виконувалося на субстратах з алюмінію на мікро- (mAl) та нанорівні (nAl). Зразки з полірованою поверхнею $20 \times 20 \text{ мм}^2$ і товщиною 2 мм виготовлялися з алюмінієвого сплаву серії 7500. В якості базових поверхонь використовували пластини знежиреного алюмінію та алюмінію після анодування (fAl) протягом 20 хв при густині струму 2 А/дм^2 в 2,4 М розчині H_2SO_4 при 10°C .

Як мікро-, так і нанотекстурування виконували з використанням лазера "Carbide" (Light Conversion) з максимальною середньою потужністю 6 Вт на довжині хвилі 1030 нм, тривалістю імпульсу $\sim 360 \text{ фс}$, діаметром променя 1,7 мм (на рівні $1/e^2$) і частотою повторення 60 кГц.

При формуванні фракталоподібних наноструктур ці зразки переміщувалися зі швидкістю 60 мм/с відносно лазерного променя за допомогою прецизійних лінійних каскадів (Aerotech). При цьому енергія лазерного імпульсу на зразку досягала $\sim 46 \text{ мкДж}$, а діаметр плями сфокусованого лазерного пучка становив $\sim 80 \text{ мкм}$ (на рівні $1/e^2$), що відповідає густині енергії $\sim 0,9 \text{ Дж/см}^2$ на поверхні зразка. Для цього використовувалася сферична лінза з фокусною відстанню 100 мм. Плями лазерної абляції перекривалися на зразку на $\sim 60\%$ при безперервному скануванні і кроці між сусідніми лініями 30 мкм.

При гравіруванні мікротекстури лазерний промінь розширювався в 4 рази до діаметра $\sim 6,8 \text{ мм}$ (на рівні $1/e^2$) перед об'єктивом з фокусною відстанню 1 дюйм для більш гострого фокусування $\sim 5 \text{ мкм}$ (на рівні $1/e^2$). При цьому енергія лазерного імпульсу на зразку змінювалася від $\sim 21 \text{ мкДж}$ до $\sim 35 \text{ мкДж}$, що відповідає густині енергії від $\sim 107 \text{ Дж/см}^2$ до $\sim 178 \text{ Дж/см}^2$ відповідно. При цьому зразки також рухалися зі швидкістю 60 мм/с відносно лазерного променя при частоті повторення лазерних імпульсів 60 кГц.

Оскільки поверхні, що утворювалися в ході лазерного текстування, на металічному субстраті являли собою здебільшого оксид алюмінію, який є доволі інертним, але полярним матеріалом, який характеризується наявністю кислотно-основного компоненту в рамках теорії Ван Осса [179], для зниження цієї енергії використовувався рід функціональних органічних речовин, які включали кремнійорганічні модифікатори, зазначені в Табл. 8, зокрема триетоксиоктилсилан (ОСТЕО), його фторовану форму - 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфторооктилтриетоксисилан (POTS), олеїнову кислоту та поліетиленовий віск (PEW).

Вибір був обґрунтований тим, що другий з них є одним з найпоширеніших водовідштовхувачів (отже, сприймається як найбільш ефективний) [180], перший слугує потенційною заміною попередньому, особливо з огляду на безфторовий склад, що свідчить на користь екологічності для можливих майбутніх практичних застосувань [181]. Останній промисловий модифікатор поверхні неорганічних частинок був обраний в якості референтного [182].

Для очищення зразки багаторазово промивали ізопропіловим спиртом і висушували в сушильній шафі при 80°C протягом 10 хв.

Для створення гідрофобного покриття на поверхні текстуrowаних пластин зразки занурювали в 1 мас. % розчин алкоксисиланів POTS/ОСТЕО на 30 хв при кімнатній температурі. Надалі, після виймання з розчину капілярно зв'язаний залишок розчину видаляли сорбційним папером та за рахунок 30 хв просушування на повітрі при 80°C, після цього виконували хімічне прищеплення і сушили в сушильній шафі при 120°C протягом 30 хв.

Для обробки олеїноюю кислотою та поліетиленовим воском зразок текстуrowаного алюмінію занурювали в 1 % мас. ізопропіловий розчин олеїнової кислоти на 30 хв при кімнатній температурі. Після обробки пластини викладали на сорбуючий папір для видалення залишків розчину та висушували в сушильній шафі при 80°C протягом 30 хв, що дозволило видалити розчинник з поверхні пластин.

2.2. Методи дослідження властивостей матеріалів

Для дослідження властивостей вихідних матеріалів, контролю процесів модифікації їх поверхні, визначення стійкості водовідштовхувальних властивостей в умовах дії агресивних факторів використано методи, які можна розділити умовно на загальні інструментальні методи, методи визначення властивостей змочування дисперсних частинок та текстурованих поверхонь (які набули розвитку в роботі), методи визначення стійкості водовідштовхувальної здатності покриттів, які являють собою модифіковані методи визначення експлуатаційної надійності лакофарбових матеріалів.

2.2.1. Загальні інструментальні методи

Визначення геометричної конфігурації частинок мікророзмірних елементів адитивних текстур було виконано за допомогою методу оптичної мікроскопії в режимі просвічування з використанням оптичного мікроскопі Konus Academy з об'єктивами x10 (пошуковий), x40 та x100 та камерою Delta Optical HDCE 5, лінзи якої мають вбудоване збільшення x12. Таким чином, при використанні максимального збільшення можливо було візуалізувати елементи текстури з мінімальними розмірами порядку 0,6-0,3 мкм. Визначення середніх розмірів частинок в одному з варіантів досліджувалося в автоматичному режимі аналізу зображень в програмі Score Тек.

Приготування зразків для цього методу полягало в висушуванні дисперсного матеріалу, нанесенні невеликої кількості (до 0,05 г) порошку на предметне скло та додавання 0,2 мл силіконової олії. Після повного змочування частинок вони рівномірно розподілялися в рідині так щоб не спостерігалось їх скупчення, після цього дисперсія закривалася покривним склом. Для статистичного аналізу розмірів використовувалися як мінімум 5 різних фотографій частинок, на яких автоматично визначалися їх еквівалентні діаметри (діаметри Фере).

Для більш точного визначення середніх розмірів частинок і побудови гранулометричних кривих використовувався метод лазерної дифракційної спектроскопії (Mastersizer – 2000, вир. Malvern Inc.) з діапазоном вимірювання від 0,1 до 3000 мкм. Сутність методу полягає в аналізі дифракційних патернів лазерного світла, яке проходить через тонкий шар водних (або гліцеринових) суспензій дисперсних частинок. Інтерпретація патернів відбувається шляхом перетворення Міє, яке дозволяє розрізнити наявність як частинок первинних розмірів, так і їх вміст за конфігурацією спектрів.

Розміри, правильність форми та конфігурація продуктів синтезу Стобера – частинок SiO_2 вивчалися за рахунок використання трансмісійної електронної мікроскопії на мікроскопі PEM Selmі R-106 із застосуванням сіток-носіїв на основі волокон золота. Зразки для досліджування були приготовані із розведених суспензій частинок в спиртах (етанол, ізопропанол), нанесені на поверхню сіток та висушені для видалення летких компонентів. Аналіз зображень частинок проводився за стандартизованою методикою аналізу цифрових мікроскопічних зображень (ISO 13322-1.2014) – Аналіз розміру частинок. В двох частинах: 1 - Методи аналізу статичних зображень та 2 – Методи динамічного аналізу зображень.

Метод скануючої електронної мікроскопії був застосований для визначення топографії поверхонь в режимі відбиття. Робота була виконана на мікроскопах марок R-106 (Selmі) та MIRA3 LMU (Tescan). Оскільки більшість досліджуваних поверхонь не були струмопровідними, що могло викликати дефекти зображення типу засвітів внаслідок накопичення заряду, перед одержанням зображень на поверхню зразків з використанням систем вакуумного нанесення тонких металевих та карбонових покриттів (прилад ВУП-5) були нанесені 10-15 нм шари струмопровідних покриттів. Особливо це було необхідне у випадку гідрофобізованих поверхонь, які внаслідок низької полярності мають суттєво знижену провідність. Підготовка зразків для СЕМ здійснювалася шляхом нанесення покриттів на алюмінієві (провідні) субстрати методами пневматичного

напилення та ракульної аплікації. Дослідження топографії поверхні здійснювалося в режимі аналізу потоку вторинних електронів, а первинна інтерпретація гетерогенності елементного складу зразку – в режимі відбитих електронів. Для більш точного визначення розподілу елементів на поверхні зразку використовувався детектор енергодисперсійної спектроскопії, робота якого заснована на аналізі спектрів рентгенівської флуоресценції, яка відбувається внаслідок взаємодії променя електронів мікроскопу з електронами внутрішніх орбіталей атомів елементів зразку. Важливою аналітичною рисою методу є можливість точного фокусування променя на ділянках поверхні площею 1 мкм².

Хімічний склад матеріалів та продукти реакції на їх поверхні досліджувалися методом інфрачервоної спектроскопії на приладах Specord IR-75 (Analytik Jena) в режимі пропускання та Nexus 4700 (Thermo Nicolet) в режимі неповного внутрішнього відбиття з використанням ATR приставки. Зняття спектрів дисперсних матеріалів мікро- та наночастинок здійснювалося таблетковим методом з сухим бромідом калію в якості носія. Тиск пресування таблеток складав 0,6-0,8 МПа, змішування KBr зі зразком здійснювалося в автоматичному кульковому млині при співвідношенні зразок: носій 160:4. Органо-мінеральні композиції та полімерні матриці досліджувалися в стані тонких плівок, одержаних ракульним методом з розчину. Для цього були створені відповідні розчини високомолекулярних плівкоутворювачів, в які були введені дисперсні наповнювачі та інші необхідні компоненти з наступним перемішуванням у високошвидкісному бісерному млині ІКА UltraTurax. Хімічний склад окремих низькомолекулярних компонентів і модифікаторів було досліджено з тонких плівок на поверхні спектрально прозорих вікон з броміду калію та KRS-5.

Мінеральний склад матеріалів досліджувався методом рентгенофазового аналізу з використанням дифрактометра ДРОН-3. Зразки мінералів готувалися шляхом подрібнення, просушування при температурі 105 °С та просіювання крізь сито 0063.

Орієнтовний елементний склад неорганічних матеріалів визначався за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізу на приладі Expert 3L, INAM. А для точного визначення вмісту елементів у зразках була застосована методика мас-спектрометрії в індуктивно-зв'язаній плазмі ICP-MS.

2.2.2. Методи визначення властивостей змочування водовідштовхувальних поверхонь

Основним показником змочування, який визначався в роботі і на значенні якого базувалися наступні розрахунки був статичний кут змочування пробними рідинами. Для встановлення чисельного значення цього показника використовувалося таке обладнання: оптичний мікроскоп ДИП-10 (Ломо) з гоніометричною приставкою, мікроскоп Konus Academy з камерою Delta Optical HDCE 5, пристрій DSA 30 (Krus). В усіх вимірюваннях витримувалися умови сталої температури (20 °C), зразки перед визначенням кутів змочування просушувалися до постійної маси для видалення адсорбованої води, об'єм краплі зберігався в межах 20-40 $\mu\text{л}$, а вимірювання відбувалося в перші 20 секунд після нанесення краплі (якщо в результатах не вказано інше). Значення кута змочування одержувалося шляхом аналізу зображень профілів крапель на поверхнях субстратів. Для одержання статистично достовірних результатів аналізувалося не менше 6 зображень з обох точок трьохфазного контакту (рис. 13).

Для визначення кута змочування гідрофільних дисперсних матеріалів використовувався метод тонкостінного капілярного просочування Уошберна [183]. Зразки готували у вигляді 5 %-ної суспензії частинок досліджуваних матеріалів в ізопропіловому спирті та ретельно перемішували на швидкості 600 об/хв. Далі 0,5-1,0 мл суспензії швидко наносили на скляну поверхню мікроскопного скла. В тому випадку коли використовувалися порівняно крупні частинки – від 5 $\mu\text{м}$ і вище – через 20-30 секунд після нанесення шар ізопропілового спирту можна було декантувати.

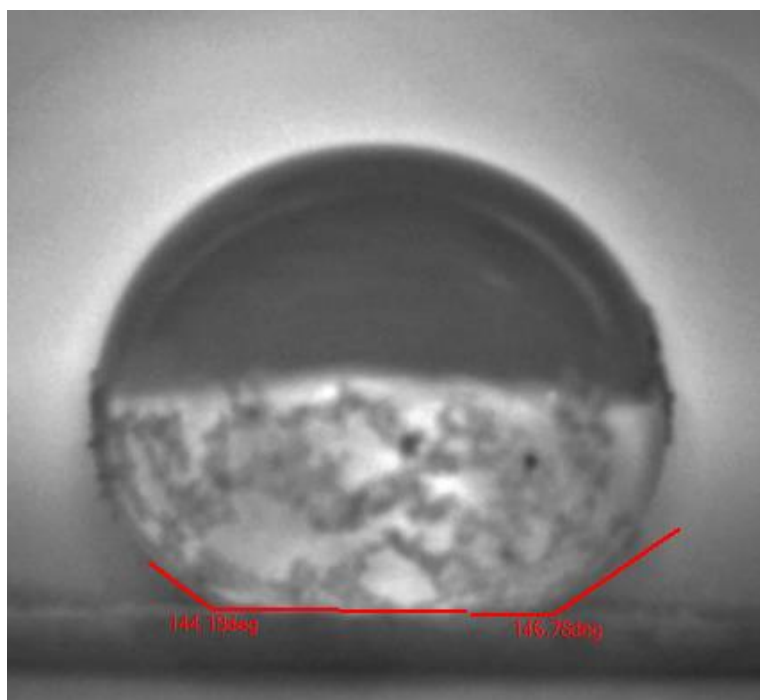


Рисунок 13 – Автоматичне вимірювання кута змочування в середовищі ScopePhoto

При використанні матеріалів з дрібнішими частинками – матеріал просто просушувався при температурі 60 °С протягом 30 хвили. Після чого на поверхню шарів наносилося маркування у вигляді двох паралельних міток на відстані 3 мм між ними. Підготовлені таким чином пластини витримували в парах рідини, змочування якою досліджувалося. Час проходження фронту змочування після занурення пластини до мітки фіксувався за допомогою відеозйомки з частотою 60 кадрів/сек, що дозволило досягти точності вимірювання часу до 0,1 с. Кількість вимірювань часу для кожного розчинника становила 5 разів, а середня похибка вимірювання у всьому масиві розчинників становила 6,9 %.

Для розрахунків класичне рівняння Уошберна було модифіковане (26) шляхом ряду припущень: 1. Вважалося що шлях змочування різними пробними рідинами є однаковим оскільки для проведення досліджень використовувалися одні і ті ж зразки. При цьому для гідрофільних частинок оксидів і карбонатів послідовність рідин була обрана від неполярних (ксилол, гексан) до полярних (спирти та вода),

оскільки останні зазвичай руйнують шар частинок після змочування; 2. Приймалося, що неполярна рідина порівняння (гексан) практично повністю змочує поверхню дослідних матеріалів, тобто значення косинусу його статичного кута змочування з цими поверхнями наближено дорівнює 1.

$$\cos\theta = \frac{\mu_B \sigma_\Gamma t_\Gamma}{\mu_\Gamma \sigma_B t_B} \quad (26)$$

де μ_Γ та μ_B – кінематична в'язкість гексану та води мПа×с, σ_Γ та σ_B – поверхневий натяг гексану та води в мДж/м² відповідно, t_Γ та t_B – час руху фронту змочування, с.

Поверхнева енергія твердих тіл визначається як термодинамічна функція, яка виражає енергію міжмолекулярної взаємодії цієї поверхні з контактуючими фазами (рідкою та газоподібною). Ступінь взаємодії на межі твердої та рідкої фаз (змочування) зазвичай оцінюють за показником косинуса кута змочування твердої поверхні рідиною ($\cos\theta$). При цьому, повному змочуванню поверхні відповідає значення $\cos\theta=1$, гідрофільною вважається поверхня при значеннях $\cos\theta$, які лежать у діапазоні від 0 до 1, гідрофобною – від (-1) до 0. Ці значення косинуса пов'язані з інтерпретацією рівняння Юнга-Дюпре, яке може бути записано в такому вигляді (27):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТВ} - \sigma_{ТВ-р}}{\sigma_p} \quad (27)$$

де $\sigma_{ТВ}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз тверде тіло-газ; $\sigma_{ТВ-р}$ – поверхневий натяг на межі тверде тіло-рідина; σ_p – поверхневий натяг рідини.

Очевидно, що знак косинуса визначається співвідношенням параметрів $\sigma_{ТВ}$ і $\sigma_{ТВ-р}$. Самі ж ці параметри є мірою енергетичного стану міжфазної поверхні. Іншими словами, змочування відбувається в тому випадку, якщо $\sigma_{ТВ-р} < \sigma_{ТВ}$ (спостерігається зменшення вільної поверхневої енергії), у протилежному випадку

- поверхня не змочується, оскільки створення міжфазного контакту вимагає підвищення енергії змоченої поверхні (ΔG має додатнє значення). Рівняння (2) має термодинамічний характер і дає змогу робити феноменологічні висновки, не вдаючись у подробиці процесів, що відбуваються на поверхні міжфазного контакту [6]. У свою чергу, це знижує точність прогнозування взаємодій при застосуванні цієї моделі.

Підхід Зісмана використовує рівняння (27) як базове. Але слід враховувати що відповідний метод визначення значення питомої поверхневої енергії є достатньо точним тільки для поверхонь із низькою полярністю [184]. Зокрема, він може бути застосований для об'єктів цього дисертаційного дослідження – низькополярних (за рахунок модифікації) поверхонь.

Основою цього підходу є використання припущення що поверхнева енергія твердого тіла еквівалентна критичному поверхневому натягу σ_k – поверхневому натягу такої рідини, яка повністю змочує поверхню, тобто $\theta = 0^\circ$, а $\text{Cos}\theta = 1$. В роботі σ_k знаходили методом графічної екстраполяції залежності $(1 - \text{Cos}\theta) = f(\sigma)$ до значення $(1 - \text{Cos}\theta) = 0$.

Відома модель Оуенса-Вендта [185], належить до так званих двокомпонентних, у ній значення поверхневого натягу розглядається як середнє геометричне значення дисперсійної (σ_D) і полярної (σ_P) його складових (28). Такий підхід дозволяє підвищити точність визначення поверхневої енергії, а через це і точність прогнозування поверхневих контактів.

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}, \quad (28)$$

де $\cos \Theta$ – рівноважний крайовий кут змочування; σ – поверхневий натяг ; P – відповідає полярній складовій; D – дисперсійній складовій; S – тверда поверхня; L – рідина.

Лінеаризована форма рівняння Оуенса-Вендта забезпечує те, що компоненти поверхневої енергії можуть бути знайдені графічним методом враховуючи що наведене вище рівняння має форму відповідного рівняння прямої лінії (29) $y = mx + b$, де:

$$\begin{aligned} y &= \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}}; \\ m &= \sqrt{\sigma_S^P}; \\ x &= \frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}; \text{ а також} \\ b &= \sqrt{\sigma_S^D} \end{aligned} \quad (29)$$

При цьому кожній рідині відповідає своя точка на графіку, а її положення по вісі абсцис визначається лише співвідношенням коренів полярної та дисперсійної компонент поверхневого натягу рідини, тобто є власним параметром системи. Таким чином, масив точок, який одержується при експериментальному вимірюванні значень кута змочування по суті є параметрами апроксимаційної кривої і підвищення кількості точок за умови точності встановлення параметрів рідин, які використовуються, підвищує точність методу в цілому. На плоских гомогенних поверхнях, втім, часто використовуються в якості пробних рідин лише дві: вода, як рідина з високою полярною складовою поверхневого натягу та диіодометан як рідина, у якої полярна складова поверхневого натягу відсутня.

В даній роботі особлива увага при визначенні поверхневої енергії приділялася вибору пробних рідин, приклад набору яких, враховуючи необхідність підвищення точності визначення поверхневої енергії за рахунок збільшення кількості експериментальних точок для апроксимаційної кривої наведено в Табл. 8. Розподіл компонентів поверхневого натягу в рамках багатоконпонентних теорій використано за даними джерел [186],[187].

Таблиця 8 – Поверхневий натяг пробних рідин

Рідина (CAS)	Поверхневий натяг, мДж/м ² (25°С)
Вода (7732-18-5)	72.1
Гліцерин (56-81-5)	64.0
Етиленгліколь (107-21-1)	48.0
Диметилсульфоксид (67-68-5)	44.0
Формамід (75-12-7)	58.0
Циклогексан (110-82-7)	25.2

Враховуючи вимоги до пробних рідин, які використовувалися в роботі, зокрема їх хімічну інертність по відношенню до поверхні, енергія якої визначається, наявність достатньої варіативності значень поверхневого натягу, низьку леткість, було запропоновано використовувати водно-етанольні суміші замість індивідуальних рідин. Додатковою перевагою використання таких систем є можливість як завгодно високої деталізації кривої. Окрім підвищення точності апроксимації це додатково дає змогу врахувати особливості змочування гетерофазних поверхонь, як буде показано в наступних розділах. І, в тому числі відчутно збільшити кількість експериментальних точок.

В ході виконання роботи, однак, було встановлено що існуючі в літературі апроксимаційні моделі характеризуються невисокою точністю, у зв'язку з цим запропоновано використовувати удосконалене рівняння (30) для розрахунків поверхневого натягу водно-етанольні сумішей:

$$\sigma_{\text{сум}} = \sigma_{\text{в}} - \left(1 + \frac{b \times X_{\text{в}}}{1 - a \times X_{\text{в}}}\right) \times X_{\text{EtOH}} \times (\sigma_{\text{в}} - \sigma_{\text{EtOH}}) + 10,7 \quad (30)$$

де $\sigma_{\text{в}}$ та σ_{EtOH} – поверхневий натяг води та етанолу відповідно; $X_{\text{в}}$ та X_{EtOH} – мольна доля води та етанолу відповідно; a та b –емпіричні коефіцієнти (0,963 та 0,897 відповідно).

Достовірність розрахункових значень поверхневого натягу етанольних сумішей була оцінена за співпадінням значень кутів змочування того ж самого субстрату індивідуальними пробними рідинами (рис. 14). Показано, що на пласкій поверхні анодованого алюмінію гідрофобізованого 1H,1H,2H,2H-перфторооктилтриетоксисиланом відхилення цих двох виборок знаходиться в межах $\pm 3,5\%$.

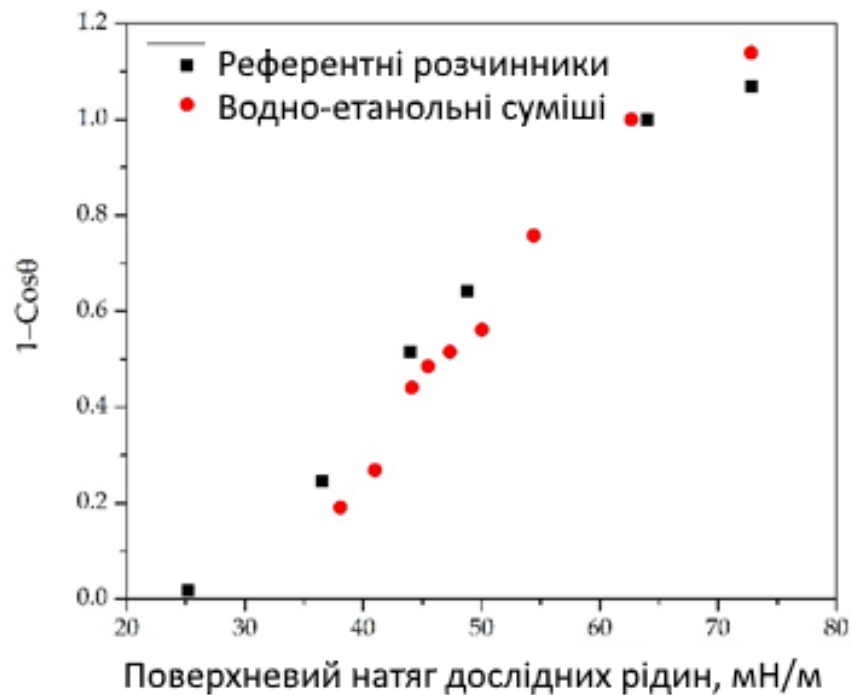


Рисунок 14 – Графіки Зісмана для ряду референтних розчинників та водно-етанольних сумішей.

Підходи визначення поверхневої енергії зразків Зісмана та Оуенса-Вендта успішно застосовуються на рівних поверхнях включаючи неполярні полімери (поліолефіни, фторовані полімери), порівняно полярні полімерні матеріали (поліестери, поліаміди, тощо) та деякі види мінеральних поверхонь з невисокою поверхневою енергією (наприклад, графіт).

При переході до текстурованих поверхонь, втім, спостерігається значна похибка, яка визначається наявністю поверхневої текстури. Це зумовлює аномальні

зміни значень кута змочування за рахунок утворення стану змочування Венцеля (підвищення або зменшення кутів змочування у випадку якщо еквівалентна поверхня є гідрофобною або гідрофільною відповідно) або Касі-Бакстера. В останньому випадку величиною, яка фактично спостерігається є кут змочування гетерогенної поверхні, яка складається частково з досліджуваного матеріалу, а залишкова площа займається контактом рідина-повітря. Власне, досягнення такого стану змочування є причиною виникнення супергідрофобних властивостей поверхні, а саме досягнення надвисоких кутів змочування вище 150° . Зниження кутів змочування нижче 10° досягається з тої ж причини – більша площа краплі контактує саме з повітрям, яке вона не в змозі змочити.

В роботі вперше описано характерну форму (рис. 15) кривих залежності кута змочування текстурованих поверхонь від поверхневого натягу пробних рідин. Ця крива є аномальною для моделі Зісмана і, по суті, відображає кілька станів змочування в залежності від відношення поверхневої енергії фаз, що контактують.

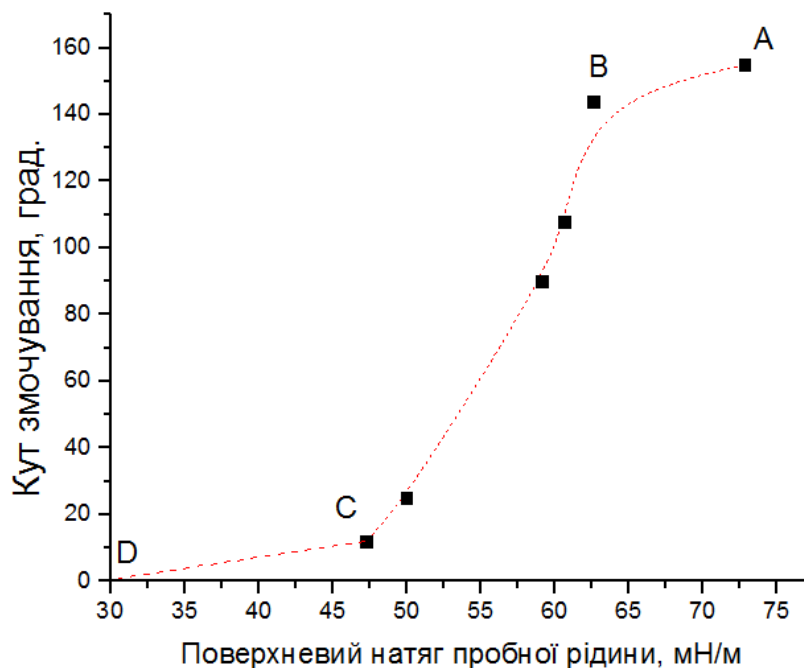


Рисунок 15 – Характерний вигляд кривої змочування текстурованих поверхонь

На кривих цього типу точка А відповідає змочуванню поверхонь водою, відповідно, сегмент А-В – стійкому стану Касі-Бакстера, в якому частина поверхні субстрату зайнята повітрям. Точка В відповідає початку переходу до стану Венцеля, який завершується в точці С. Тобто, в сегменті В-С спостерігається змішаний стан. Точка D відповідає критичному поверхневому натягу у відповідності до моделі Зісмана для аналогічно рівних поверхонь.

Слід зазначити відмінність точки С та точки D, що не дозволяє безпосередньо використовувати постулат Зісмана про те, що поверхнева енергія твердого тіла дорівнює поверхневій енергії рідини, яка його повністю змочує. Вірогідно, відмінність обумовлена капілярними ефектами в поверхневій текстурі, а саме тим фактом що при достатній долі спорідненості повне змочування досягається при вищих значеннях поверхневої енергії рідини ніж це б мало місце на пласких поверхнях.

Наявність такої аномалії на графіку Зісмана може слугувати джерелом інформації про стійкість поверхні до дії рідин зі зниженим поверхневим натягом, оцінкою міри «полярності» виступів поверхні з якими контактує крапля. Метод є дуже чутливим до невеликих змін в складі поверхневих шарів матеріалів з низькою енергією.

2.2.3. Методи визначення стійкості водовідштовхувальної здатності покриттів

Важливим завданням роботи було визначення стійкості водовідштовхувальної здатності текстурованих поверхонь до дії факторів зовнішнього середовища. Для дослідження було обрано такі фактори як довготривала дія статичної води, ультрафіолету, динамічна дія води комбінована з ультрафіолетовим випромінюванням та дія абразивних частинок – типові в умовах непромислових атмосфер за класифікацією ISO 9223.

Стійкість поверхонь до статичної дії води визначалася зануренням зразків в ємність з дистильованою водою на глибину 4 см та витримкою в ній протягом визначеного часу. Кожні 30 хв. витримки зразки виймали, воду, яка залишилася зв'язаною за рахунок капілярних сил на поверхні зливали, а залишки просушували при температурі 60 °С до постійної маси. Після охолодження поверхонь до кімнатної температури визначали їх параметри змочування.

Випробування на стійкість до ультрафіолетового випромінювання проводили за стандартними процедурами, визначеними стандартом ASTM D 4329 та стандартними практиками ASTM G 154 і ASTM G 151. Для імітації сонячного світла в середньому та короткому діапазоні УФ-хвиль використовувалася флуоресцентна лампа 340 UVA потужністю 400 Вт. 12-годинний цикл випробувань відповідав стандарту ASTM 4329 Цикл А: 8 годин ультрафіолетового опромінення неізолюваної чорної панелі при контрольованій температурі 60 ± 3 °С з наступним 4-годинним періодом конденсації при температурі 50 ± 3 °С.

Для випадку випробування стійкості покриття до комплексного впливу факторів навколишнього середовища стандартна методика була скоригована наступним чином. Зразок встановлювався на обертовий (1 c^{-1}) циліндр, занурений в циркулюючу дистильовану воду на $1/3$ його діаметра (з постійно контрольованою провідністю не більше 5 мкСм/см). Час циклу, температура і співвідношення світла/темряви залишалися незмінними. Цей цикл з обертанням зразка надалі буде позначатися як модифікований цикл.

Після експонування в динамічному середовищі зразки висушувалися при кімнатній температурі в сухому ексікаторі та кондиціонувалися не менше 3 діб в середовищі з 30 % вологістю після чого проводилося дослідження зміни їх морфології, хімічного складу, параметрів змочування, тощо.

Стійкість поверхонь до дії потоку абразиву визначався за методикою ASTM D968-22, яка полягає у встановленні зміни цільового параметру (кут змочування та кут скочування поверхонь, зміна їх маси) при дії на цю поверхню абразивних

частинок (кварцового піску фракцією 100-250 μm) фіксованої маси. Кількість абразиву контролювалася порціями по 25 г, висота падіння частинок піску складала 150 см, кут під яким встановлена поверхня зразку до дії потоку - 45° . Після проходження кожної порції абразиву зразки обдувалися стисненим повітрям для видалення залишків абразиву та фрагментів винесеної структури покриття, після чого встановлювалися цільові параметри поверхні.

Визначення стійкості покриттів до дії рідин з пониженим поверхневим натягом по відношенню до води для встановлення мінімального його значення, при якому зберігався стан Касі, а відповідно і високі водовідштовхуючі властивості, за методом виконання є аналогічним по відношенню до описаного в розділі 2.2.2 методу експериментальної побудови кривої Зісмана або Оуенса-Вендта. Фіксувалося значення найменшого поверхневого натягу рідини, при якому стан змочування Касі-Бакстера залишався стабільним. Порівнюючи ці значення різних поверхонь можна було заключити яка з них характеризується вищою полярністю, або більше поляризується під час перебігання деструкційних процесів.

2.3. Статистична обробка результатів експериментів

Первинна обробка експериментальних результатів та знаходження довірчих інтервалів і середнього значення в роботі виконувалося за допомогою t-критерія Стьюдента при умові рівня довірчої вірогідності $P_d = 95\%$. Оцінка меж довірчого інтервалу проводилася за формулою (31):

$$X = \frac{\sigma \times t_s}{\sqrt{n}} \quad (31)$$

де σ – середньоквадратична похибка дослідження, t_s – табличне значення t-критерія Стьюдента, n – кількість дослідів у вибірці;

В тому випадку якщо використовувалися стандартні методики із зазначеним алгоритмом статистичної обробки результатів – вони приймалися як робочі при обробці експериментальних даних.

Середньоквадратичне відхилення результатів дослідження розраховувалося за формулою (32):

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (32)$$

де x_i – результат експерименту, \bar{x} - середньоарифметичне значення таких результатів; n - кількість проведених експериментів в рамках виборки.

Встановлення відтворюваності результатів експериментів та розрахунок необхідної кількості паралельних дослідів було проведено за рахунок використання критерію Кохрена, а саме:

- 1) для кожної серії паралельних дослідів розраховано середнь арифметичне значення функції відклику (33):

$$\bar{y} = \frac{1}{k} \times \sum_{i=1}^k y_i \quad (33)$$

- 2) перевірки відтворюваності досліджень визначено розрахунковий критерій Кохрена (34):

$$G_p = \frac{\max S^2}{\sum_{i=1}^k S_k} \quad (34)$$

де – $\max S^2$ максимальне значення середньоквадратичної дисперсії, а – $\sum_{i=1}^k S_k$ сума розрахункових значень дисперсії;

Результати розрахунків порівнювалися з табличними значеннями критерія Кохрена для достовірності 0,95.

При проведенні апроксимації для перевірки гіпотез використовувався f-критерій Фішера.

Більшість статистичних оцінок, апроксимацій, проводилося за рахунок використання вбудованих модулів статистичної обробки Microcal Origin 7,0; MathCAD, а також розрахунків, запрограмованих в середовищі MS Excel.

Висновки до розділу 2

Обґрунтовано вибір адитивної технології одержання водовідштовхуючих текстурованих поверхонь за рахунок формування тонкошарових органо-мінеральних покриттів, в яких роль формуючих мікро- та нанoeлементів поверхневої структури виконували мінеральні високодисперсні частинки неорганічних солей та оксидів, а плівкоутворювача – органорозчинні полімери, що дозволяє використовувати промислово розвинену технологію виробництва та нанесення лакофарбових матеріалів і відповідне обладнання та вирішує питання масштабованості і завищеної собівартості таких поверхонь;

1. Показано що використання пірогенного кремнезему та цього ж матеріалу, частинки якого синтезовані за методом Стобера дозволяє одержати нанорівень текстури з гнучким варіюванням розмірів первинних частинок від 30 до 300 нм і вище. Для реалізації мікрорівня текстури обрано ряд промислово доступних матеріалів з відповідним гранулометричним розподілом розмірів частинок та варіюванням їх форми. Обґрунтовано можливість використання валоризованих відходів (червоний шлам, фільтр-перліт) в якості мікророзмірних елементів текстур;

2. Обґрунтовано вибір екстрактивного методу текстурування поверхонь металів – абляція за допомогою фемтосекундного лазера, придатний до масштабування та утворення як мікрорівня текстури, так і нанорівня за рахунок використання ефекту LIPSS;

3. Враховуючи полярний характер поверхні елементів текстур, які одержуються як в адитивному, так і в екстрактивному методах, запропоновано ряд

кремнійорганічних та аліфатичних карбонових поверхонь в залежності від реакційної здатності останніх.

4. Обрано загальні інструментальні методи дослідження хімічного складу та структури одержаних поверхонь, описано розроблені автором методики оцінки змочуваності текстурованих поверхонь, їх стійкості в умовах дії факторів зовнішнього середовища.

5. Розроблено методику визначення поверхневої енергії текстурованих матеріалів як гетерофазних систем, в яких роль поверхні контакту виконують виступи текстури, а другою фазою є оклюдоване між ними повітря, що зумовлює виникнення аномалії змочування Касі-Бакстера. Вперше описано характерні для текстурованих поверхонь аномалії графіків Зісмана.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях (Додаток А): [1, 2, 4, 6, 7, 8, 14, 15, 17, 18, 21, 22].

РОЗДІЛ 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ТОПОГРАФІЇ АДИТИВНИХ ТЕКСТУР ТА РЕГУЛЮВАННЯ ЇХ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ

Текстура поверхні супергідрофобних покриттів може бути сформована в тонкому шарі принципово двома шляхами: адитивним – через нанесення додаткових шарів або екстрактивним – через видалення частини вихідної поверхні. Адитивний спосіб формування текстури може бути реалізований такими шляхами як використання лакофарбових систем на основі летких рідин, які видаляються в ході отвердження покриття при дотриманні співвідношення наповнювач: плівкоутворювач значно вище критичної концентрації; проведенні золь-гель синтезу безпосередньо на субстраті з утворенням гібридного мікро-нанотекстурованого покриття; конденсації з газової фази; проведенні повітряного напилення наночастинок, розплаву восків та полімерів. тощо.

Використання збіднених плівкоутворювачем систем при цьому здається найбільш практичним, оскільки використовує добре інструментально і технологічно розвинені прийоми до нанесення рідких лакофарбових матеріалів (занурення, пневматичне напилення, використання доктор блейду або ракельний метод), а також дає змогу використовувати широкий арсенал синтезованих плівкоутворюючих полімерних матриць з різними значеннями поверхневої енергії, стійкістю до дії агресивних факторів в експлуатаційних умовах, тощо. Наповнювачі та пігменти, які розглядаються при цьому в ролі формуючих текстуру елементів також можуть обиратися з широкого переліку класів матеріалів: починаючи від порівняно інертних дробленого мармуру та оксиду алюмінію з кубічними частинками до діатоміту, який характеризується розвиненим рельєфом та варіацією форм первинних частинок, які поєднують мікророзмірний та субмікронний рівень геометрії.

При реалізації адитивного способу, що ґрунтується на використанні збіднених плівкоутворювачем лакофарбових систем з підвищеною пористістю поверхні, вирішальну роль у формуванні топографічних особливостей відіграють геометричні параметри частинок наповнювачів, що використовуються. При

одночасному введенні до складу покриття частинок різних фракцій можливим є одержання ієрархічних мікро- та нанотекстур. Використання нерівномірних частинок (наприклад, викривлених плоских уламків, як у випадку фільтр-перліту) дає змогу одержувати високопористі структури з відкритими порожнинами. Незважаючи на велику кількість прикладів одержання таких структур, системний науковий підхід до формування таких структур на даний момент відсутній, зокрема незрозумілим залишається вплив розмірів частинок мікророзмірної фракції на характерні значення параметрів змочування поверхонь, патерни організації суміші мікро- та нанорозмірних частинок, вплив розподілу частинок за розмірами на значення критичної поверхневої енергії переходу зі стану Касі до стану Венцеля.

Також в ряді робіт [188] констатується вирішальний вплив введення нанорозмірних частинок для формування високих водовідштовхуючих властивостей, але чисельне порівняння ефективності мікро- та нанорівня організації текстури на момент написання роботи не здійснено. Також відкритим залишається питання по стабільності станів змочування в залежності від рівня організації текстури та співвідношення цих рівнів.

Перспективним шляхом адитивного формування топографії є використання золь-гель синтезу, зокрема процесу Стобера. В класичному варіанті він може бути джерелом мікро- та наночастинок – наповнювачів для лакофарбових матеріалів. В той же час відомо, що зміна умов проведення класичного стоберівського синтезу призводить до одержання агломерованих частинок з певною адгезією до субстратів, що може бути використано для синтезу безпосередньо покриттів. На даний час умови одержання таких покриттів досліджені недостатньо, як і аспекти тонкого регулювання розмірів продукту синтезу.

Основним завданням даного розділу є формулювання наукових засад одержання топографічних елементів адитивних поверхневих структур. Ці шляхи проілюстровані з використанням як мікророзмірних дисперсних наповнювачів лакофарбових матеріалів, широко вживаних у відповідній технології, так і наночастинок кремнезему, в тому числі продуктів золь-гель синтезу.

Окрема увага приділяється валоризованим відходам: фільтр-перліту та червоному шламу, на прикладі яких проілюстрована можливість зниження собівартості та відповідно, підвищення масштабованості технології одержання водовідштовхуючих поверхонь адитивним методом. А також, запропоновано спосіб утилізації цих техногенних відходів.

Враховуючи те, що кінцевою метою текстурування є одержання високоефективних водовідштовхуючих покриттів – в розділі розглядається також хімічна модифікація поверхні таких частинок з метою зниження її поверхневої енергії. Розглянуто як традиційні для наповнювачів гідрофобізатори – стеаринову кислоту і її солі, так і кремнійорганічні модифікатори включаючи алкоксилани.

3.1. Нанорозмірні елементи текстури

В роботі в якості основного агента формування нанорівня текстури розглядався двоокис кремнію з частинками відповідних розмірів. Таким вибір обумовлений тим, що наразі існує широкий перелік комерційно доступних продуктів даного типу, що дало змогу порівнювати ефективність формування текстур в залежності від таких факторів як агрегація, розмір первинних частинок, типу поверхневої обробки, тощо. Наночастинки диоксиду кремнію, або їх ансамблі можуть бути одержані такими методами як золь-гель синтез, зокрема, метод Стобера та пірогенним шляхом [189].

3.1.1. Золь-гель синтез Стобера

Одержання частинок методом золь-гель синтезу Стобера було проведено у відповідності до методики, наведеної в розділі 2.1.2.2. цієї роботи. Після проведення реакції одержані частинки було промито деіонізованою водою кілька (до 10) разів, після чого було видалено залишки розчинників за допомогою ротаційного випарювача.

Для отримання наночастинок різних розмірів було використано 4 пари розчинників, при чому, одним з розчинників в кожній парі був спирт. Варіювання термодинамічних показників системи відбувалося за рахунок зміни співрозчинника. Таким чином, пари розчинників були такими: ізобутанол + тетрагідрофуран, ізобутанол + етилацетат, ізобутанол + ксилол, ізопропанол + бутилацетат. Використання ізопропанолу в 4-ій парі дало змогу оцінити вплив зміни термодинамічних характеристик основного розчинника (спирту) на геометрію отриманих частинок. Для більш детального вивчення основного питання даної роботи були використанні різні співвідношення спирту і співрозчинника, а саме – 3:1, 2:1, 1:2, 1:3, 0:4, іншими словами концентрація співрозчинника становила 25, 33, 66, 75, 100 мас. %.

Термодинамічні показники дисперсійних (δ_D), полярних (δ_P) та водневих (δ_H) взаємодій розчинників, використаних в дослідженні, наведені у Табл. 9.

Таблиця 9 – Термодинамічні показники розчинників

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

Як видно з Табл. 9, серед використаних розчинників є як сильно полярні рідини (тетрагідрофуран та етилацетат) так і відносно неполярні (ксилол). За вихідними параметрами Хансена з Табл. 9 були розраховані термодинамічні показники пар розчинників за формулою (35) у відповідності до їх концентрації:

$$\delta_i = \frac{a \times \delta_{i1} + b \times \delta_{i2}}{a + b} \quad (35),$$

де $i = D, P, H$; 1 – спирт, 2 – спів-розчинник, а і b – концентрація спирту і спів-розчинника відповідно у мас. %.

Першим етапом аналізу отриманих синтезом Стобера наночастинок SiO_2 було вимірювання їх розмірів на фотографіях електронного мікроскопа. Приклади цих фотографій для усіх систем із вмістом 66 мас. % спів-розчинника представлені на Рис. 16.

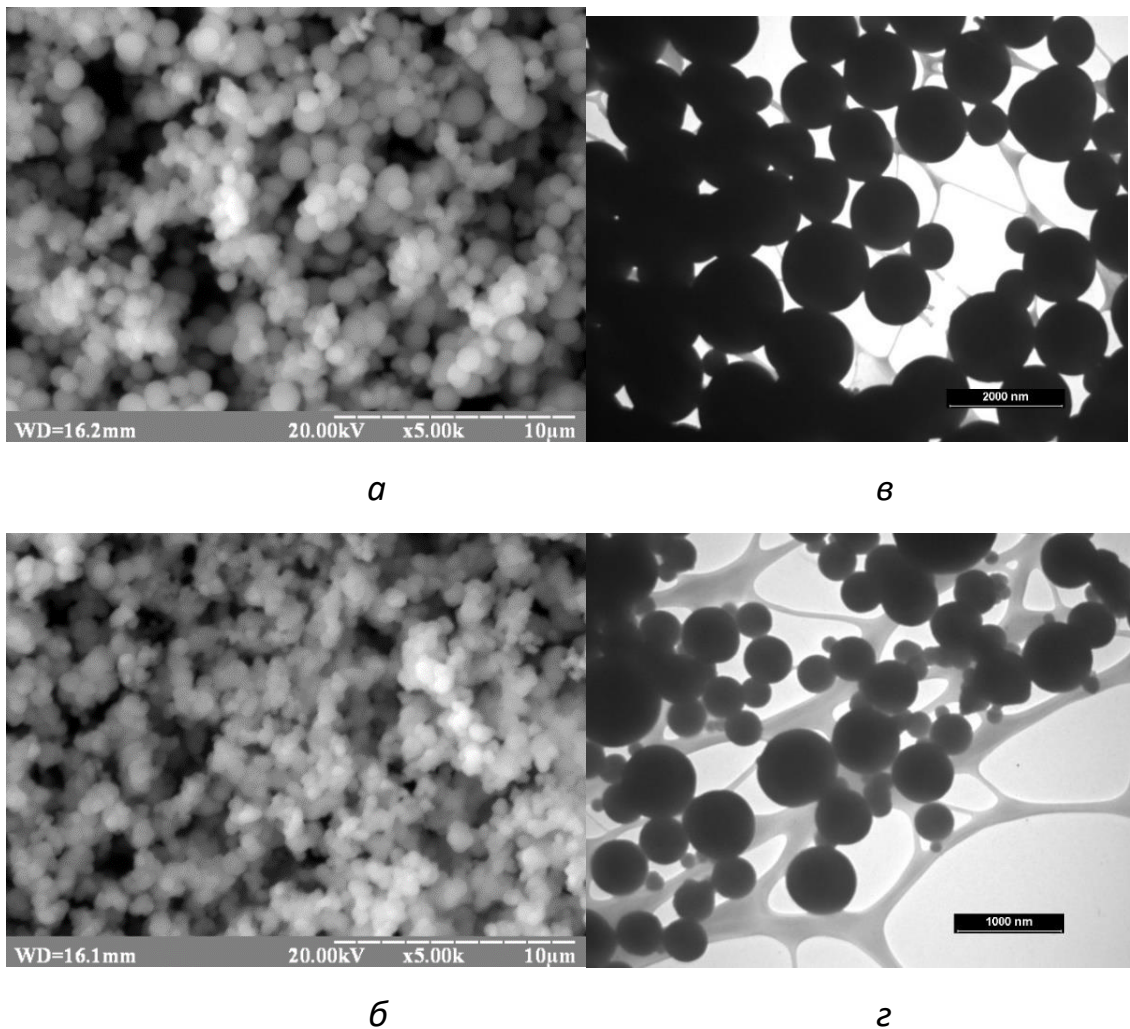


Рисунок 16 – Структура частинок кремнезему експериментальних систем:

a – ізобутанол та тетрагідрофуран; *б* – ізобутанол та етилацетат;

в – ізобутанол та ксилол; *г* – ізопропанол та бутилацетат.

З наведених на Рис. 16 фотографій видно, що наночастинки, отримані в системах *a* і *б* виглядають досить рівномірними, в порівнянні з тими, що утворилися в інших двох. Також варто відмітити, що частинки цих систем проявляють порівняно більшу схильність до агрегації.

На основі виміряних значень розмірів наночастинок було побудовано інтегральні гранулометричні криві для кожної з систем. За інтегральними кривими, представленими на Рис. 17, можна судити про рівномірність розподілу частинок кремнезему за розміром та їх середній розмір в експериментальних системах. Так, за даними кривими видно, що частинки систем *a* і *б* демонструють більшу рівномірність в порівнянні із системами *в* і *г*, при чому найбільшою рівномірністю володіють частинки, отримані в тетрагідрофурані.

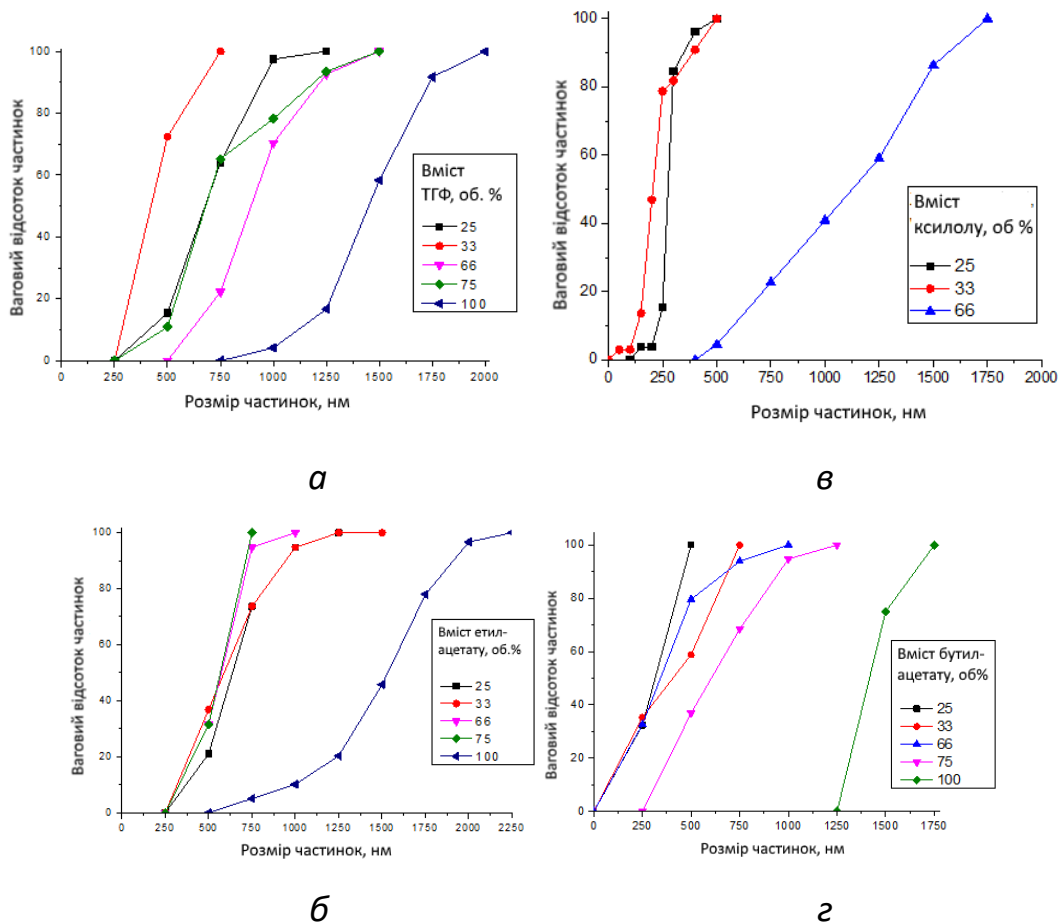


Рисунок 17 – Інтегральні криві розподілу частинок кремнезему за розміром у системах:

a – ізобутанол та тетрагідрофурани; *б* – ізобутанол та етилацетат;
в – ізобутанол та ксилол; *г* – ізопропанол та бутилацетат.

Аналіз середнього розміру наночастинок дає схожі результати: найбільшими частинками характеризуються пари *a* (500-875 нм) і *b* (500-650 нм), дещо меншими розміри мають частинки системи *c* (250-600 нм). Найменші частинки розміром 200-250 нм складають основну масу кремнезему, отриманого в присутності ксилолу (рис. 17, *в*).

Також, під час виконання аналізу мікрофотографій було отримано дані про мінімальний, середній та максимальний розміри частинок для кожної з рецептур. Усі отримані дані представлені у вигляді табл. 10.

Таблиця 10 – Мінімальний, середній та максимальний розміри частинок SiO₂

Вміст розчинника, мас. %	Розмір частинок кремнезему, нм											
	Ізобутанол та тетрагідрофуран			Ізобутанол та Етилацетат			Ізобутанол та Ксилол			Ізопропанол та Бутилацетат		
	мін	сер	макс	мін	сер	макс	мін	сер	макс	мін	сер	макс
25	451	697	1231	368	650	1355	107	271	426	62	249	337
33	323	470	699	354	629	1178	38	226	494	86	370	634
66	545	887	1306	311	547	758	485	1083	1658	49	373	821
75	367	736	1259	339	536	695	-	-	-	334	649	1218
100	965	1455	1898	583	1413	2108	-	-	-	129 3	142 8	1513

Збільшення концентрації спів-розчинника (табл. 10) призводить до зростання отриманих в їх середовищі частинок діоксиду кремнію. Найбільшим розміром характеризуються частинки, які утворилися в системі ізобутанол + тетрагідрофуран, при чому таке судження справедливе для рецептур з будь-яким вмістом спів-розчинника, на відміну від систем із ксилолом та бутилацетатом. Пара

ізобутанол + етилацетат в цілому демонструє схожі результати, але з меншими мінімальними та середніми розмірами частинок. Варто також відзначити, що ця пара характеризується найбільшими розмірами частинок за концентрації співрозчинника у 25, 33 та 100 мас. %. Проведення синтезу Стобера в присутності ксилолу в області низьких концентрацій дало можливість отримати частинки із найменшим середнім розміром.

Цікавим є те, що надлишок співрозчинника в системі (концентрація > 50 мас. %) призводить до стрімкого росту частинок діоксиду силіцію, про що свідчать показники розмірів частинок при вмісті 66 мас. % ксилолу. Схожа зміна тенденції до збільшення розмірів наночастинок SiO₂ спостерігається й у випадку ізопропанолу із бутилацетатом, щоправда ця зміна має місце за умови відсутності спирту. Крім того, наявність одного розчинника, а саме бутилацетату може бути передумовою для синтезу частинок розміром > 1 мкм. Про це свідчать дані табл. 10, що стосуються розмірів частинок четвертої системи за концентрації 100 мас. % співрозчинника.

Більш інформативною ілюстрацією залежності розмірів частинок діоксиду кремнію від термодинамічних характеристик розчинників є побудова трикутників Гіббса. Особливістю цих трикутників є можливість використання кожної сторони трикутника в якості вісі, що відповідає одному з трьох параметрів Хансена. Таким чином, це дає змогу зобразити на такому графіку динаміку зміни розміру наночастинок діоксиду кремнію у термодинамічних координатах усіх використаних розчинників. Для більш ілюстративного відображення результатів було побудовано трикутник Гіббса для середніх розмірів наночастинок (рис.18).

Зображені на рис 18. залежності розмірів частинок діоксиду кремнію від термодинамічних параметрів розчинників, можна пояснити за допомогою даних Табл. 9. Так, зміна розмірів частинок, утворених системами з тетрагідрофураном і етилацетатом проілюстрована відрізком ВС на рис. 18. Причиною такої практично ідентичної поведінки може бути велика схожість кожного з трьох термодинамічних параметрів цих розчинників.

Розміри частинок, що відповідають парі ізобутанол та ксилол відмічені на відрізку FE, який знаходиться у нижній частині рис. 18, оскільки молекули ксилолу характеризується найменшими значеннями полярної та водневої взаємодій. І, нарешті, розміри частинок, отриманих в розчині бутилацетату із середніми на фоні інших розчинників термодинамічними параметрами представлені відрізком AD посередині виділеної області трикутника.

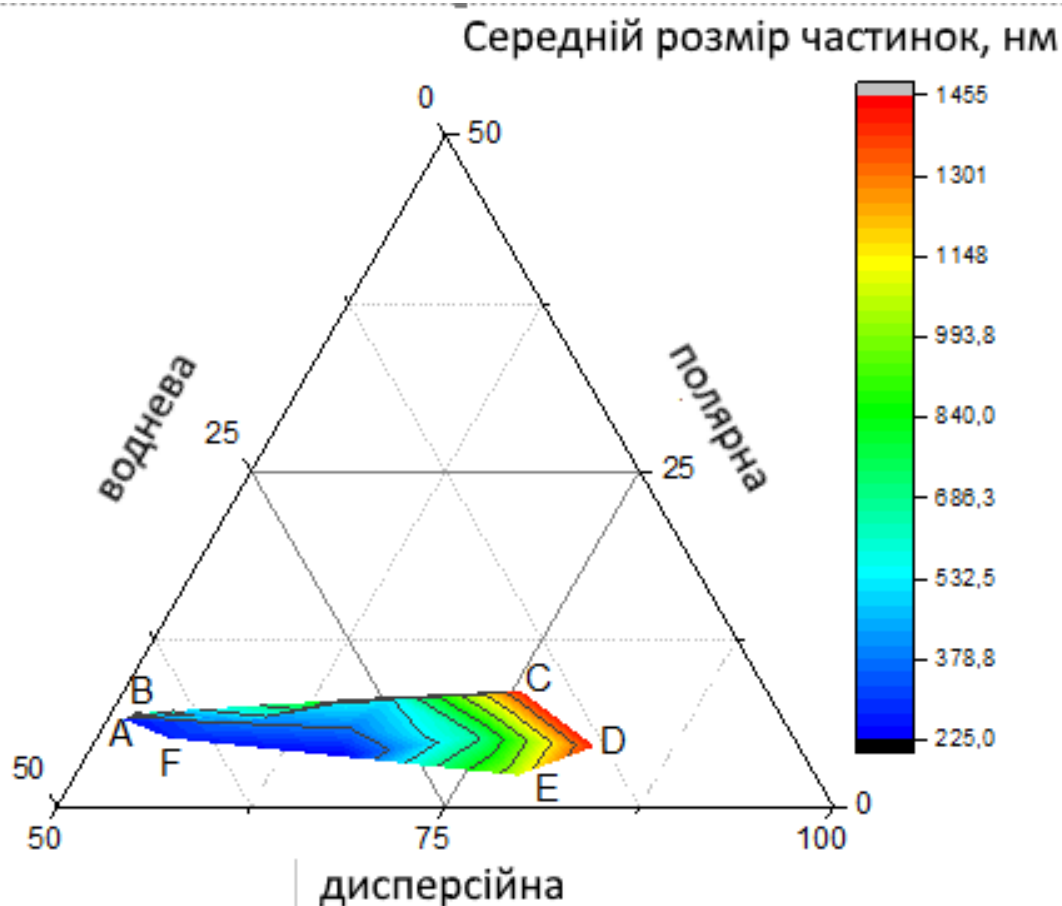


Рисунок 18 – Залежність величини наночастинок SiO_2 від термодинамічних показників розчинників.

Розглянемо вплив кожного з параметрів окремо. Зростання дисперсійного параметру супроводжується пропорційним збільшенням розмірів частинок діоксиду кремнію. Цю тенденцію можна спостерігати на трикутнику, де збільшення розмірів відбувається в напрямку росту цього параметру. Про це також свідчать показники середнього розміру частинок, утворених в системі ізобутанол + тетрагідрофуран, яким відповідає лінія BC на трикутнику.

Дисперсійні складові цих розчинників складають 15,8 і 16,8 відповідно, що вказує на збільшення значення сумішевого дисперсійного параметру цієї системи при збільшенні вмісту тетрагідрофурану, яке супроводжується збільшенням розмірів частинок SiO_2 . Оскільки у тетрагідрофурану дисперсійна складова мало не найбільша серед усіх використаних розчинників, то і середній розмір частинок, утворених в цій системі, є найбільшим для кожної рецептури. Виняток становить тільки пара ізобутанол + ксилол, середній розмір частинок якої за концентрації спів-розчинника 66 мас. % більший в порівнянні з частинками рецептури з тетрагідрофурану. Це можна пояснити тим, що у ксилолу дисперсійний складник параметру Хансена ще більший, ніж у тетрагідрофурану і становить 17,8.

Можна припустити, що різке збільшення усіх розмірів частинок діоксиду кремнію, отриманих в присутності 66 мас. % ксилолу також пов'язане з переважанням цієї речовини в розчині, внаслідок чого дисперсійна взаємодія в ньому стає значно сильнішою.

Параметр полярної взаємодії між молекулами спів-розчинника загалом має схожий вплив на розміри наночастинок, отриманих в ході синтезу Стобера. На це вказує зосередженість частинок великих розмірів у верхній частині виділеної області трикутника на Рис. 18. Чисельно ця тенденція підтверджується значеннями розмірів частинок у табл. 10, які є найменшими для пари ізобутанол + ксилол (відрізок FE).

З усіх використаних розчинників, ксилол демонструє найменшу полярну складову у 1,0, що і зумовлює місцезнаходження відрізка FE у нижній частині трикутника, яка ілюструє системи з найменшою полярною взаємодією. Оскільки поступове зниження полярності розчину все одно супроводжується збільшенням утворених в ньому частинок SiO_2 , то можна зробити висновок про порівняно сильніший вплив дисперсійного параметра на розмір частинок.

Параметр водневих зв'язків. Загальна тенденція до збільшення розмірів частинок діоксиду кремнію зі зменшенням вмісту спирту в реакційній системі вказує на те, що зміна параметру водневих зв'язків обернено пропорційна зміні розмірів частинок. Такий висновок можна зробити виходячи з того, що у

ізобутанолу й ізопропанолу найбільші водневі термодинамічні показники в порівнянні з іншими задіяними в даній роботі розчинниками.

Таким чином, стоберівський синтез може розглядатися як достатньо гнучко регульований спосіб одержання елементів структури адитивних покриттів, середній розмір яких може варіюватися в межах від мікронів до десятків нанометрів в залежності від зміни термодинамічних параметрів розчинників, що використовуються в якості середовища для синтезу.

Відомо, що поверхня таких частинок однак є достатньо полярною, а її кут змочування водою – невеликим внаслідок високої щільності розташування поверхневих $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ груп [190]. Питання зниження поверхневої енергії цих частинок є дуже актуальним для досягнення надвисоких водовідштовхуючих властивостей, що характерні супергідрофобним поверхням.

3.1.2. Піролітичний двоокис кремнію

Піролітичний шлях на даний момент є більш промислово масштабованим і є основним для одержання серії продуктів Aerosil компанії Evonik. Слід відмітити що метод цього класу був розвинутий професіоналами з Інституту Хімії поверхні ім. О. Чуйка НАН України [192], [193] і впроваджений на ТОВ “Карпатинафтохім» (Івано-Франківськ, Україна). Основою піролітичного методу є реакція тетрахлориду силіцію з киснем. Факторами, які регулюють розмір та агрегованість частинок є, в першу чергу вміст та швидкість надходження реагентів до зони взаємодії.

В роботі розглянуто піролітичний кремнезем марки Aerosil R 972 як матеріал з низькоагерованими частинками, які не зменшуючи суттєво мікрорівень структури поверхні потенційно здатні до формування нано- рівня. Дисперсний кремнезем цієї марки є поверхнево обробленим диметилдихлорсиланом, що помітно на ІЧ-спектрах цього матеріалу (Рис 19).

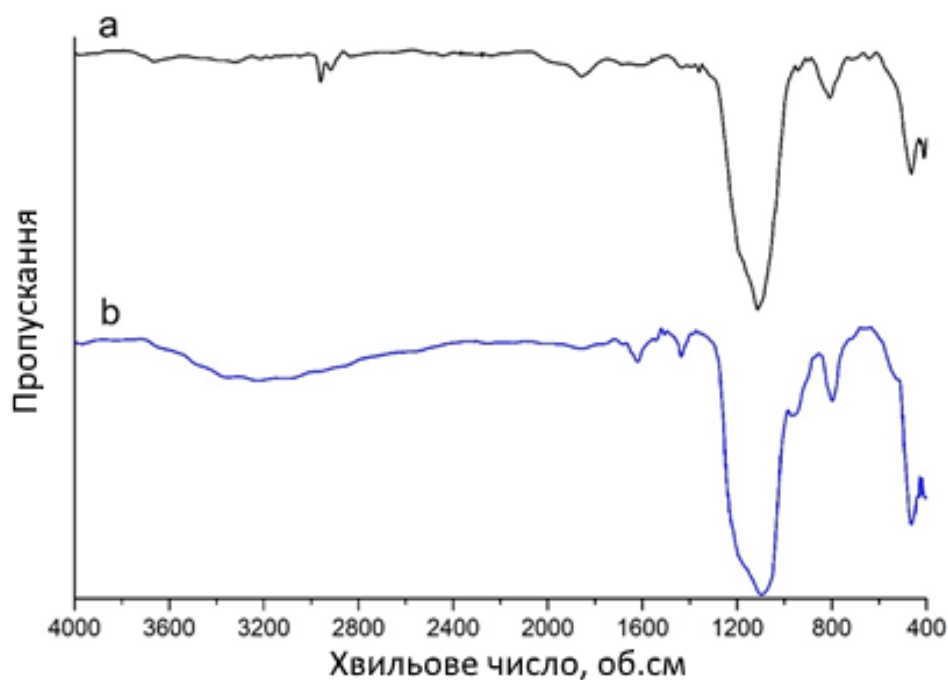


Рисунок 19 – ІЧ спектр: а) Aerosil R 972; б) наночастинок кремнезему;

Спектр гідрофобізованого нанорозмірного кремнезему (рис. 19 б) містить смугу валентних коливань зв'язку С-Н з координатами 2921 cm^{-1} та 2853 cm^{-1} , що вказує на очікувану [193] наявність алкільних груп на його поверхні в складі залишку модифікатора. Деформаційна частина спектру коливань алкільних груп, втім, екранується широкою смугою поглинання зв'язку Si-O з координатами 1100 cm^{-1} . Звертає на себе увагу відсутність в цьому спектрі широкої смуги поглинання, що відповідає валентним коливанням зв'язку =O-H в складі адсорбованої води з координатами 3400 cm^{-1} , яка є сильно вираженою у випадку немодифікованого кремнезему навіть після просушування на повітрі протягом 48 годин при температурі 105°C (рис. 19 а).

Поверхневу енергію нанорозмірного матеріалу було оцінено в рамках теорії Зісмана методом сидячої краплі. Для цього 1 г продукту Aerosil 972 диспергованого на магнітній мішалці та ультразвуковому подрібнювачі потужністю 50 Вт в середовищі 50 г ізопропанолу було нанесено пневмонапиленням на поверхню очищеного мікроскопного скла. Товщина шару гідрофобізованого кремнезему знаходилася в межах 60-90 мкм, що забезпечувало відсутність можливості контакту пробних рідин безпосередньо з поверхнею носія без змочування наночастинок.

Визначення кутів змочування матеріалу проводили з використанням спиртоводних сумішей з відомою поверхневою енергією в діапазоні від 25 до 72 мДж/м².

Як видно з Рис. 20, графік Зісмана відрізняється від своєї звичайної лінійної форми і приймає її лише в кінцевому сегменті, який відповідає стрімкому зниженню кута змочування внаслідок стрімкого переходу зі стану Касі до стану Венцеля та наступного капілярного всмоктування рідини шаром дисперсних частинок.

На першому сегменті графіку в межах від 50 до 72 мДж/м² кут змочування поверхні зберігається на рівні 145°, з 37,5 до 50 мДж/м² спостерігається перехідний період між станами краплі на поверхні матеріалу і нижче 37,5 мДж/м² – область повного змочування. Значення поверхневого натягу рідини, при якому кут змочування становить 90° складає 32 мДж/м², а критичне значення поверхневої енергії – 24,5 мДж/м², що наближається до значень вимірюваних в рамках роботи [194] – 23,5 мДж/м².

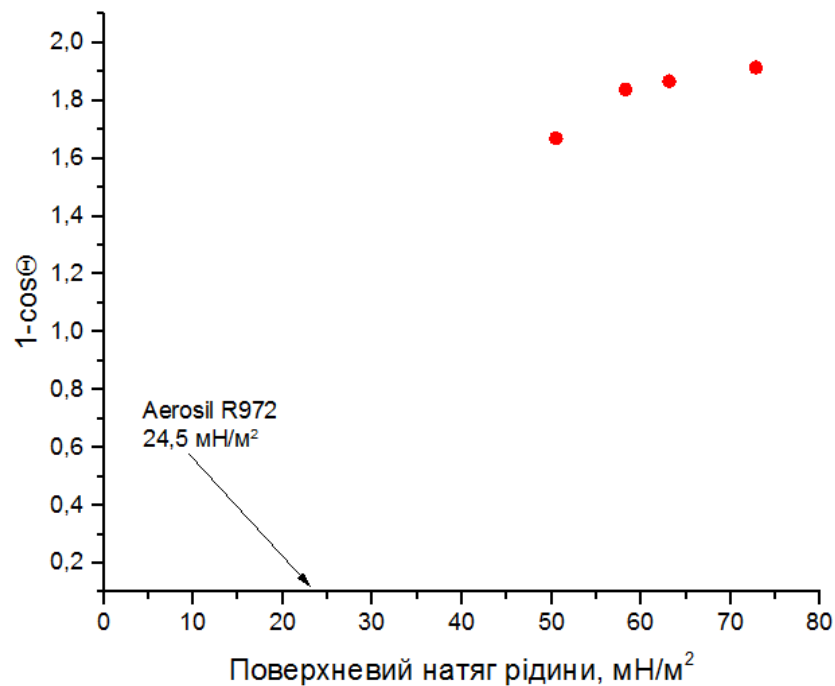


Рисунок 20 – Графік Зісмана для наночастинок матеріалу Aerosil R 972

В роботі [195] показано що для пласких поверхонь, оброблених силанами характерні дуже близькі значення поверхневої енергії та кутів змочування, що дозволяє резюмувати одержані результати: значення критичного поверхневого натягу супергідрофобних поверхонь близьке до цих значень для пласких поверхонь. Велике практичне значення при цьому має положення точки переходу від лінійного першого сегменту кривої, оскільки воно характеризує стійкість супергідрофобного покриття до рідин зі зниженими значеннями поверхневої енергії.

Таким чином, показано що наночастинки двоокису кремнію після гідрофобізації та нанесення на субстрат можуть забезпечувати високі значення кутів змочування водою – до 145° , що однак не може вважатися супергідрофобним станом. Такі системи мають високу стабільність до дії рідин з низьким поверхневим натягом (втрата стану Касі спостерігається нижче 46 мДж/м^2). Недосяжність супергідрофобного стану на цих системах може бути пояснена, в першу чергу, геометрією первинних частинок, яка є близькою до сферичної. Це не дозволяє реалізувати потенціал капілярного відштовхування (як це спостерігається у випадку коли формуючі елементи структури утворюють капіляри значної глибини) та принцип оберненості структури, що врешті решт просторово робить можливим виникнення стану Венцеля.

Втім, повна конверсія початково гідрофільної поверхні частинок SiO_2 у водовідштовхувальний стан свідчить про високу ефективність гідрофобізації та перспективність використання цих частинок в якості нанорівня ієрархічних текстур, які за рахунок своєї геометрії будуть здатні реалізувати супергідрофобний стан змочування Касі. Цей потенціал найбільш доцільно використовувати в адитивних покриттях разом з додатними для утворення мікрорівня текстури мінеральними частинками, в свою чергу гідрофобізованими на відповідному рівні.

3.2. Мікророзмірні елементи текстури

Створення адитивних покриттів з ієрархічними структурами поверхні передбачає використання мікророзмірних елементів, розміри яких варіюватимуться в межах від долей до десятків мікрометрів. Верхня межа при цьому встановлюється обмеженнями технології одержання таких покриттів, а в більш широкому сенсі – придатністю підходу до масштабування. В даній роботі на роль мікророзмірних елементів текстури були розглянуті як кандидатури класичних наповнювачів для лакофарбових матеріалів, оскільки наразі це продукти з низькою собівартістю та високою відтворюваністю фізико-хімічних властивостей. Також, враховуючи особливості стану змочування Касі-Бакстера було запропоновано використовувати нетипові для лакофарбових покриттів матеріали з лускунчастими частинками неправильної форми, а саме перлітовий відсів. Частинки подібних лускунчастих матеріалів неправильної форми при нанесенні з суспензій нездатні утворювати щільні структури, що зумовлює формування пористих шарів з високими показниками шорсткості, що є бажаним для формування станів змочування Касі і Венцеля при умові власної гідрофобності матеріалу. В розділі також розглядається можливість використання валоризованих відходів, зокрема регенованого фільтр-перліту, що застосовується в харчовій промисловості в процесі рафінації олії в якості допоміжної мембрани. А також такого техногенного відходу як червоний шлам, який має мікророзмірні частинки.

3.2.1. Поверхні на основі частинок карбонату кальцію

Карбонат кальцію є одним з найбільш вживаних наповнювачів в промисловості лакофарбових покриттів, пластичних мас та еластомерів завдяки низькій собівартості та відносній інертності поверхні. Широке використання зумовило формування двох основних видів наповнювачів цього класу: традиційної осадової крейди та фракційного дробленого мармуру. Другий матеріал в останній час набуває все більшого розповсюдження по перше за рахунок високої

відтворюваності якості в незалежності від типу родовища, а по-друге – висока кристалічність матеріалу зумовлює низьку розвиненість та активність його поверхні [196], що дозволяє підвищувати його вміст в композитах при дотриманні докритичних концентрацій, тобто забезпечує збереження технологічних та експлуатаційних властивостей. Мікрокальцит, таким чином є прикладом індивідуальних дисперсних частинок. Він використовується в роботі в якості модельного матеріалу для встановлення зв'язку між розміром мікророзмірного топографічного елемента та водовідштовхуючими властивостями поверхні на його основі.

Хімічно-осаджена крейда, зокрема у формі арагоніту, не використовувалася в роботі, оскільки має порівняно високу питому поверхню, що обумовлює підвищену її потребу в плівкоутворювачі.

Для проведення дослідження було використано подрібнений кальцит (CaCO_3). Матеріал було підготовлено висушуванням при температурі $105\text{ }^\circ\text{C}$. Для модифікації його поверхні було використано стеаринову кислоту.

Процес обробки поверхні було проведено в 1 мас. % етанольному розчині. Після витримки 5 г карбонату кальцію в 30 мл розчину протягом 24 годин, рідина над осадом була декантована, а частинки промити етанолом у фільтрувальній воронці Бюхнера до одержання ІЧ-спектрально чистого фільтрату.

Спектр карбонату кальцію, обробленого стеариноюю кислотою (далі $\text{CaCO}_3\text{-tSt}$) (рис. 21. с) містить дві смуги поглинання 2930 та 2832 cm^{-1} , які відносяться до валентних коливань зв'язку С-Н в складі вуглеводневих груп аліфатичного типу стеаринової кислоти. Це підтверджує фіксацію модифікатора на поверхні кальциту з можливим утворенням солі – стеарату кальцію, гідрофобна частина молекул якої орієнтована назовні від поверхні.

Інша характерна частина спектру стеаринової кислоти – валентні коливання зв'язку – $\text{C}=\text{O}$ з координатами 1698 cm^{-1} , смуга деформаційних коливань С-Н з координатами 1462 cm^{-1} і т. ін. є екранованими смугами поглинання кальциту (пор.

з Рис. 21 а): це стосується деформаційних смуг з координатами 1425 см^{-1} , асиметричних коливань 875 см^{-1} та 712 см^{-1} .

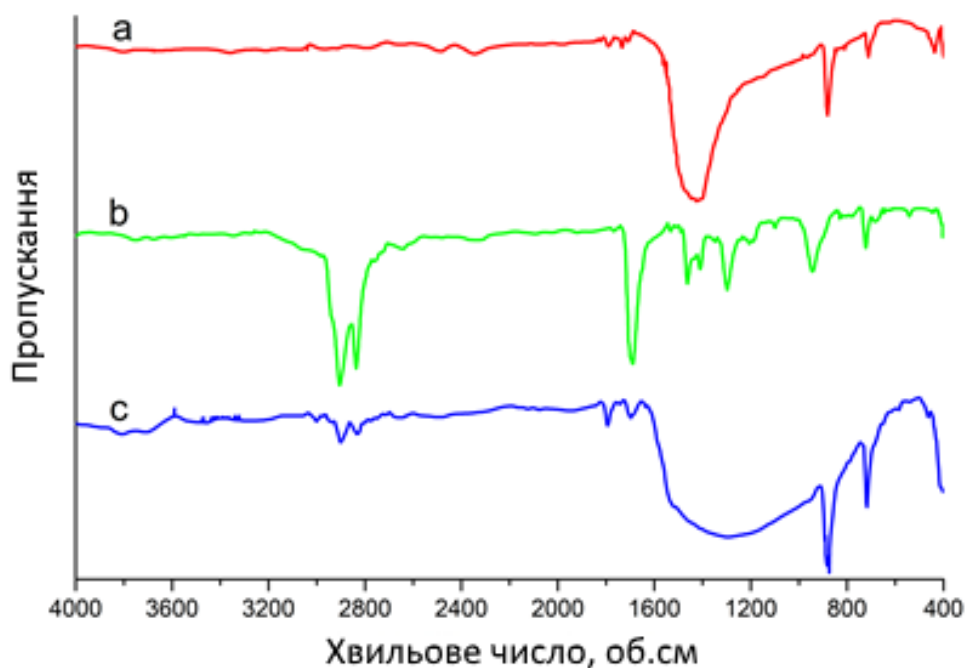


Рисунок 21 – ІЧ спектр: а - CaCO_3 ; б – стеаринової кислоти; с - CaCO_3 оброблений стеариновою кислотою ($\text{CaCO}_3\text{-tSt}$)

З Рис. 22 видно, що за геометричною формою частинки близькі до сколів кубічної, частинки суцільні, а їх поверхня не розвинена, як наприклад, у випадку осаженного карбонату кальцію [197]. Розподіл частинок за розмірами дрібної крейди є значно ширшим ніж у крупної. Значення середнього розміру дрібної фракції складає $4,2\text{ мкм}$, а крупної – 45 мкм .

Оброблений відмитий карбонат кальцію було суспендовано в етанолі при витримці вмісту мінеральної фракції 5 мас. %. Одержана суспензія була нанесена на поверхню стандартного предметного скла для мікроскопії та рівномірно висушена для одержання суцільного шару. У випадку формування подібного шару з необроблених, гідрофільних частинок, при потраплянні будь-якої тестової рідини на поверхню, відбувається капілярне всмоктування краплі, оскільки вихідна поверхня карбонату кальцію здатна до кислотно-основних взаємодій з багатьма рідинами.

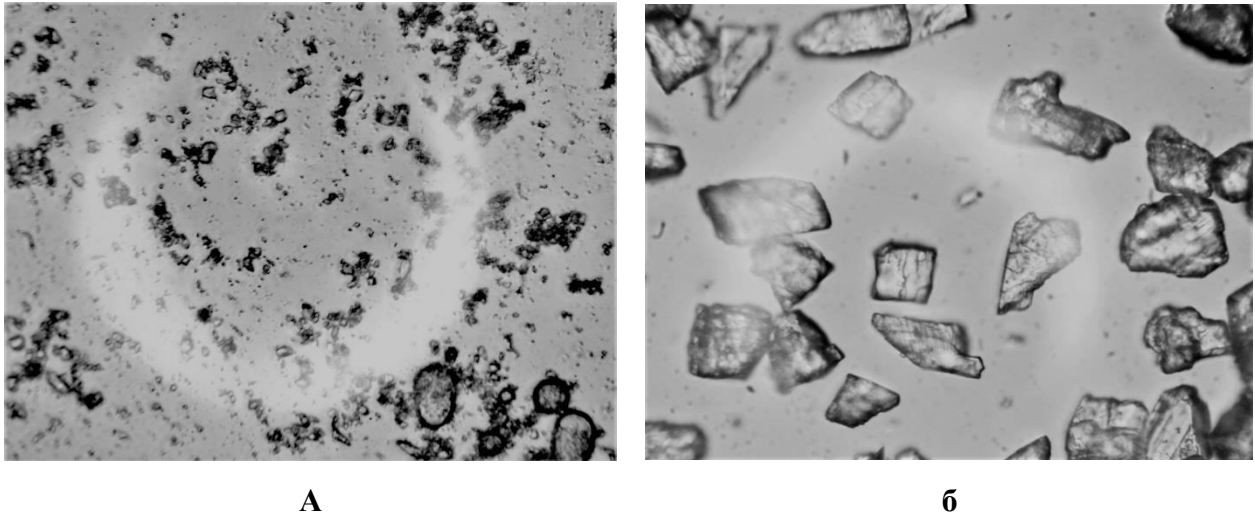


Рисунок 22. Частинки дисперсного кальциту (збільшення в 400 разів): а – дрібна фракція; б – крупна фракція

В той же час, гідрофобізовані зразки за рахунок створення щільної структури поверхні (рис. 23) товщиною 0,3-0,5 мм здатні стабільно утримувати краплі деіонізованої води в стані Касі та мають порівняно низькі значення кутів скочування – до 10 градусів.

Звертає на себе увагу те, що такі стохастичні поверхні не є рівномірними, тобто, сказати що вони є упорядкованими і характеризуються періодом структури, що є сталим і виводиться безпосередньо з розміру частинок – не можна. Однак, певні патерни організації виступів структури все ж таки повторюються. Для крупної фракції середня максимальна відстань між виступами в кластері знаходиться в межах 300 мкм, для дрібної – 65 мкм. В останньому випадку матеріал також містить невелику кількість крупної фракції, що зумовлює включення в названу структуру.

Ці характеристичні розміри структури бралися до уваги при гоніометричному дослідженні при виборі розміру крапель тестових рідин. Їх об'єм становив 18 мкм, а середній діаметр – 1,8 мм.

Слід зазначити, що такий великий період структур у порівнянні зі стандартним розміром краплі тестової рідини зумовлює той факт, що її виступи не

можуть бути виключними вершинами контакту рідини з поверхнею і ця роль належить індивідуальним частинкам мінералу. Для крупної фракції (рис. 23) очікуваним є не лише наявність крапель з наднизькими розмірами, які, наприклад, можуть утворюватися під час конденсації туманів і викликати самодовільний перехід станів змочування Касі-Бакстера у Венцеля, але і значне викривлення поверхні контактуючої рідини у порівнянні з матеріалом, частинки якого мають меншу фракцію.

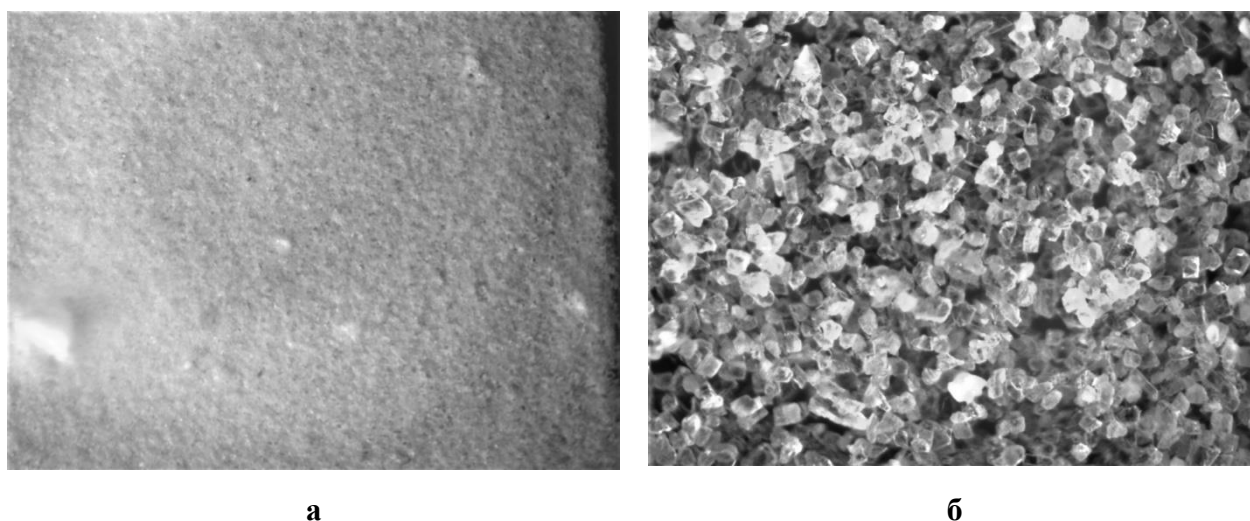
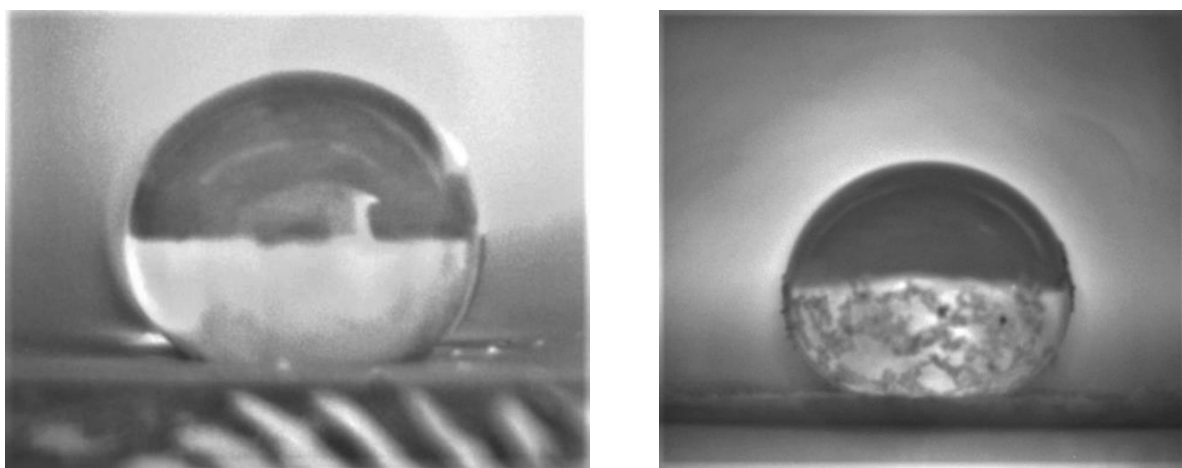


Рисунок 23 – Поверхня покриттів на основі обробленого стеариновою кислотою карбонату кальцію на основі фракціонованих матеріалів (збільшення в 50 разів): а – дрібна фракція; б – крупна фракція

Не дивлячись на відсутність зв'язуючого, одержані плівки мають достатню механічну міцність для стабільного утримання крапель деіонізованої води (рис. 24). Краплі залишаються стабільними в ході експерименту, міграції частинок матеріалу, який змочується на поверхню краплі не відбувається. При висиханні, тим не менш, за рахунок випаровування пробної рідини, фіксується зниження кута змочування.



а

б

Рисунок 24 – Краплі води на поверхні покриттів на основі:

а – дрібної фракції; б – крупної фракції

Варіювання поверхневого натягу пробних рідин для текстурованих поверхонь здійснювалося на основі зміни співвідношення компонентів у водно-етанольній суміші. Поверхневий натяг сумішей вимірювався методом сталагмометрії. Оскільки при підвищенні вмісту етанолу значення поверхневого натягу суміші зменшується за рахунок зменшення його полярної компоненти, закономірно знижуються і значення кута змочування систем (рис. 25).

Система на основі крупної фракції (крива 1 на Рис. 25) хоча і характеризується підвищеними значеннями кута змочування, але швидко переходить в стан змочування і вже при вмісті спирту 32 об. % має кут порівняний з кутом модифікатора. Дрібніша фракція (крива 2 на Рис. 25) має кут змочування водою на 12 градусів нижча ніж крупна, але виявляє більшу стабільність: стан Касі остаточно зникає при вмісті спирту в суміші на рівні 47 об. %. Це може бути пояснено зниженням кривизни меніску при зниженні розміру міжчастинкового капіляру відповідно і є загальною тенденцією: ефектом від зменшення розмірів формуючих текстуру елементів.

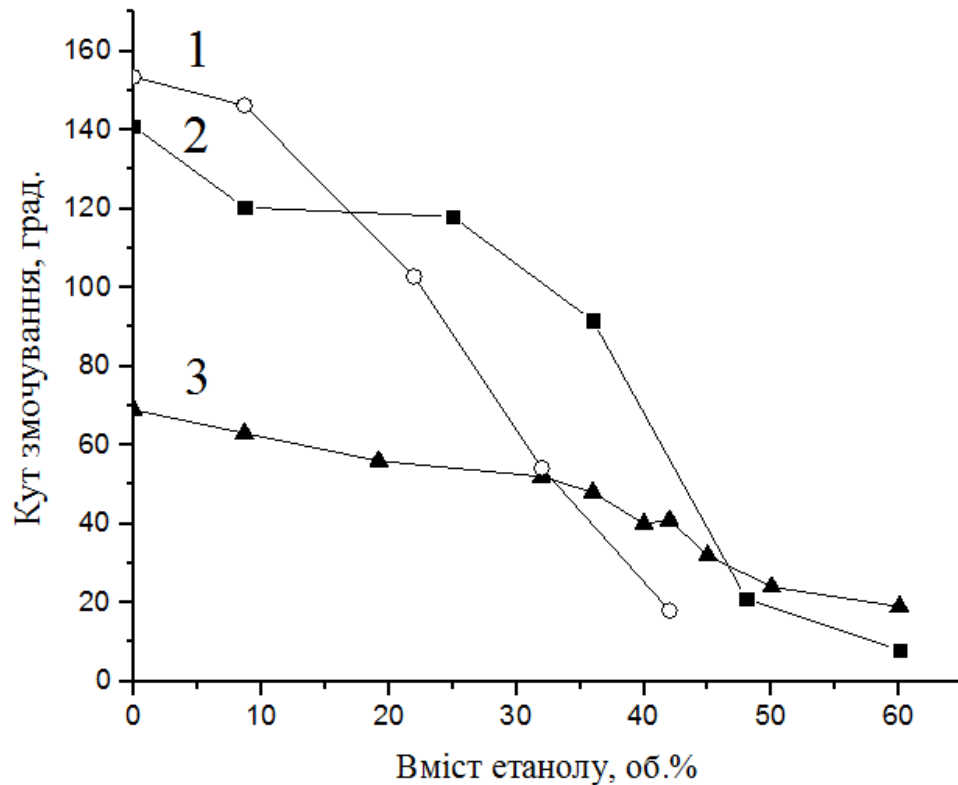


Рисунок 25 – Залежність кута змочування від вмісту етанолу в пробній рідині для систем:

1 – покриття на основі крупної фракції; 2 – покриття на основі дрібної фракції; 3 – пласка поверхня стеаринової кислоти

В роботі приймалося що активована поверхня карбонату кальцію характеризується зниженою полярністю на рівні зі стеариновою кислотою в тонкому шарі та, відповідно, її критична енергія змочування може бути знайдена методом Зісмана. Цим же методом була визначена і поверхнева енергія стеаринової кислоти (рис. 26).

Як видно з залежності стеаринової кислоти (пряма 3 на рис. 26), поверхнева енергія цієї речовини складає близько 27 мДж/м^2 , що збігається з даними роботи [198] та за порядком співпадає з поверхневою енергією жирних кислот [199].

Криві, що належать структурованим поверхням (1 та 2 на Рис. 26) принципово відрізняються від кривої стеаринової кислоти наявністю гістерезису, що пояснюється аномаліями змочування Касі. Звертає на себе увагу положення точки перегину кривих, що відповідає переходу з цього стану до стану Венцеля.

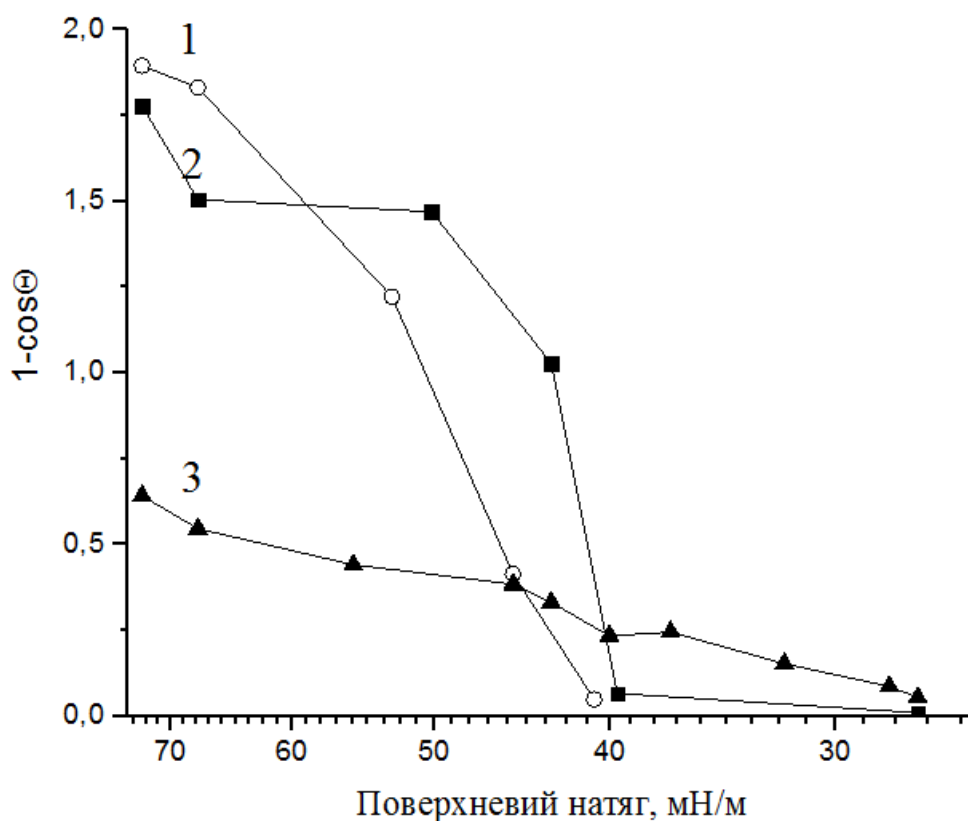


Рисунок 26 – Графік Зісмана для систем:

1 – покриття на основі крупної фракції; 2 – покриття на основі дрібної фракції; 3 – пласка поверхня стеаринової кислоти

Для дрібної фракції абсциса цієї точки становить 47 мДж/м^2 , а для крупної – 60 мДж/м^2 , тобто покриття з меншою відстанню між елементами структури характеризуються підвищеною стійкістю до рідин з низьким значенням поверхневого натягу.

Це може бути пояснено особливостями утворення геометрії меніску рідини в міжчастинкових капілярах на поверхні: збільшення діаметру капіляру призводить до підвищення радіусу меніску. Відповідно, вірогідність переходу зі стану Касі до стану Венцеля зростатиме.

Звертає на себе увагу той факт, що положення точки втрати стабільності для дрібної фракції збігається з поверхневою енергією цієї ж точки для нанорозмірного

SiO_2 , що може вказувати на наявність певної межі поверхневого натягу рідин, після якої подібні структури з дисперсними частинками втрачають стан Касі.

Втім, реальна поверхнева енергія обробленої поверхні карбонату кальцію, як видно з графіку, наближається до поверхневої енергії модифікатору – стеаринової кислоти. Невелика відмінність критичної енергії у дрібної та крупної фракцій (26,5 та 28,6 мДж/м² відповідно) найвірогідніше зумовлена похибкою вимірювання.

При порівнянні одержаних результатів з результатами для нанорозмірних частинок видно що збільшення розміру частинок призводить до зменшення початкового лінійного сегменту кривої Зісмана, тобто стійкості структури до дії рідин зі зниженою поверхневою енергією.

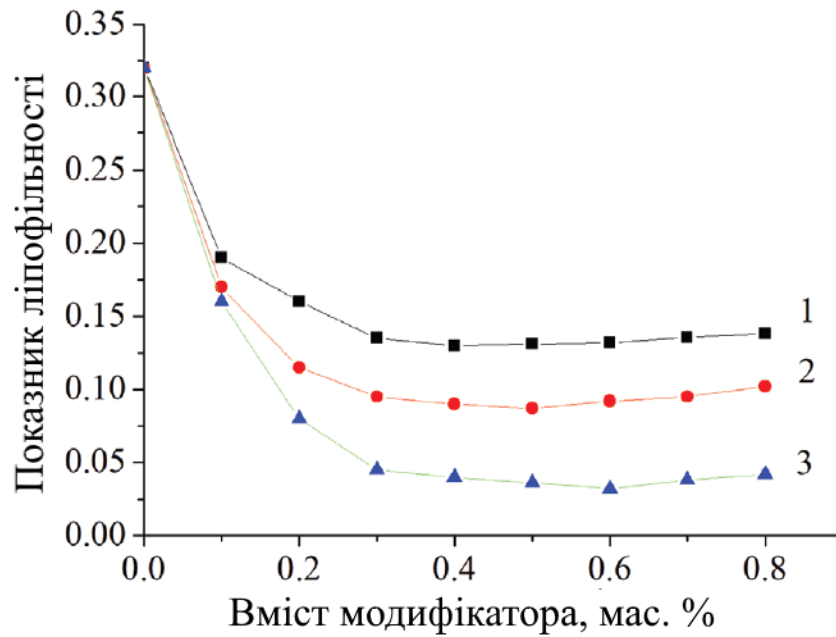
Окрім класичних модифікаторів, які широко використовуються для надання поверхням частинок карбонату кальцію гідрофобності – карбонових кислот та їх солей – в роботі розглянуто використання кремнійорганічних модифікаторів. Хоча їх гідрофобність забезпечується наявністю аліфатичних замісників основного ланцюга, останні знаходяться в орієнтованому стані. Різна функціональність реакційноздатних груп кремнійорганічних модифікаторів дозволяє підбирати реакційноздатні модифікатори для цільових поверхонь.

В роботі було здійснено порівняння ефективності кремнійорганічних модифікаторів поверхні. В якості субстрату для порівняння використовувалася вітчизняна осадова крейда двох різних марок – МТД та ММС-2 виробництва ПрАТ «Сумиагропромбуд».

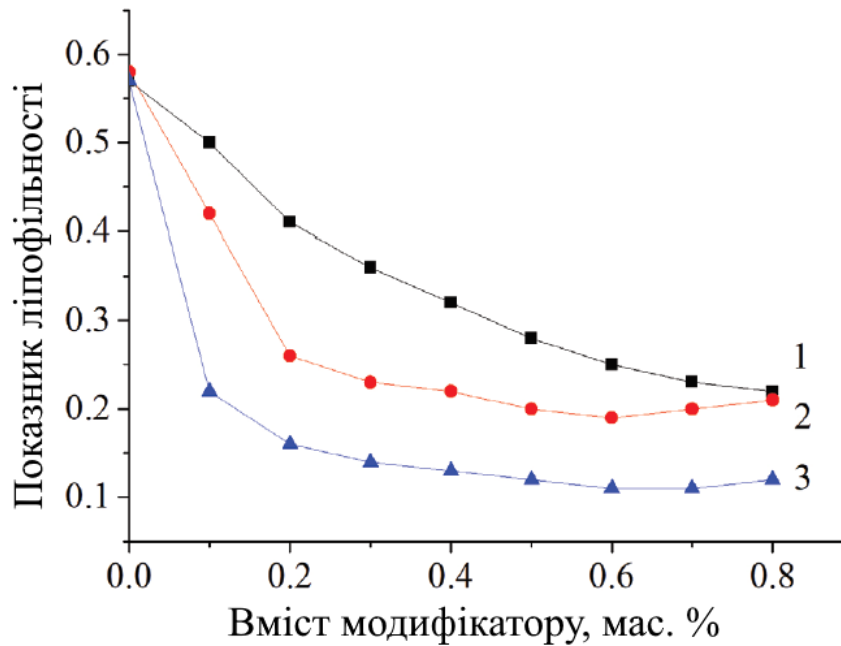
Встановлено, що ступінь гідрофільності поверхні вихідних матеріалів суттєво відрізняється: матеріал МТД (рис. 27, а) має більш гідрофільну поверхню порівняно з ММС-2 (рис. 26, б). Це виражається в значеннях коефіцієнту ліпофільності β_n 0,32 та 0,56 відповідно.

Підвищення вмісту модифікатора природньо призводить до підвищення ліпофільності та зниження гідрофільності відповідно. Цей ефект реалізується в найбільшій мірі при вмісті модифікатора вище 0,3 мас. % у випадку крейди МТД і

вище 0,2 мас. % у випадку крейди ММС-2. Звертає на себе увагу нетипова залежність для останньої марки крейди та метилсиліконату натрію.



а



б

Рисунок 27 – Залежність показника ліпофільності від вмісту та типу модифікатора осадової крейди: а – МТД; б – ММС-2. 1 – метилсиліконат натрію; 2 – метилсиліконат калію; 3 – поліметилгідрисилоксан.

Відносна похибка визначення цього показника становить 3 %. Характер залежності показника β_n від концентрації модифікатора, однак, є подібним в обох матеріалах: найбільш ефективним є поліметилгідридсилоксан, а найменш ефективним - метилсіліконат натрію. Найнижчі значення β_n які можуть бути досягнуті при використанні поліметилгідридсилоксановго модифікатора становлять 0,04 та 0,11 відповідно. Порівняння поверхневої активності двох марок осадового кальциту свідчить про наявність більш активної поверхні в матеріалі ММС-2 в порівнянні з МТД. Враховуючи близькі значення середнього розміру частинок (2,5 і 3 мкм, відповідно), можна припустити наявність підвищеної кількості субмікронних домішок в матеріалі ММС-2.

Ця особливість є негативним фактором, якого слід уникати при виборі наповнювача для лакофарбового матеріалу. Це визначає вибір матеріалу для МТД для подальших досліджень.

Очевидно, що поліметилгідридсилоксан є більш ефективним модифікатором поверхні кальциту. Цей факт також підтверджується і даними інфрачервоної спектроскопії, а саме тим що інтенсивність смуги поглинання валентних коливань зв'язку О-Н адсорбованої на поверхні мінералу води (3420 cm^{-1}). У випадку поліметилгідридсилоксану вона знижується до 10 % у порівнянні з інтенсивністю цієї смуги в немодифікованому матеріалі, а у випадку метилсіліконатів натрію та калію - до 27 та 22 % відповідно. Цей факт можна пояснити гідролізом незв'язаних функціональних груп модифікаторів на поверхні мінералу після завершення формування другого та наступних адсорбційних шарів.

Таким чином, показано що поліметилгідридсилоксан є найбільш ефективним модифікатором осадового кальциту.

Під час помелу наповнювачів модифікатори відіграють роль поверхнево-активних речовин, що підтверджується появою ефекту Ребіндера в таких системах, що, в свою чергу, супроводжується підвищенням ефективності диспергування. Це

чітко видно при аналізі інтенсивності чотирьох характерних рефлексів кристалічної ґратки кальциту (0,3346, 0,3035, 0,2281 та 0,1874 нм) (рис. 28).

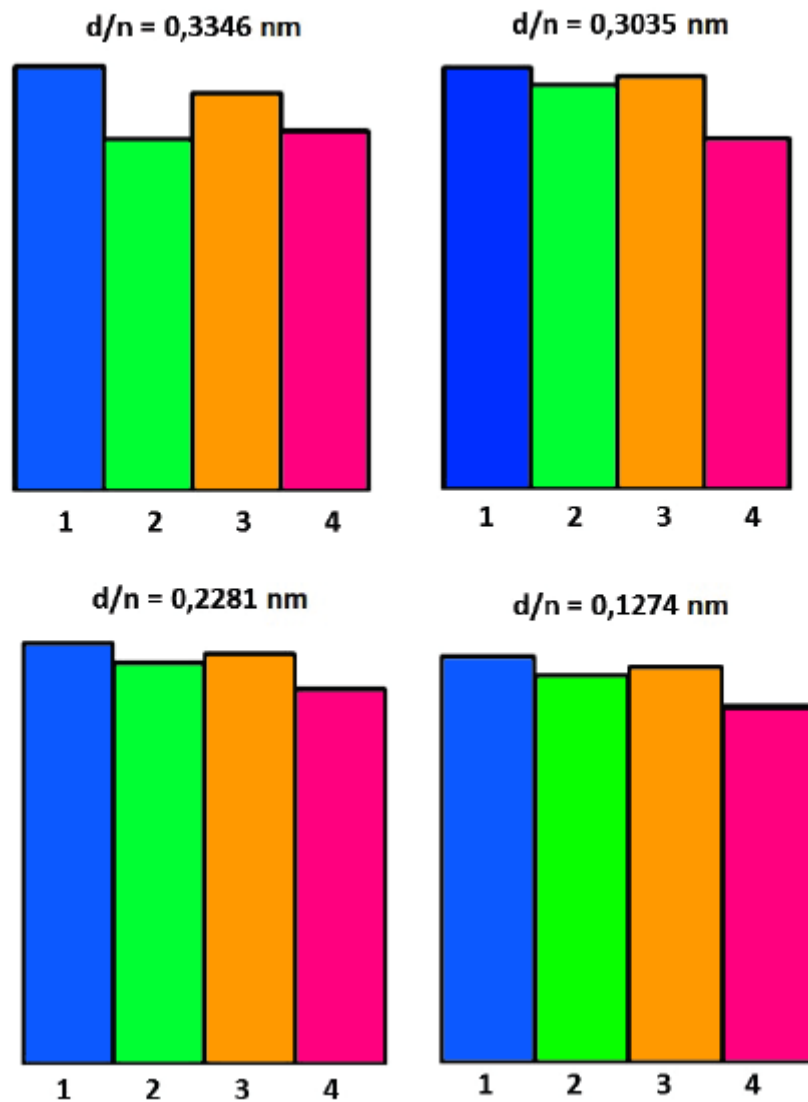


Рисунок 28 – Відносна зміна інтенсивності характерних рефлексів кальциту при помелі: 1 – без модифікатора; 2 – метилсиліконат натрію; 3 – метилсиліконат калію; 4 – поліметилгідридсилоксан.

Найбільший ступінь аморфізації карбонату кальцію може бути досягнутий при використанні поліметилгідридсилоксану та метилсиліконату натрію. При використанні метилсиліконату калію ефект Ребіндера виражений слабше.

3.2.2. Поверхні на основі частинок дисперсного оксиду алюмінію

Використання оксиду алюмінію в якості матеріалу для формування водовідштовхуючої структури поверхні є перспективним з огляду на низьку хімічну активність цього матеріалу, високу термічну стабільність а також наявність на ринку цілої низки марок дисперсного оксиду алюмінію для використання в абразивних, фрикційних матеріалах а також при виробництві кераміки.

За формою частинок цей матеріал наближається до розглянутого вище модельного дробленого мармуру, що дає змогу заміщувати його для тих поверхонь де потрібна підвищена хімічна інертність, абразивна стійкість та жорсткість.

Промислові марки глинозему характеризуються невеликими значеннями питомої поверхні, порівняно слабо розвиненою її структурою і високою кристалічністю, чим наближаються до розглянутого вище меленого карбонату кальцію.

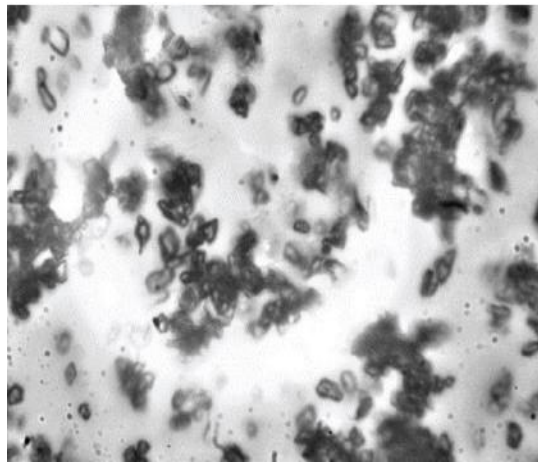
Використаний в роботі матеріал марки 25А/М2, який являв собою дисперсний оксид алюмінію густиною 3.9–4.1 г/см³ та середнім розміром частинок 2 μм. Встановлено, що частинки оксиду алюмінію мають неправильну, фрагментарну форму (рис. 29 а). Найбільш близькою геометричною фігурою є призма.

Середній розмір частинок становить 3,3 мкм, при цьому розподіл їх розмірів (рис. 29, б, в) є мономодальним і досить вузьким - з мінімальним розміром частинок розміром 1,6 мкм і максимальним - 6,3 мкм. Розрахункова питома поверхня матеріалу за умови правильності припущення про відсутність капілярної пористості частинок, становить 2800 см²/г.

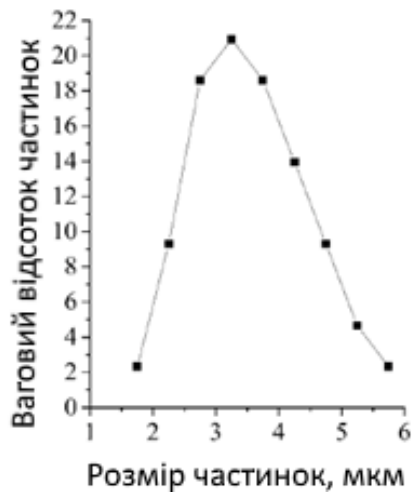
Поверхня даних частинок була модифікована з використанням силоксанових гідрофобізаторів та без додаткової теплової обробки. За цих умов тільки Xiameter MNH 1107 (поліметилгідридсилоксан) дозволяє отримати стабільний стан Касі, який характеризується скочуванням крапель дистильованої води з поверхні з

поверхні порошкового зразка після обробки. Такий стан спостерігається при концентраціях модифікатора, що дорівнюють або перевищують 0,1 мас.% за масою оксиду алюмінію. Наявність шару модифікатора обумовлює зниження полярної складової поверхневої енергії.

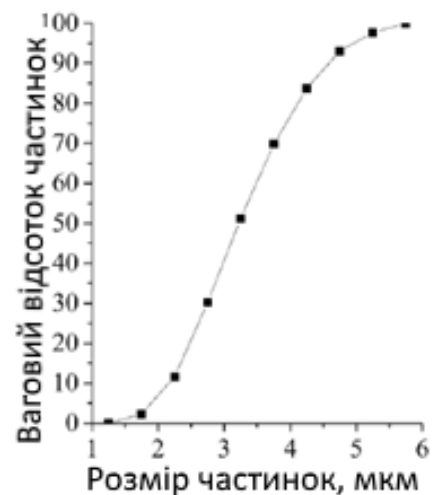
Це припущення підтверджується одержаними значеннями кутів змочування порошкового матеріалу досліджуваними рідинами за методом, запропонованим Уошбурном. В якості тестових рідин використовуються дистильована вода, гексан, а також етанол і його водні суміші.



а



б



в

Рисунок 29 – Частинки оксиду алюмінію: а – оптична мікроскопія (збільшення 400 разів); б – диференційна та в – інтегральна криві розподілу частинок за розмірами.

Залежність кута змочування дисперсних частинок модифікованого оксиду алюмінію від вмісту поліметилгідрогенсилоксану (рис. 30) являє собою комбінацію даних одержаних методом Уошбурна та методикою сидячої краплі. Така система методів зумовлена переходом від стану Венцеля змочування поверхні порошкового матеріалу та супутнього капілярного всмоктування в діапазоні концентрацій модифікатора від 0 до 0,1 мас. % до стану Касі, в якому крапля пробної рідини знаходиться в контакті з гетерофазною поверхнею при вмісті модифікатора вище 0,1 мас. %.

Максимальне значення кута змочування, досягне при використанні мікрочастинок оксиду алюмінію складає 142° і досягається за концентрації модифікатора біля 0,25 мас. %. Це достатньо високе значення порівняно з системами на основі карбонату кальцію, але такі поверхні все ж таки знаходяться на рівні нижче супергідрофобних.

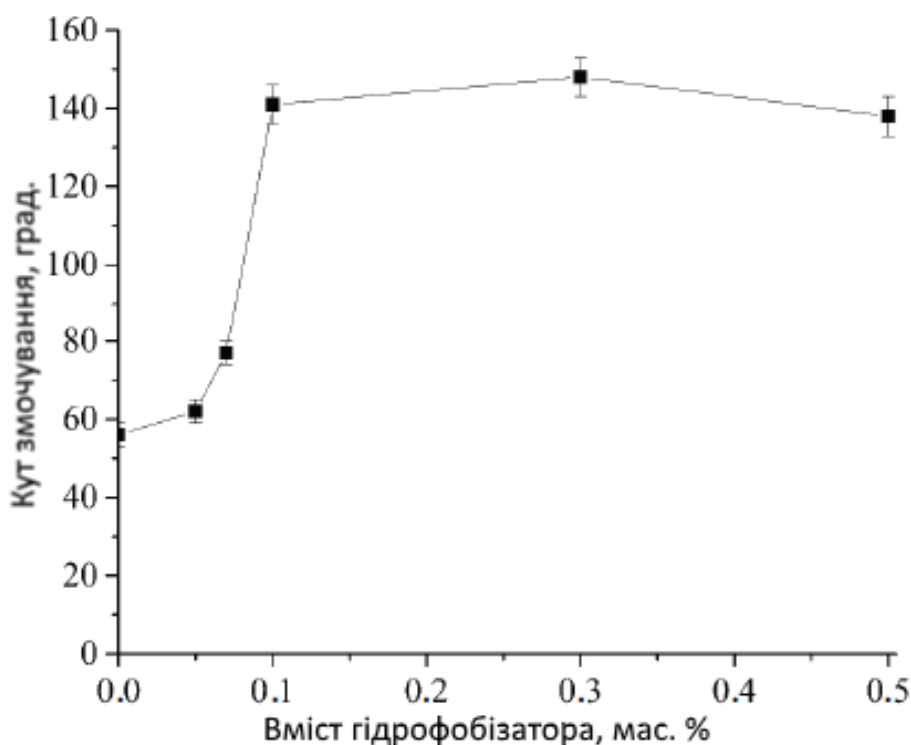


Рисунок 30 – Кут змочування дисперсних частинок оксиду алюмінію водою в залежності від концентрації модифікатора.

Властивості водовідштовхування цієї системи на основі оксиду алюмінію таким чином є близькими до властивостей розглянутих вище поверхонь на основі

частинок карбонату кальцію схожого фракційного складу ($d_{50\%}=2,5$ мкм). Це дозволяє зробити узагальнення про використання нерозчинних у воді здатних до поверхневої модифікації кристалічних матеріалів, частинки яких мають псевдокубічну або призматичну форму. В залежності від фракційного складу та модифікатора, який використовується можуть бути досягнені значення кутів змочування водою до 150 градусів, тобто для забезпечення супергідрофобності потрібна подальша модифікація поверхневої текстури. Втім, такі матеріали можуть слугувати базисом для створення першого (крупного) рівня ієрархічних текстур.

3.2.3. Мікророзмірні елементи текстури на основі вихідного та валоризованого фільтр-перліту.

Відомо [200], що частинки спученого перліту є порожнистими сферами з лініями спайності, що є характерною рисою твердих піп. Стінки таких сфер мають порівняно невисоку товщину, що зумовлює низькі значення густини матеріалу. Залишки від дроблення матеріалу часто використовують для улаштування фільтрів, наприклад, фільтру домішок соняшникової олії, що обумовлено високою пористістю структур, які одержуються таким чином. В той же час, очевидно що пористі поверхні такого типу, пронизані пласкими капілярами є однією з можливих реалізацій стану Касі. Створення таких поверхонь на основі як вихідного спученого перліту, так і регенованого адсорбенту, що використовувався у виробництві рафінованої соняшникової олії є об'єктом розгляду в даному розділі.

Відпрацьований перлітний адсорбент є відходом очищення соняшникової олії, а саме – очищення рідини від восків та смол. Шар перліту виконує роль мембрани, де збираються в'язкі контамінінти, він розглядається як допоміжний матеріал для уникнення засорення основних мембран і по мірі накопичення восків утилізується. Внаслідок високого вмісту органічних забруднень, відпрацьований фільтр-перліт безпосередньо не може вводитися до складу композитів, зокрема і органічних покриттів. Це обумовлює необхідність його регенерації з використанням випалу або сольвентної екстракції.

В роботі абсорбат був екстрагований з матеріалу в о-ксилолі і, як видно на Рис. 31 б, містить смуги, звичайні для суміші ефірів жирних кислот і відповідних рослинних олій [201, 202]: 2905 і 2845 см^{-1} C-H і 1715 см^{-1} – валентних коливань зв'язку C=O, широка сполучена смуга етерів C-O-C і зв'язку C-H в діапазоні 1350 - 1000 см^{-1} .

Спектр відпрацьованого перлітового абсорбенту (рис. 31.а) містить такі ж смуги, що вказують на наявність там залишків олії. Відпал при температурі $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 години забезпечує повне видалення органічної частини з абсорбенту. Очищений матеріал має характерні перлітові смуги [203]: 3340 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням O-H-зв'язку поглиненої води, 1645 см^{-1} відповідних деформаційних коливань, широкі злиті валентні смуги Al-O та Si-O при 1200 - 1000 см^{-1} і симетричні коливання Si-O-Si при 790 см^{-1} .

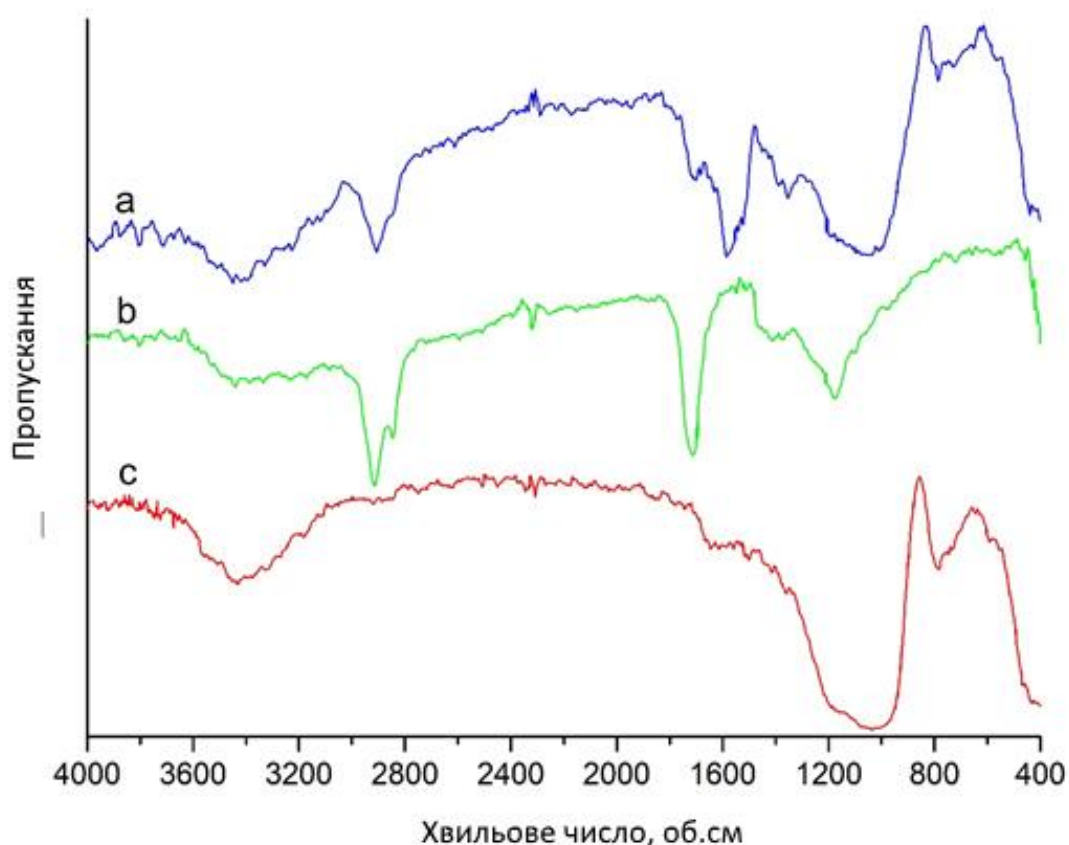


Рисунок 31 – ІЧ спектр відпрацьованого фільтр-перліту: а. - вихідний фільтр-перліт; б. - екстракт ксилолу з нього; с. - відпалений перліт.

Схожим за властивостями є спучений перліт арагацького родовища. Він являє собою тверду склоподібну піна з крихкими частинками від кількох десятків до сотень мікрон, розділена на окремі комірочки. Щільність матеріалу варіюється в залежності від об'ємного вмісту повітря, що заключено всередині комірочки і визначається як характером сировини (перлітового піску), так і режимами спучування, а саме температурою, тривалістю знаходження частинки в камері теплового удару, тощо.

Товщина стінок між комірочками змінюється в межах 0,5-2,0 мкм залежно від їх положення, з потовщенням в області перетину комірочки. Можлива форма стінок і очікуваних осколків також змінюється від напівсферичної у зовнішніх стінках до майже рівної у внутрішніх. Розмір комірочки нерегулярний через різницю в спучуванні частинок природного матеріалу.

Одержання мікронаповнювача на основі цього матеріалу здійснюється механічним подрібненням у фарфоровій ступці з подальшим фракціонуванням на ситі 230 меш (отвори 63 мкм). Як видно з кривих розподілу частинок за розмірами (рис. 31 а), середній діаметр отриманих частинок становив 40 мкм, зразок містить значну кількість частинок розміром менше 10 мкм і субмікронних частинок. Форма цих частинок неправильна – є як майже плоскі прозорі пластинки, так і міжкоміркові залишки, які мають підвищену щільність і в неупорядкованих структурах є скоріш небажаним компонентом.

Частинки відпаленого фільтр-перліту є фрагментами з подібною геометрією, з тією різницею, що частка плоских частинок тут більша, є багато фрагментів витягнутої форми. Середній розмір цих частинок (рис. 32. б) становить 50 мкм. Однак, оскільки цей матеріал не просіювався, він містить великі частинки - до 500 мкм, а субмікронна фракція практично відсутня.

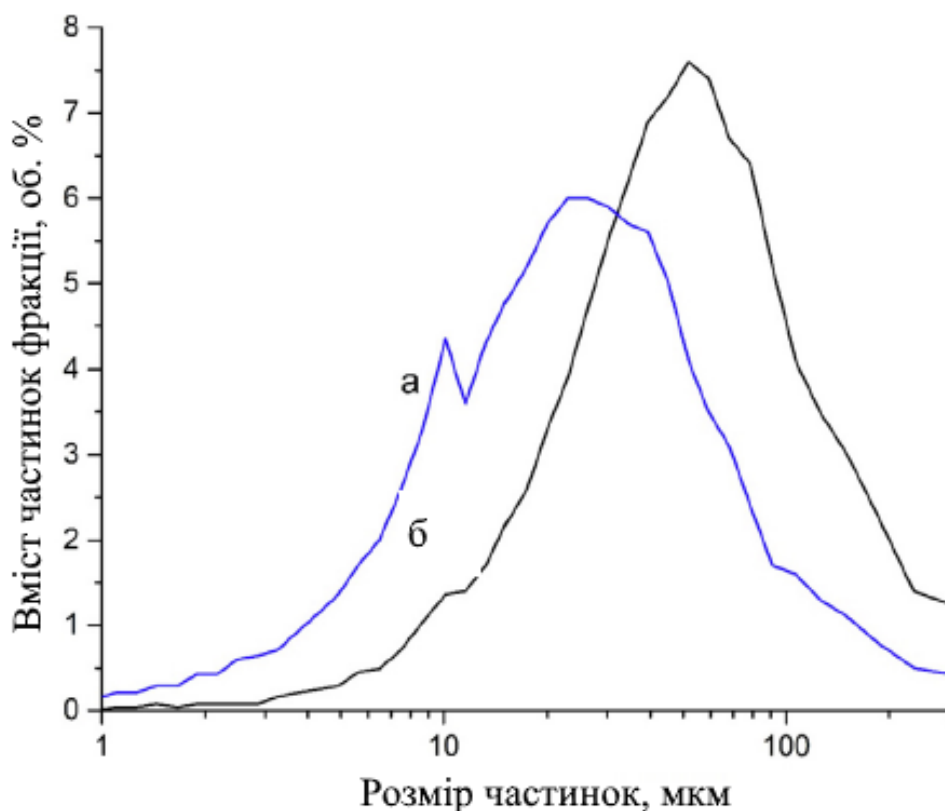


Рисунок 32 – Діаграма розподілу частинок за розмірами: а – дроблений перліт; б – фільтр-перліт.

Підготовлені та фракціоновані частинки подрібненого перліту та фільтр-перліту, були поверхнево оброблені 1 мас. % о-ксилольних розчинів силанів для зниження полярності поверхні. Ступінь модифікації поверхні оцінювали шляхом вимірювання кутів змочування водою та кутів скочування на отриманому шарі порошку (табл. 11).

Розчини таких модифікаторів як полідиметилсиланол (Xiameter 0156) та полідиметилгідридсилоксан (Xiameter 1107) у ксилолі показали найкращу ефективність. Слід зазначити що перший модифікатор можна вважати таким, що забезпечує виконання формальних вимог до супергідрофобності поверхонь що одержуються, оскільки досягнуті значення кута змочування перевищують 150° .

Таблиця 11 – Ефективність кремнійорганічних модифікаторів для гідрофобізації меленого перліту

Засіб обробки - Назва продукту	Кут змочування, град.	Кут скочування, град.
Ізобутілтриетоксисилан - Protectosil 100NK	142	22
декаметилциклопентасилоксан та октаметилциклотетрасилоксан - DOWSIL HV 495	145	17
Триетоксиоктилсилан - DOWSIL 87	143	19
Етоксилат вторинного спирту - Xiameter MEM-0347G	146	29
Гідрокситермінований полідиметилсилоксан Xiameter PMX-0156	150	9
поліметилгідрогенсилоксан - Xiameter MNX-1107	146	4

Зогляду на більш високу стійкість шарів таких гідрофобізаторів, які зв'язані з поверхнею субстратів за рахунок ковалентних взаємодій у порівнянні з тими, які зв'язуються лише слабкими адсорбційними вандерваальсівськими силами, тип взаємодії визначався методом інфрачервоної спектроскопії.

Спектр поліметилгідрогенсилоксану (рис. 33. в) містить помітну смугу валентних коливань зв'язку Si-H [204] при 2260 см^{-1} , смугу валентних коливань C-H зв'язку бічних замісників при 2943 см^{-1} , Si-CH₃ при 1247 см^{-1} , Si-O-Si при 1100 см^{-1} та інші. Враховуючи відносно невеликий вміст силоксану на поверхні перліту після обробки, його смуги в спектрі продукту (рис. 33, б) знаходяться на порозі індикації. Проте видно, що співвідношення інтенсивностей I_{2943}/I_{2260} у чистому силоксані менше, ніж у продукті, що може свідчити про участь його гідридних груп у взаємодії з активними центрами поверхні перліту.

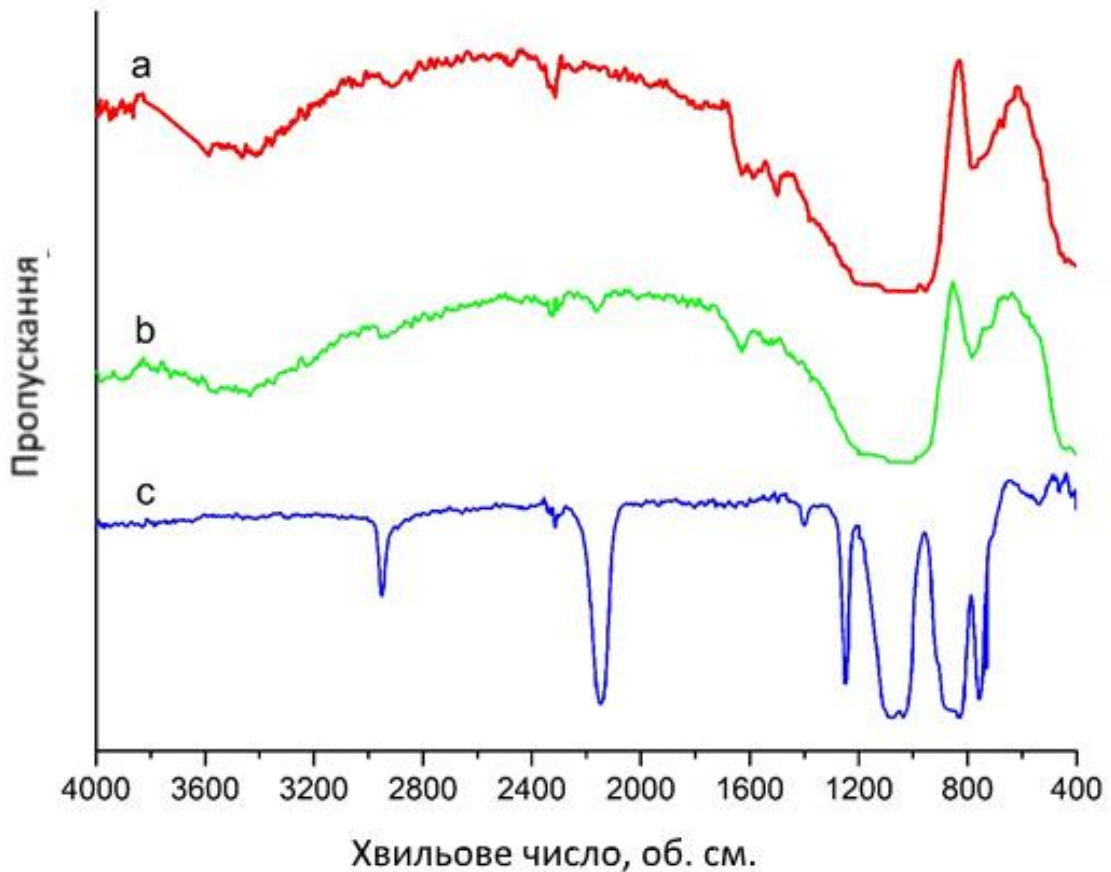


Рисунок 33 – ІЧ-спектри систем: а - дроблений перліт; б – модифікований дроблений перліт; в – поліметилгідридсилоксан (Xiameter MNH-1107)

Таким чином, можна стверджувати що мікрочастинки, які утворюються при подрібненні спученого перліту, в тому числі і регеновані з відходу – фільтр-перліту, який використовувався в процесі рафінації олії, дають змогу одержати поверхню з високою капілярною пористістю. Нерегулярність самих частинок дозволяє створити такий профіль поверхні, в якому значна доля площі контакту припадає саме на фазу повітря, тобто забезпечується стан Касі. Найбільше зниження власної поверхневої енергії перліту забезпечується за рахунок використання поліметилсилоксанового модифікатора, який хімічно зв'язується з поверхнею субстрату. В цілому, можна заключити що перлітові частинки є вдалим рішенням для побудови мікрорівня водовідштовхуючих структур.

3.2.4. Поверхні на основі валоризованого червоного шламу

Відома проблема непридатності технології супергідрофобних покриттів для застосування на великих площах, наприклад, для улаштування архітектурних та конструкційних покриттів за рахунок порівняно високої собівартості компонентів може бути вирішена використанням як компонентів дисперсних частинок такого розповсюдженого промислового відходу як червоний шлам.

Перешкодою цьому рішенню є доволі висока хімічна активність цього відходу та наявність водорозчинних компонентів, що, однак, може бути подолано низкою способів - інактивацією кислими газами або такими ж відходами, гідротермальним методом [205], а також високотемпературним відпалом. Останній метод, як було показано в роботі [206], дає змогу включити перероблений відхід до складу будівельних матеріалів, оскільки отримані частинки виявляються доволі хімічно інертними.

У роботі був використаний червоний шлам, який був отриманий від ПрАТ "Запорізький алюмінієвий комбінат" (47.860921, 35.129808). Процес спікання проводили в муфельній печі за температури 950 °С. Диспергування спечених частинок проводили в кульовому млині протягом 6 годин. Фракціонування червоного шламу виконували з використанням сита з діаметром отворів 63 мкм. Для гідрофобізації частинок червоного шламу використовували такі модифікатори: стеаринова кислота, Метилтриетоксисилан (MTES) та октилтриетоксисилан (ОСТЕО). При цьому, стеаринова кислота була обрана з розрахунку на те що вона є доволі бюджетним гідрофобізатором, а окрім того може бути біосовісною. MTES і ОСТЕО є можливими варіантами для заміни фторвмісних гідрофобізаторів для зниження впливу продукту на довкілля [207]. Процес модифікації зразків червоного шламу полягав у вміщенні висушеного дисперсного матеріалу в розчин модифікаторів MTES/ОСТЕО в ізопропіловому спирті з концентрацією гідрофобізатора 1 мас. % на 30 хв при температурі 20-25 °С.

Наступним кроком була витримка в сушильній шафі при 60°C для видалення залишків ізопропанолу і при 130 °C протягом 1 години з метою реакційного закріплення гідрофобізатора на поверхні частинок шламу [208]. Модифікацію стеариноювою кислотою проводили в 3 мас. % розчині в ізопропіловому спирті, після 60 хвилин витримки червоний шлам промивали і висушили в сушильній шафі за температури 60 °C [209].

Встановлено, що рН водної витяжки вихідного червоного шламу становить 11-12, а у відпаленого - знижується до 7, що може пояснюватися зв'язуванням низькотемпературних натрієвих лужних солей у відповідний нерозчинний оксид (табл. 12) у складі аморфної склоподібної кераміки. Наявність набору оксидів лужних і лужноземельних металів проте обумовлює очікувану високу полярність поверхні відпаленого матеріалу.

Таблиця 12 – Хімічний склад червоного шламу

Вміст, мас. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	залишок
7,2	16,7	50,6	5,6	6,1	0,3	2,2	11,3

Аналіз мінералогічного складу червоного виконано на дифрактометрі ДРОН-3М XRD (рис. 34). Показано, що даний зразок червоного шламу містить в якості основних компонентами мінерали гетит Fe₂O₃ · H₂O, гематит Fe₂O₃, гідраргіліт Al₂O₃ · 3H₂O, рутил TiO₂ та ільменіт FeTiO₃ і є мінералогічно близьким до спеченого червоного шламу з дослідження [210].

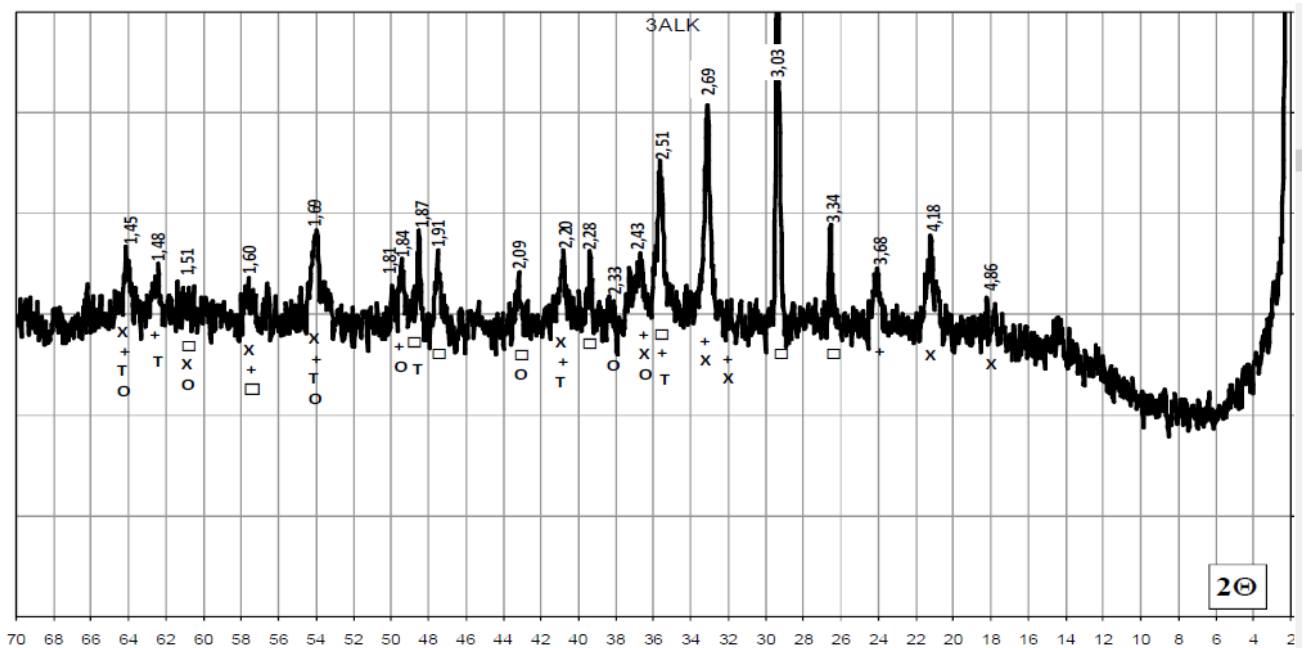


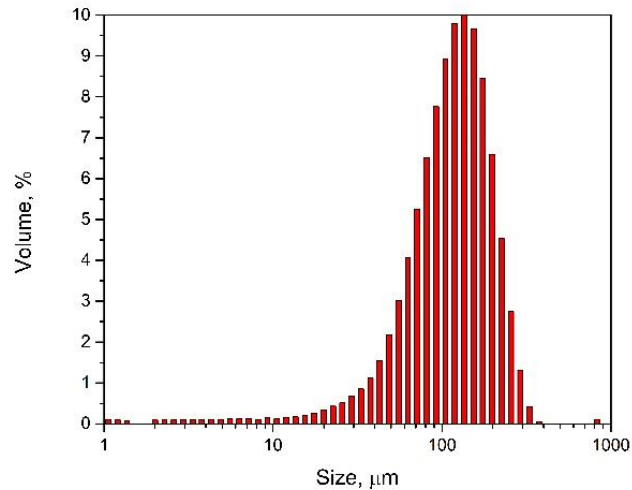
Рисунок 34 – Рентгенограма зразка червоного шламу.

Умовні позначення: х - гетит, + гематит, т - рутил, о - гідраргіліт.

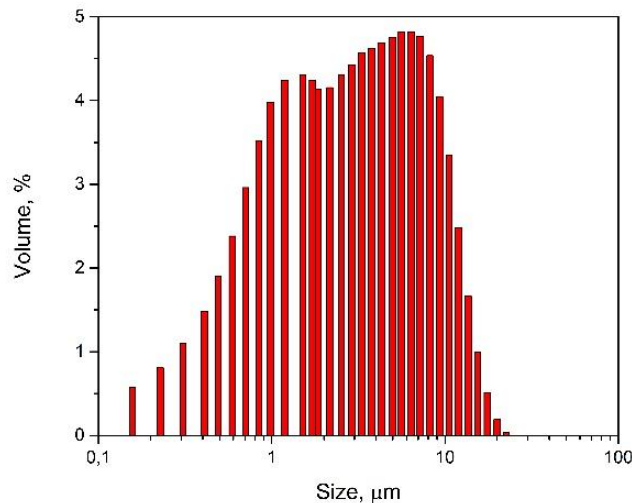
Враховуючи що розмір і форма дисперсних частинок є важливими параметрами, що визначають геометричну конфігурацію поверхневої текстури, було досліджено гранулометричний склад вихідного та одержаного матеріалу. Частинки вихідного червоного шламу мають доволі широкий розподіл за розмірами в діапазоні від 20 до 300 мкм із переважанням фракції 100-160 мкм (рис. 35 а). Відпалений матеріал має не-гауссівський розподіл частинок за розмірами в діапазоні від 0,2 до 20 мкм із переважанням фракції 5-10 мкм (рис. 35 б).

Наявність субмікронної фракції в цьому випадку - перевага, оскільки в перспективі є ресурсом для отримання нижнього рівня ієрархічної структури.

Наявність двох різних фракцій у відпаленому матеріалі добре простежується за даними оптичної мікроскопії (рис. 36). Очевидно, що у вихідного матеріалу ступінь агрегованості частинок більший і, можна припустити, що дрібна фракція, яка перебуває в його складі, виявляється зв'язаною за рахунок гігроскопічної вологи.



а



б

Рисунок 35 – Гістограма диференційного гранулометричного складу необробленого (а) та після відпалу при 950 °С (б) червоного шламу.

Загалом, обидва матеріали мають схожу структуру частинок відносно великої фракції - агрегатів розмірами десятків мікронів, складених зі сколів. Це дає змогу зробити висновок, що під час відпалу за 950 °С структура первинних частинок змінюється несуттєво, а подальший помел і просіювання дає змогу відокремити дрібну субмікронну фракцію.

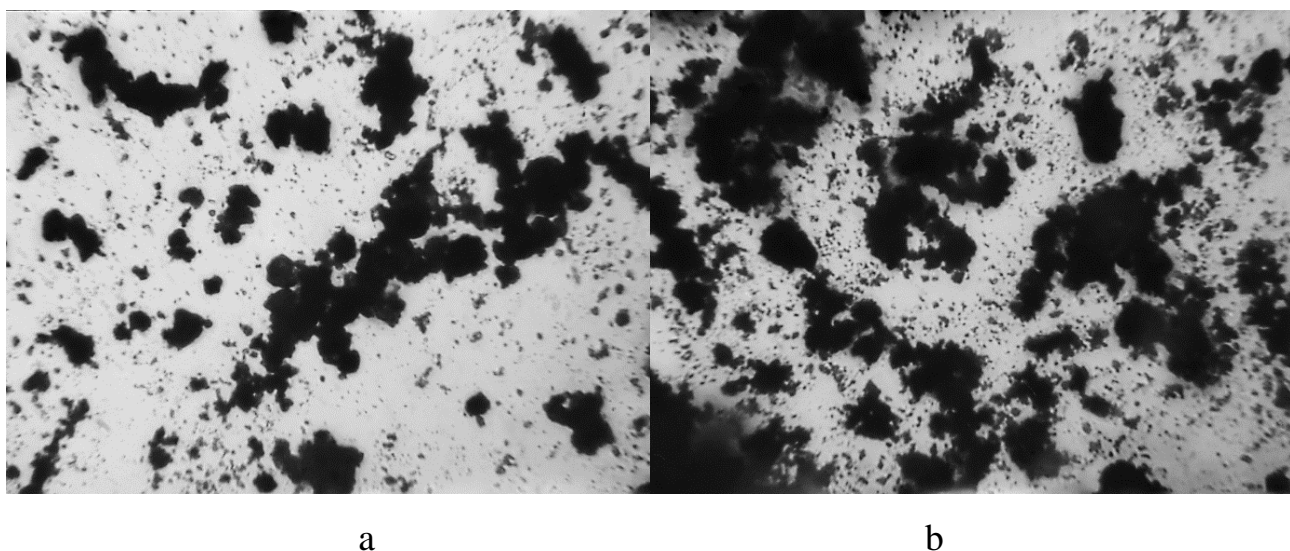


Рисунок 36 – Оптична мікроскопія необробленого (а) та після термообробки при 950 °С (б) червоного шламу.

Кут змочування поверхні частинок вихідного червоного шламу водою становить $53 \pm 3^\circ$, а після відпалу за 950 °С збільшується до $55 \pm 3^\circ$. Різниця величин перебуває в межах похибки вимірювання, що свідчить про близькість полярних компонент їхньої поверхні. Цей результат не є несподіванкою, тому що керамічні матеріали, що складаються з металевих оксидів, характеризуються наявністю вираженої кислотної та основної складових поверхневих взаємодій [211].

Слід зауважити що ці результати одержані методом Уошбурна, за яким тривалість вимірювання кутів змочування складає кілька секунд, тобто можна очікувати що за цей час розчинна частина вихідного шламу могла не встигнути перейти власне у розчин і одержані дані для цього матеріалу є дещо завищені.

На інфрачервоному спектрі (рис. 37. а) необробленого червоного шламу присутній пік на 3470 см^{-1} , що відповідає групам -ОН, який відсутній у матеріалів після температурної обробки, що може пояснюватися зниженням частки гігроскопічно зв'язаної води за рахунок зв'язування розчинних солей під час відпалу. Звертає увагу на себе спектр на Рис. 37. с який відповідає відпаленому червоному шламу обробленому стеариновою кислотою.

Смуги поглинання з координатами 2903 см^{-1} та 2836 см^{-1} свідчать про наявність симетричних та асиметричних валентних коливань зв'язку С-Н які, в

свою чергу вказують на значну кількість адсорбованої стеаринової кислоти на поверхні червоного шламу. Це можна пояснити значно більшою адсорбційною ємністю цих дисперсних частинок по відношенню до цього модифікатору у порівнянні з мономолекулярним шаром.

На всіх ІЧ спектрах вихідного, після обробки та модифікованого червоного шламу на $530\text{-}570\text{ см}^{-1}$ присутні піки високої інтенсивності, що відповідає зв'язку Si-O-Si [212]. Інфрачервоні спектри червоного шламу, обробленого ОСТЕО і МТЕС, не мають суттєвих відмінностей від не модифікованого червоного шламу після температурної обробки, що свідчить про низьку кількість сорбованих силанових модифікаторів, присутність яких цим методом не ідентифікується, а значить їх вміст становить нижче 1 мас.% в перерахунку на суху речовину.

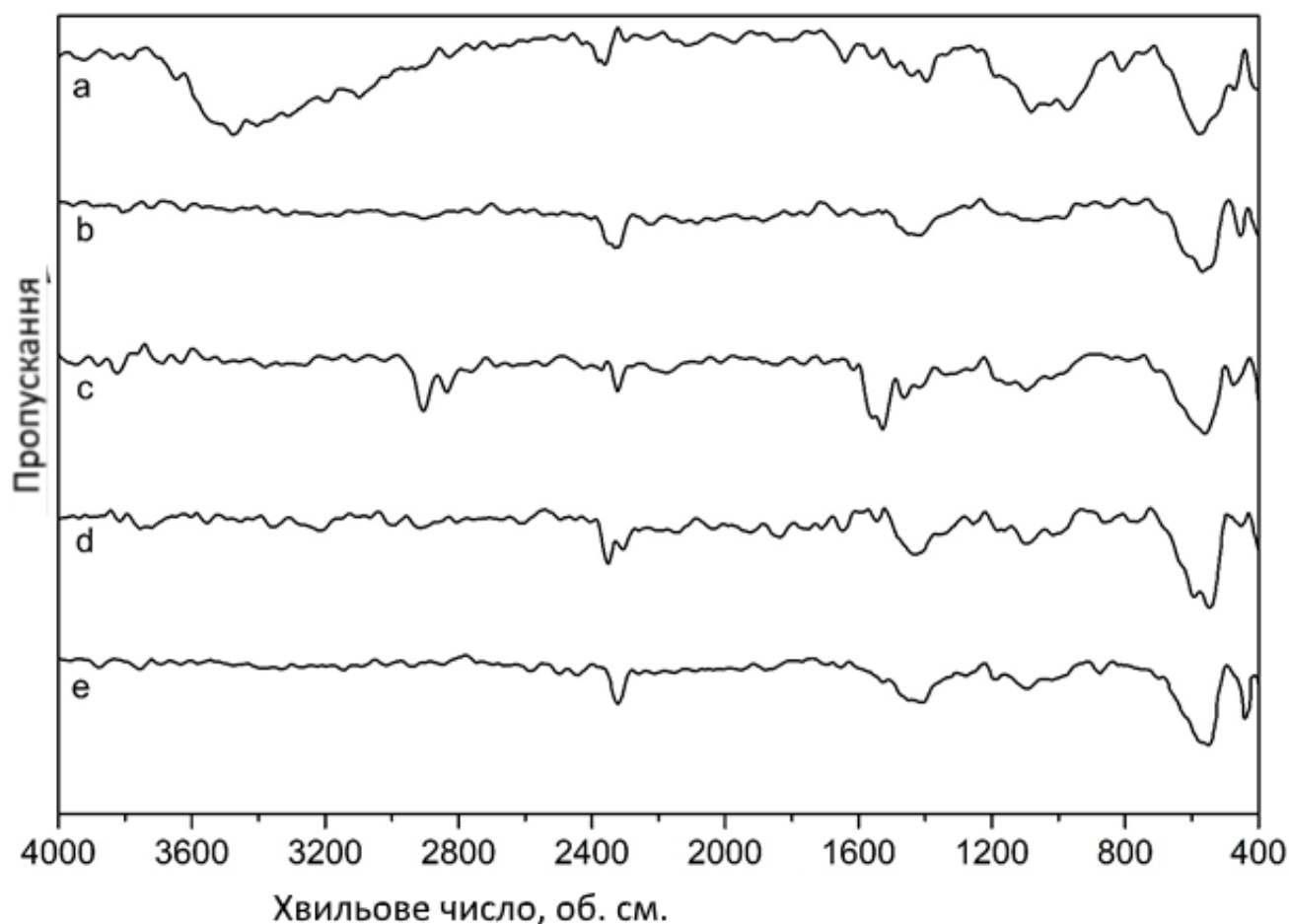


Рисунок 37 – Інфрачервоні спектри вихідного (а), відпаленого при 950 °С (б), модифікованого стеариновою кислотою (в), модифікованого МТЕС (г) та ОСТЕО (д) червоного шламу

Встановлено, що всі використовувані гідрофобізатори є ефективними і дають змогу досягти значень кута змочування від початку гідрофільних частинок шламу вище 90° (рис. 38). Цікаво, що найбільші значення кута змочування - до 136° - досягаються за модифікації шламу стеариновою кислотою, що може пояснюватися великою кількістю шару цього гідрофобізатора порівняно із силановими.

Ефективність алкоксисиланових гідрофобізаторів при цьому є нижчою за стеаринову кислоту. Однак на випаленому червоному шламi гідрофобізатор ОСТЕО наближається до неї за своєю ефективністю з досягненням кута змочування 132° . Взагалі, різниця в ефективності обробки вихідного та випаленого шламу є найбільш очевидною саме у випадку силанових модифікаторів: у випадку наявності розчинної частини матеріалу кути змочування знижені (на 4° у МТЕС та на 9° у ОСТЕО).

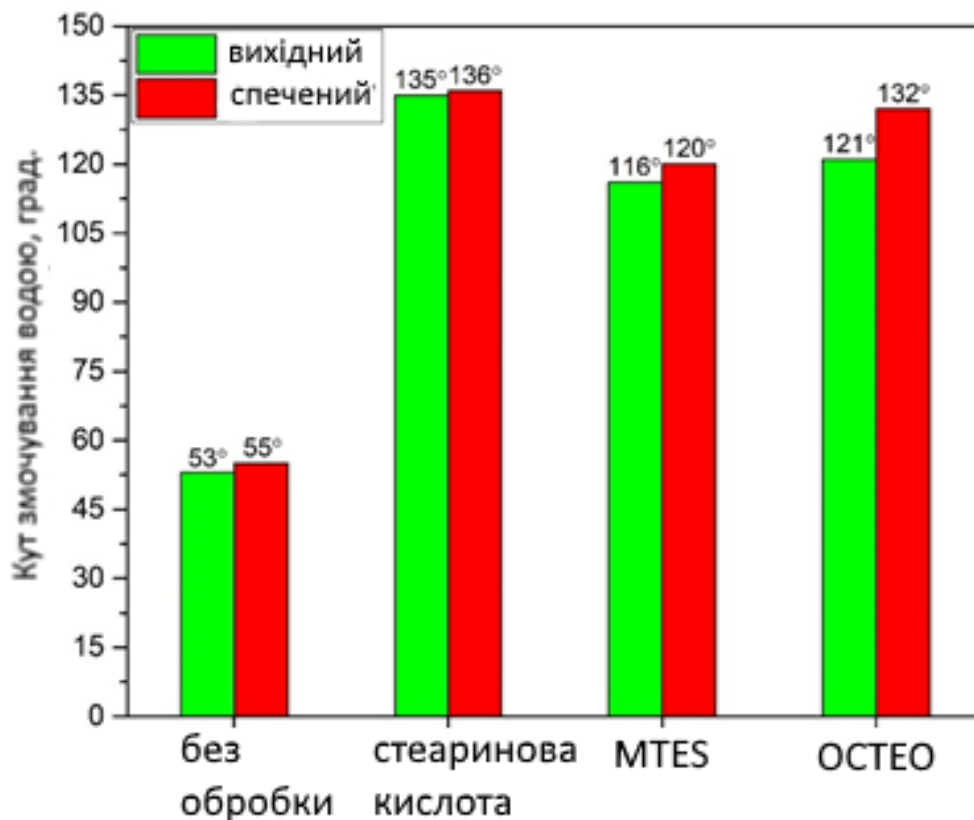


Рисунок 38 – Залежність кутів змочування водою від обробки червоного шламу

Таким чином, червоний шлам після інактивації поверхні та рахунок відпалювання при 950 °С та обробки модифікаторами поверхні може розглядатися як класичний наповнювач для формування мікророзмірного рівня водовідштовхуючих текстур наряду з промисловими дисперсними матеріалами: карбонатом кальцію та оксидом алюмінію. При цьому, показано що найбільш придатним гідрофобізатором для поверхні частинок є стеаринова кислота, що відкриває можливості до розроблення ряду тонкошарових водовідштовхувальних покриттів лакофарбового типу, придатних до масштабування за рахунок низької собівартості та з високою екологічною сумісністю за рахунок появи додаткового шляху утилізації цього промислового відходу.

Висновки до розділу 3

В розділі показано що широкий спектр дисперсних частинок в діапазоні від десятків нанометрів до десятків мікрон здатний до утворення стану змочування Кассі за умови гідрофобізації поверхні, а отже має перспективи до подальшого використання в складі водовідштовхуючих покриттів.

Розглянуто метод Стобера та його модифікацію, яка полягає у варіюванні термодинамічної якості середовища синтезу, що дозволяє одержувати сферичні частинки диоксиду кремнію в діапазоні розмірів від 30 до 1500 нм. Показано, що в якості гідрофобізаторів частинок SiO_2 можуть виступати силани, зокрема диметилдихлорсилан, що дозволяє знизити поверхневу енергію частинок до 24,5 мДж/м² тим самим наблизивши її до значень, характерних неполярним вуглеводневим полімерам.

Встановлено, що максимальні значення кута змочування водою, характерні для систем наночастинок SiO_2 з $d_{50\%} = 35$ нм становлять 136 °, в той же час на мікрочастинках CaCO_3 з $d_{50\%} = 25$ мкм можливо досягнення значень кута змочування 152°. Ця ж закономірність підтверджується максимальними значеннями кутів змочування Al_2O_3 з $d_{50\%} = 3,3$ мкм – 142 °. При цьому частинки нанодисперсій забезпечують значно вищу стійкість водовідштовхуючого шару до дії рідин зі знизеним поверхневим натягом.

Показано, що частинки перлітового відсіву з середнім діаметром кілька десятків мікронів можуть використовуватися для формування водовідштовхуючих покриттів з порівняно високими кутами змочування – до 150° при використанні в якості модифікатора поліметилгідридсилоксану.

Розглянуто використання промислових відходів – залишку від рафінації соняшникової олії - фільтр-перліту, який регенеровано шляхом екстракції розчинних компонентів олії (восків) та випалено при температурі 450°C та червоного шламу, розчинні компоненти якого зв'язані шляхом випалювання при 950°C , в складі водовідштовхуючих поверхонь. Показано, що регенерований фільтр-перліт за ефективністю еквівалентний перлітовому відсіву, а червоний шлам – подібний до мікронаповнювачів (кальциту, оксиду алюмінію) з порівняним розміром частинок.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях (Додаток А): [3, 4, 5, 7, 13, 14, 15, 18, 19, 24, 25]

РОЗДІЛ 4 ФОРМУВАННЯ ТЕКСТУРИ АДИТИВНИХ ПОКРИТТІВ

В цьому розділі розглядається формування текстури та водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі дисперсних нано- та мікрочастинок і полімерної матриці, яка забезпечує їх фіксацію на субстратах. Такий підхід до утворення супергідрофобних поверхонь відрізняється високою масштабованістю, оскільки може бути здійснений з використанням звичного для лакофарбової технології обладнання для виробництва і нанесення відповідних тонкошарових композицій. Формування поверхневої пористості покриття забезпечується за рахунок видалення носія (розчинника) з плівки під час її отвердження, що дозволяє гнучко варіювати співвідношення органічної та мінеральної частин композиції.

Основним питанням, яке розглядається в розділі є формування водовідштовхуючих властивостей органо-мінеральних покриттів в залежності від властивостей формуючих структуру елементів та їх складу. Зокрема, увага приділяється формуванню критичних станів змочування активних наповнювачів тонкошарових композитів полімерним плівкоутворювачем.

В даному розділі розглядаються трьохфазні системи полімер-функціоналізований наповнювач-повітря, які є основною для формування пористих водовідштовхувальних поверхонь. В останніх кількість плівкоутворювача є недостатньою для завершеного заповнення міжчастинкових проміжків, однак достатньою для формування неперервного шару матриці, тому такі композити можна вважати збідненими по відношенню до полімерів, або такими які знаходяться в надкритичному стані. Плівкоутворювач в таких системах знаходиться у двох станах: адсорбований на поверхні формуючих текстуру елементів та у міжчастинкових проміжках. На відміну від класичних композицій, слід зауважити на знижену поверхневу енергію гідрофобізованих наповнювачів, що призводить до зменшення кількості плівкоутворювача в адсорбованому шарі

Показано, що . використання класичних методів нанесення органо-мінеральних покриттів наливом, пневматичним напиленням та ракелем можуть бути застосовані для одержання водовідштовхуючих поверхонь, здатних до

формування стану Касі. Це досягається за умови нанесення композитів з надкритичним вмістом формуючих текстуру дисперсних елементів де функція полімерної матриці зводиться до фіксації одержаної пористої структури. В залежності від типу мінеральної поверхні, структури і складу високомолекулярного плівкоутворювача у збіднених системах спостерігається або утворення тонких плівок полімеру на поверхні функціоналізованих частинок або їх розкриття.

4.1. Утворення текстур на основі наночастинок

Дослідження властивостей поверхневих структур при використанні наночастинок диоксиду кремнію проводилося в системі пірогенний кремнезем з поверхневою обробкою диметилдихлорсиланом (Aerosil R972) – стирол акриловий полімер (Neocryl B-880). Композиції були одержані шляхом попереднього диспергування частинок SiO_2 за допомогою ультразвуку в 1 мас. % розчині полімера в ксилолі. Залишок полімеру, обумовлений рецептурою додавався в складі більш концентрованого розчину до одержаної дисперсії та перемішувався механічно на приладі IKA Ultra TURAX.

Плівки одержаних композицій наносилися на скляні субстрати шляхом занурення та випаровування розчинника при кімнатній температурі протягом 3 годин, а після цього – при температурі 60°C протягом 30 хвилин для видалення залишків розчинника. Товщина шару покриттів залежала від в'язкості розчину (при підвищенні вмісту наночастинок структурна в'язкість розчину підвищувалася, відповідно і товщина шару) і знаходилася в межах від 30 до 80 мкм. При перевищенні цієї товщини спостерігалось розтріскування покриттів. Початкове значення кута змочування ненаповненого полімеру складає 79° . Ця величина вже при умові вмісту наночастинок 2 мас. % підвищується за межі похибки вимірювання, а при їх вмісті 6 мас. % сягає свого максимального значення – 134° (рис. 39).

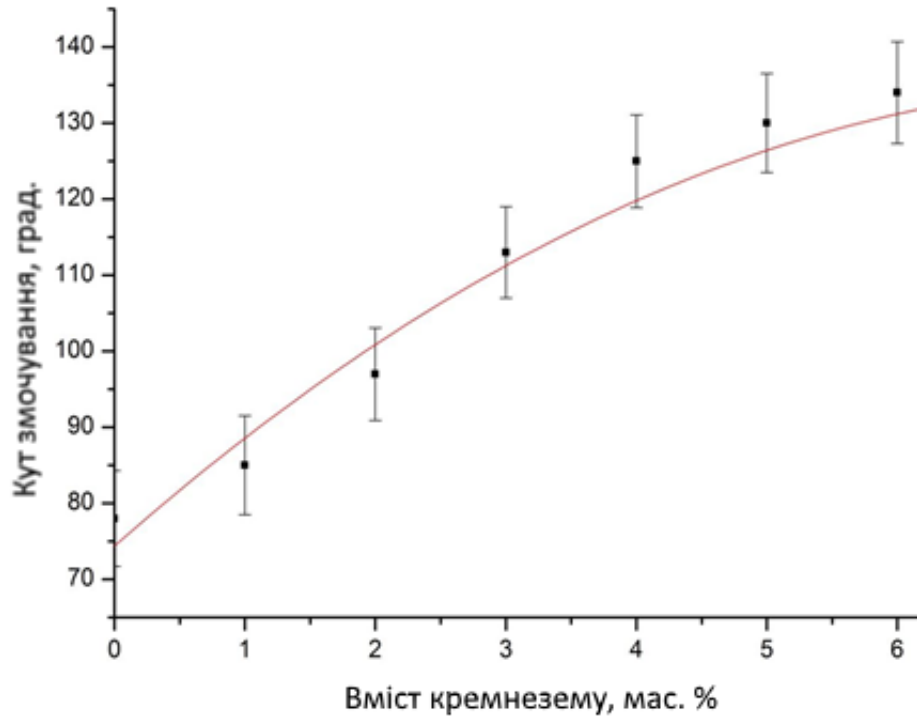


Рисунок 39 – Змочування водою покриття на основі стирол-акрилового полімеру наповненого діоксидом кремнію

Основними можливими причинами підвищення кута змочування цих поверхонь при підвищенні вмісту наночастинок є, по перше, утворення певної поверхневої текстури, що спочатку призводить до виникнення стану змочування Венцеля, а потім – Касі. Плавна форма кривої змочування на рис. 39, вірогідно, може пояснюватися наявністю змішаного стану змочування, тобто деякі ділянки покриття знаходяться в стані гетерогенного, а деякі – гомогенного міжфазного контакту.

Другою можливою причиною підвищення кутів змочування при збільшенні вмісту наночастинок в композиції є втрата цілісності шару плівкоутворювача на поверхні частинок SiO_2 та відповідне розкриття шару гідрофобізатора. Втім, друге є малоймовірним, оскільки, як це показано в Розділі 3.1 кут змочування дисперсного матеріалу водою складає 145° .

При підвищенні вмісту диоксиду кремнію поверхня покриття вочевидь залишається у стані збідненості полімером (рис. 40). Коливання значень кута змочування відбувається в статистичних межах 125-142°.

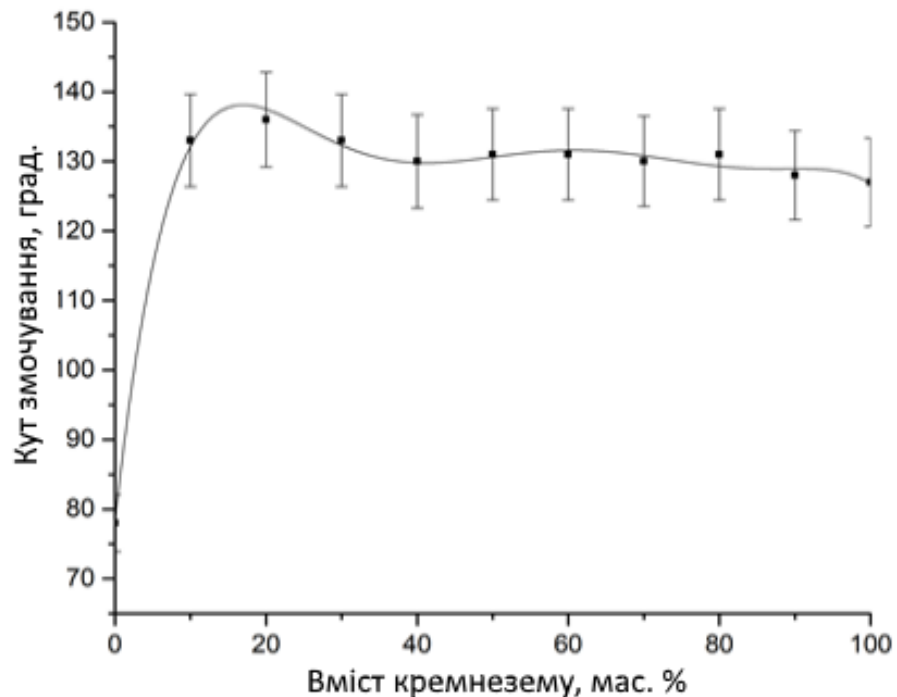


Рисунок 40 – Змочуваність високонаповнених SiO₂ покриттів на основі стирол-акрилату

Невелике зниження кута змочування при підвищенні вмісту наночастинок може бути пояснено зміною структури поверхневих шарів наночастинок, тобто особливостями організації наночастинок кремнезему в субмікронні та мікронні кластери.

Звертає на себе увагу також і знижене значення кута змочування покриття на основі чистого гідрофобізованого диметилдихлорсиланом нанорозмірного диоксиду кремнію – 129°, що набагато нижче ніж одержані в Розділі 3.1. значення. Така відмінність може бути пояснена різними методами нанесення. Вище значення одержується при нанесенні шару наночастинок пневматичним методом, що відповідає утворенню більш пористої статистичної структури, в якій порожнини утворюються за рахунок формування кластеру при нормальному надходженні потоку частинок на поверхню субстрату. При формуванні покриттів внаслідок

випаровування розчинника реалізується більш щільна упаковка, яка додатково компактується за рахунок дії капілярних сил.

Підвищення кута змочування поверхонь відбувається внаслідок зниження енергії поверхні, а саме її полярної компоненти. Пласка поверхня стирол-акрилату характеризується значенням поверхневої енергії 42,8 мДж/м², (рис. 41) що пояснюється наявністю окрім аліфатичних та ароматичних фрагментів полімерних ланцюгів наявністю бічних естерних груп, які вносять вклад у полярну компоненту вандерваальсівських сил.

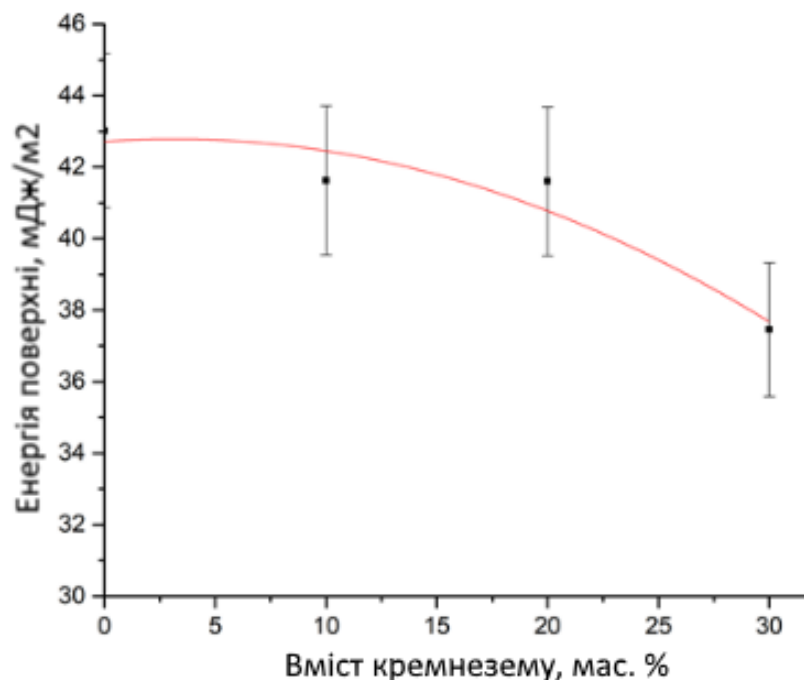


Рисунок 41 – Залежність поверхневої енергії покриттів на основі стирол-акрилату наповнених нанорозмірним SiO₂

Втім, при інтерпретації цих результатів слід враховувати що крива з Рис. 41 одержана у відповідності до підходу Оуенса-Вендта засновуючись на результатах визначення кутів змочування одержаних методом сидячої краплі ряду пробних рідин (вода, гліцерин та іодометан). При визначенні поверхневої енергії не використовувалися їх суміші, тобто кожній композиції відповідали лише три точки для побудови апроксимації Оуенса-Вендта. Очевидно, що в точці, яка відповідала воді в якості пробної рідини, крапля води знаходилася по меншій мірі в змішаному стані Касі-Венцеля, тобто результати вимірювання власної загальної енергії

поверхні та її полярної складової енергії є заниженими. Тим не менш, враховуючи той факт, що змішаний стан Касі-Венцеля настає після наповнення вище 6 мас. %, одержані варіації поверхневої енергії можна пояснити змінами упорядкованості текстури наночастинок. Те, що такі зміни мають місце, підтверджується при розгляді структурних особливостей покриттів (рис. 42).

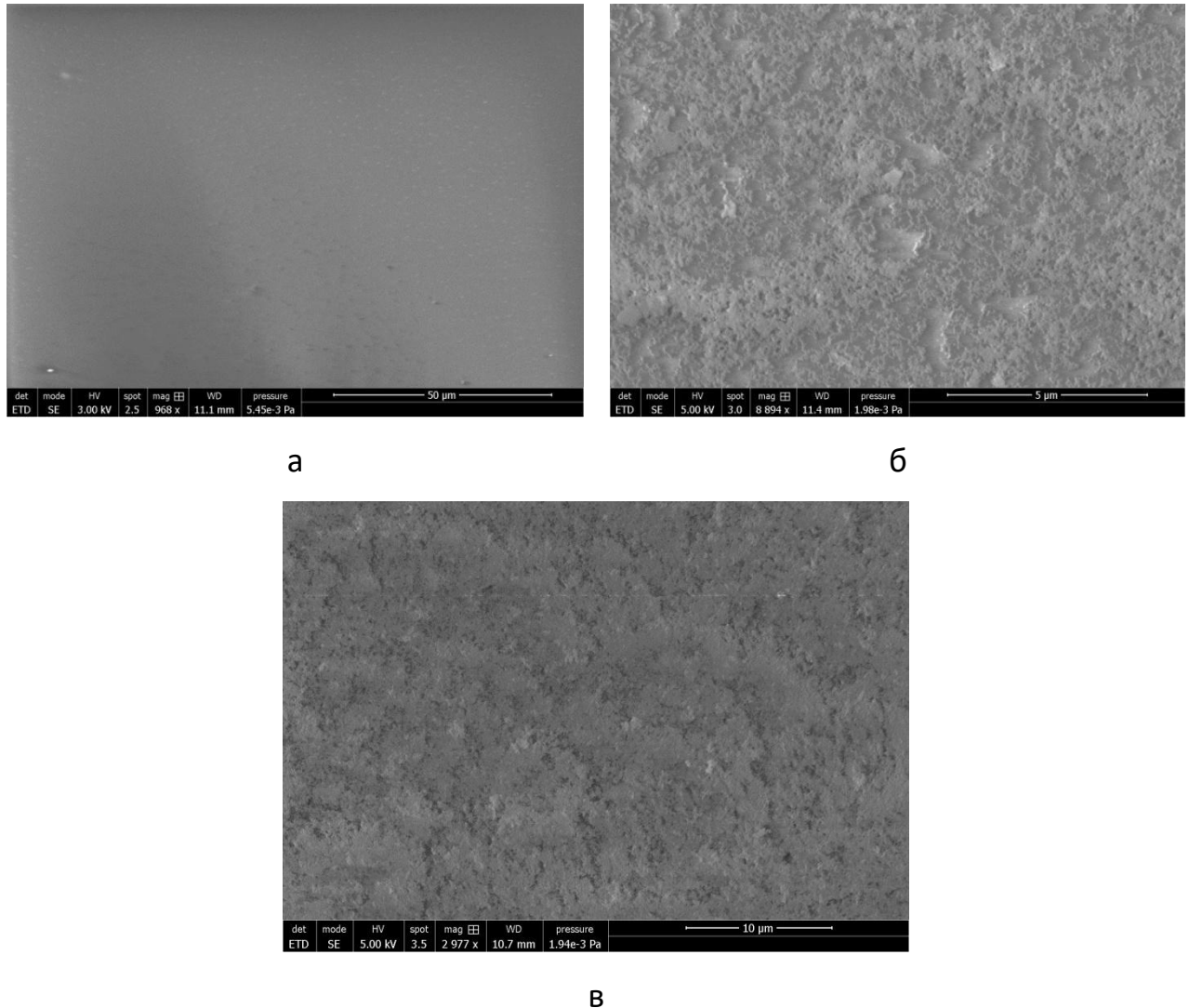


Рисунок 42 – Структура поверхні покриттів на основі стирол-акрилового співполімеру наповнених нанорозмірним SiO_2 : а – чистий плівкоутворювач; б – наповнення 6 мас. % SiO_2 ; в – наповнення 80 мас. % SiO_2 .

Очевидно, що поверхня вихідного полімеру є практично пласкою, а вже при наповненні 6 мас. % наночастинок формується помітний нанорозмірний рель'єф. При підвищенні вмісту наночастинок рівень поверхневої агрегованості підвищується, що призводить до утворення відносно пласких ділянок композиту зі

зниженою шорсткістю, що добре видно за зниженням кутів змочування поверхні, проілюстрованим кривою на рис. 40.

При використанні в якості плівкоутворюючого полімеру ацетобутирату целюлози, який характеризується значно вищою кристалічністю ніж порівняно аморфний стиролакрилат [213], спостерігаються зміни в положенні точки критичної концентрації нанорозмірного наповнювача (рис. 43). Власне значення кута змочування ненаповненої плівки цього полімеру складає 72° , що вказує на більшу його полярність у порівнянні зі стирол-акриловим плівкоутворювачем. При концентраціях нанорозмірного SiO_2 вище 8 мас. % фіксується статистично достовірне підвищення кута змочування вище 90° , а при досягненні наповнення 30 мас. % - залежність досягає максимуму зі значенням 128° . Така значна відмінність положення точок критичної концентрації цих двох полімерів може бути пояснена тим що у випадку більш кристалічного естеру целюлози плівкоутворення супроводжується формуванням надмолекулярних ансамблів, розміри яких можуть досягати 0,3-2,0 мкм, тобто виступати як самостійні елементи структури, достатньо великі щоб мати контакт з поверхнею покриття. Очевидно що ці утворення будуть знижувати кут змочування поверхні, що можна передбачити за об'єднаним рівнянням Касі і Венцеля (36):

$$\cos\theta^* = f_1 \times r_1 \times \cos\theta_1 + f_2 \times r_2 \times \cos\theta_2 \quad (36)$$

де f_1 та f_2 відповідають поверхневим фракціям полімеру та частинок кремнезему, r_1 та r_2 – шорсткість поверхонь фракцій, що при умові використання напівсфер як апроксимаційної моделі дорівнює $\frac{\pi}{2} = 1,57$; θ_1 та θ_2 – відповідно власні кути змочування поверхонь полімеру та гідрофобізованого кремнезему.

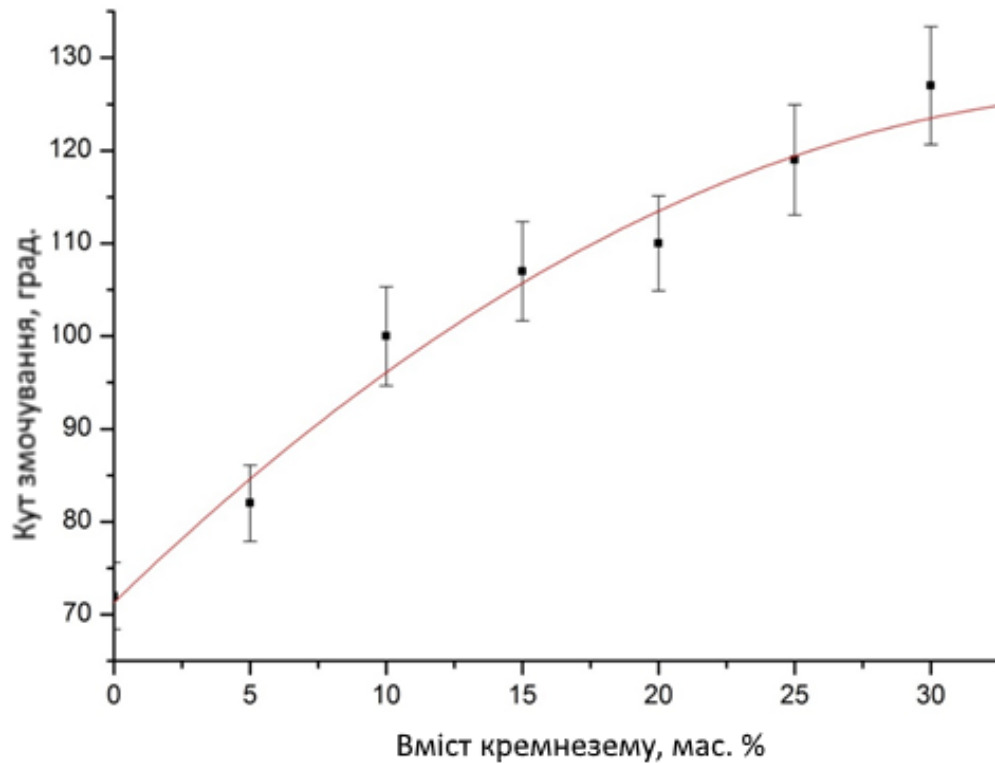


Рисунок 43 – Змочуваність водою покриттів на основі ацетобутирату целюлози та SiO_2

Умова переходу поверхні з гідрофільного в гідрофобний стан буде виконуватися при $\text{Cos}\theta^*=0$, тобто рівняння прийме вигляд (37):

$$0 = f_1 \times r_1 \times \cos\theta_1 + f_2 \times r_2 \times \cos\theta_2 \quad (37)$$

так як $r_1=r_2=r$

$$0 = r(f_1 \times \cos\theta_1 + f_2 \times \cos\theta_2)$$

приймаючи що $f_1=1-f_2$

$$0 = f_1 \times \cos\theta_1 + (1 - f_1) \times \cos\theta_2$$

враховуючи що $\theta_1 = 72^\circ$, а $\theta_2=145^\circ$

$$0 = f_1 \times 0,309 - 0,820 + f_1 \times 0,820$$

$$0 = f_1 \times 1,129 - 0,820$$

$$1 = f_1; f_1 = 0,73$$

Тобто порядок вмісту гідрофобних частинок, необхідних для переходу з гідрофобного в гідрофільний стан навіть при такій грубій апроксимації сягає десятків відсотків, що узгоджується з реальним порядком вмісту частинок необхідних для такого переходу в цій системі.

При підвищенні вмісту текстуруючих нанорозмірних частинок вище 30 мас.% статистично значимого підвищення водовідштовхуючих властивостей покриттів не відбувається, а кут змочування залишається в діапазоні 122-138° (рис. 44). Очевидно, що одержані значення близькі до характерних системам на основі стиrolакрилатів.

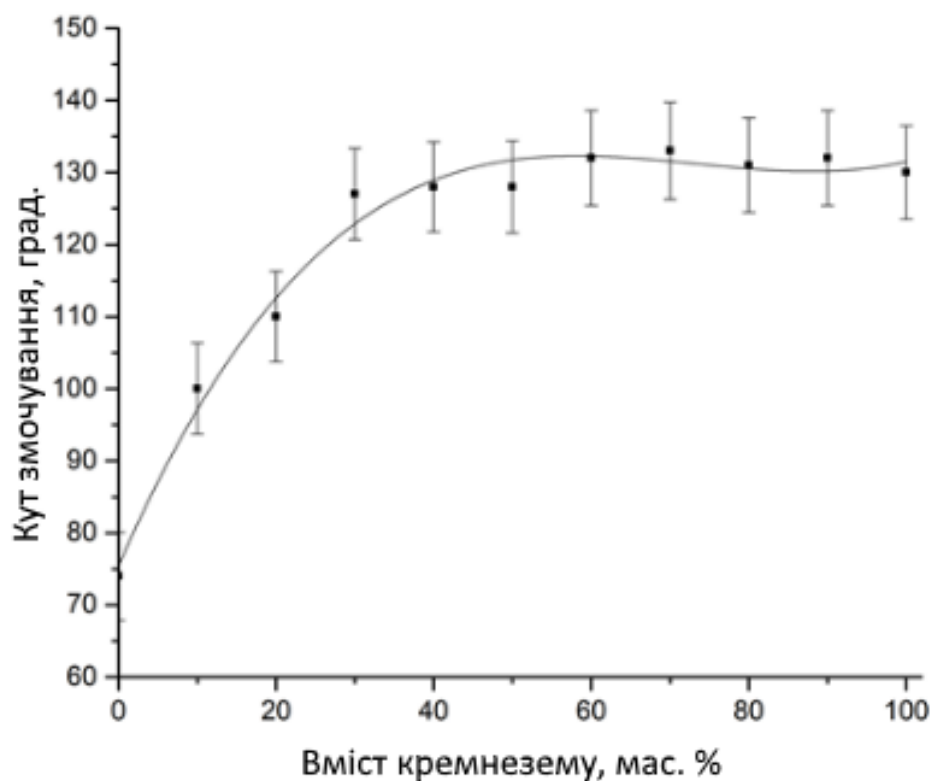


Рисунок 44 – Крива змочування водою покриттів на основі ацетобутирату целюлози та наночастинок SiO_2

Це явище пояснюється тим, що при перевищенні критичної концентрації наночастинок виходять на поверхню і утворюють там стохастичні ансамблі, а полімерний плівкоутворювач залишається в об'ємі покриття, але в питаннях змочування не відіграє помітної ролі.

Зміна енергетичного стану поверхні цих систем при підвищенні ступеня наповнення (рис. 45) є більш очевидною ніж у випадку стиролбутилметакрилатної системи (рис. 41) Ще до настання критичної концентрації наповнювача полярна складова поверхневої енергії значно знижується до величин порядку 26 мДж/м².

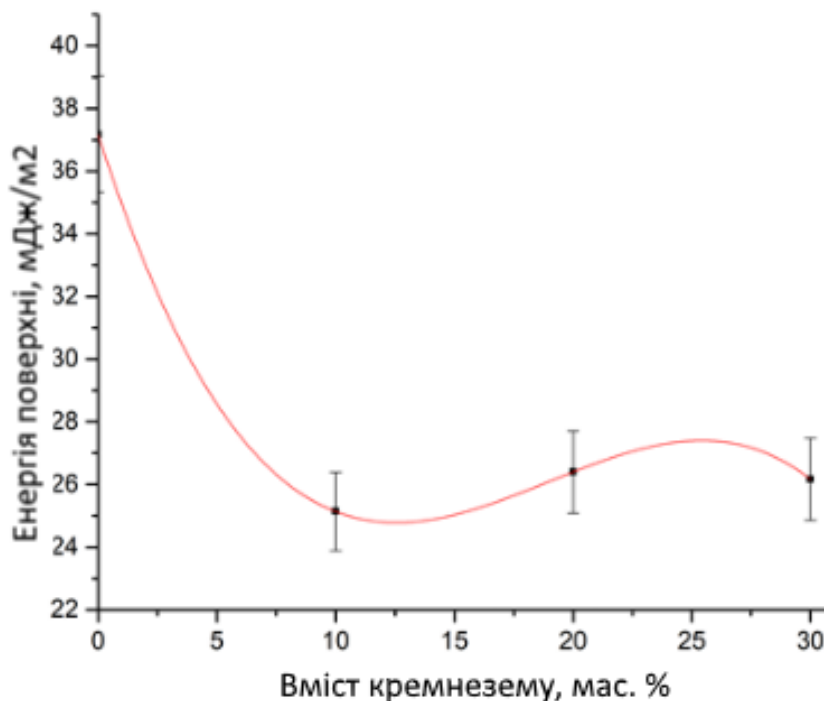


Рисунок 45 – Поверхнева енергія покриттів на основі ацетобутирату целюлози в залежності від ступеня наповнення нанорозмірним SiO₂

Зроблені вище припущення щодо морфологічних особливостей покриттів на основі ацетобутирату целюлози та нанорозмірних гідрофобізованих частинок диоксиду кремнію підтверджуються результатами дослідження покриттів методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 46). Розмір надмолекулярних утворень ацетобутирату целюлози складає від 1,5 до 3 мкм (рис. 46. а), а за формою вони наближаються до сфер. Цікаво, що ці сфероліти нещільно упаковані і між ними помітні проміжки, які при невеликих ступенях наповнення наночастинками ними займаються. При збільшенні ступеня наповнення ця надмолекулярна структура порушується і за морфологією покриття стає схожим на аналогічні поверхні на основі стиролбутилметакрилатного полімеру за рахунок виходу наночастинок на поверхню.

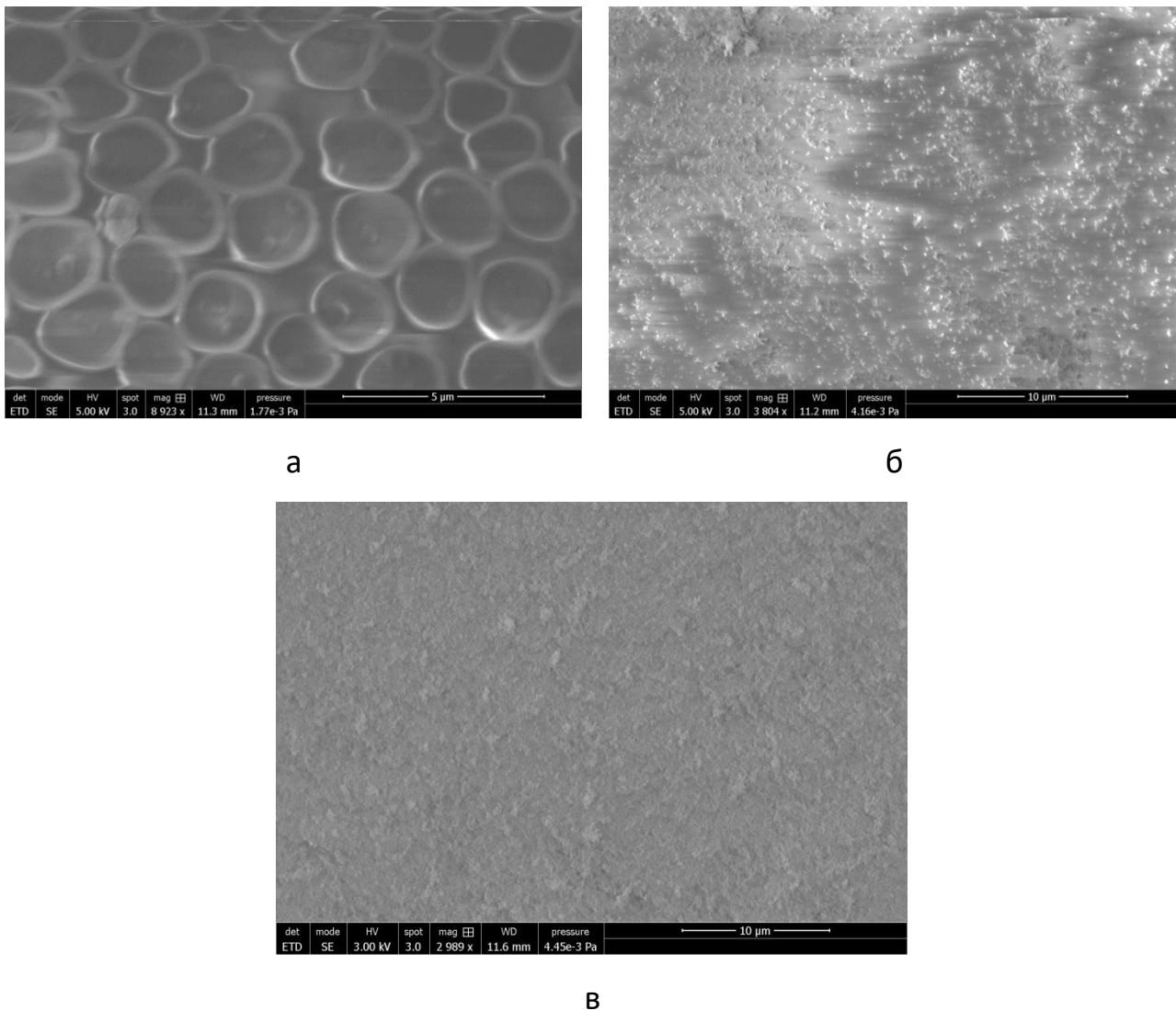
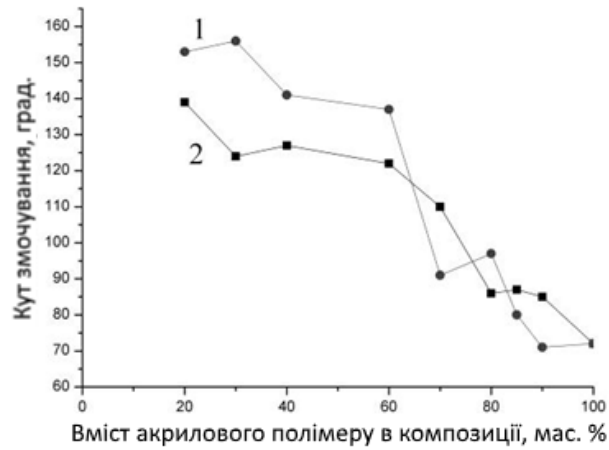


Рисунок 46 – Структура покриттів на основі ацетобутирату целюлози: а – чистий полімер; б – наповнення 30 мас. % SiO_2 ; в – наповнення 80 мас. % SiO_2 .

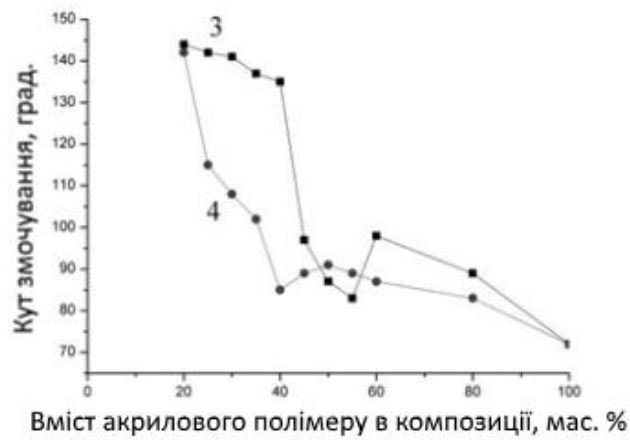
Таким чином, показано що при наповненні полімерів нанорозмірними частинками при досягненні певних критичних концентрацій за рахунок утворення текстури досягається гетерогенний стан змочування Касі, для якого характерні кути змочування водою до 138° . Значення необхідного для досягнення цього вмісту наповнювача залежать від надмолекулярної структури полімеру і для аморфного стиролбутилметакрилату складає до 8 мас. %, в той час як для кристалічного ацетобутирату целюлози – вище 30 мас. % за рахунок внеску сферолітів в формування текстурних особливостей.

В розглянутих композиціях функцію текстуруючого агента виконує Aerosil R972 зі сферичною формою частинок, які зазвичай не є агломерованими, тобто умовно вважатимемо що агломерація досягається за рахунок дії капілярних сил під час плівкоутворення. Іншим випадком є нанорозмірні частинки кремнезему інших марок, які характеризуються різноманітністю форм вторинних агломератів. Так, частинки матеріалів Aerosil R 106 і Aerosil R 202 – слабо зв'язані вандерваальсівськими силами агломерати первинних частинок, Aerosil R 7200 та 9200- структурно-модифіковані (направлено агреговані) первинні частинки с розміром агрегатів від 150 до 300 нм. Sipernat D 17 – мікророзмірні (до 15 мкм в діаметрі) частинки силікагелю, отримані золь-гель методом. При цьому розвиненість питомої поверхні цього матеріалу досягається, в основному за рахунок внутрішньої мікропористої структури каналів первинних частинок. Втім, питома поверхня матеріалів перелічених класів достатньо близька, що дозволяє оцінити вплив конфігурації частинок на поверхневі властивості композитів на їх основі. В даному випадку, оскільки поверхня матеріалів додатково не гідрофобізується, поверхня частинок вкрита лише шаром полімеру Neocryl B 880, який є стиролакрилатним плівкоутворювачем з аморфною структурою та невеликим критичним вмістом формуючого структуру наповнювача.

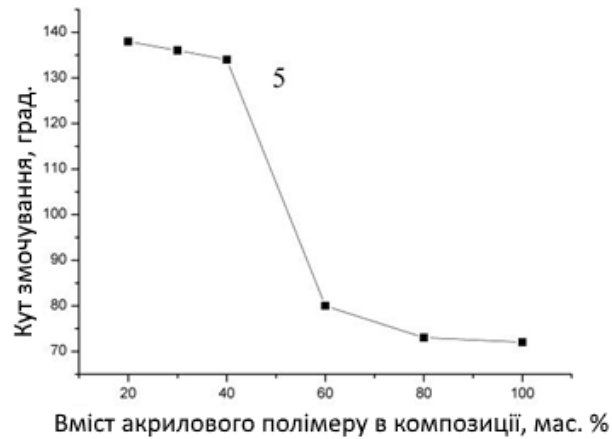
Змочуваність матеріалів водою закономірно знижується при збільшенні вмісту всіх типів диоксиду кремнію (рис. 47). При цьому, максимальні значення кутів змочування для використаних нанорозмірних матеріалів досягаються за вмісту наповнювача на рівні 70-80 мас. %, при перевищенні якого відбувається порушення цілісності шару покриття та вихід гідрофільних частинок кремнезему на поверхню.



а



б



в

Рисунок 47 – Залежність кута змочування поверхні композицій від їх складу: а – матеріали з агломератами первинних частинок; б – матеріали з агрегатами первинних частинок; в – силікагель; 1 – наповнювач Aerosil R 202, 2 – R 106, 3 – R 7200, 4 – R 9200, 5 – Sipernat D 17

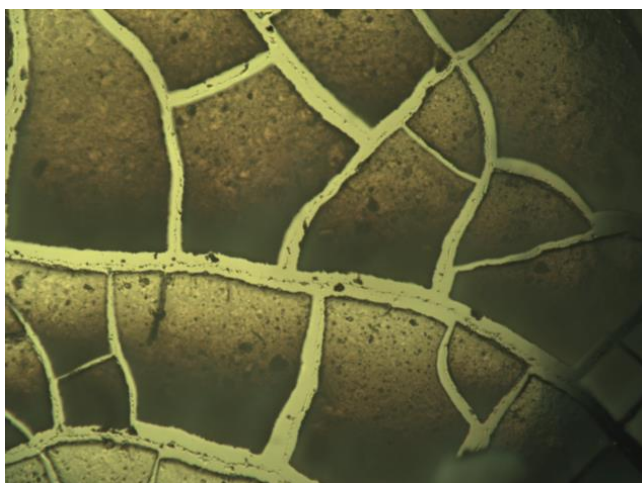
Як видно з рис. 47, усі криві мають приблизно один і той же типовий характер: перша ділянка кривої з плато характеризується супергідрофобним станом матеріалу, друга – різке зниження кута змочування водою є перехідною і третя ділянка – кут змочування поверхні матеріалу, близький до кута змочування матричного полімеру. Нелінійний характер третьої ділянки пояснюється наявністю шорсткості, виступів на поверхні композиту, обумовлених наявністю частинок під достатньо товстим шаром матриці. Частинки при цьому знаходяться в повністю змоченому полімером стані, тому вода, що контактує з такою поверхнею по суті взаємодіє з пологими нерівностями на поверхні стиролбутилметакрилату.

Серед трьох досліджених груп найбільшою протяжністю першої ділянки характеризується група агломерованих наповнювачів (R 202, R 106 (рис. 47, а) – до 60%, менш протяжною (до 40 мас. %) є перша ділянка силікагелю Sipernat D 17 (рис. 47, в), менш за все виражена ця частина у матеріалу з агрегованими частинками Aerosil R 9200 (рис. 47, б).

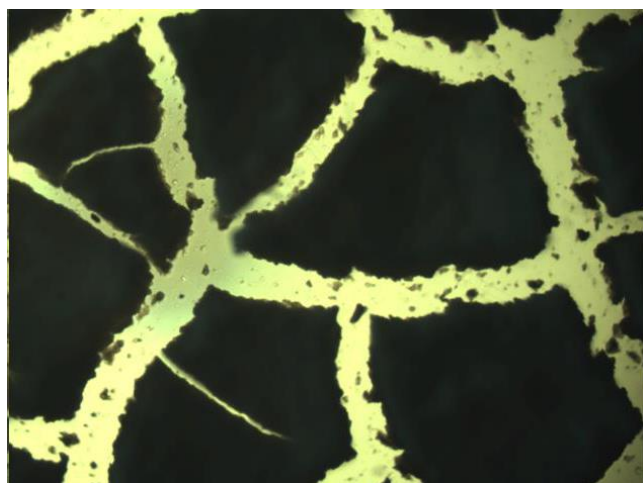
Це можна пояснити тим, що у випадку агломерованих частинок під час формування покриттів із розчину частинки розподіляються порівняно рівномірно як в об'ємі, так і в поверхневому шарі. В той же час агрегати, що мають витягнуту розвинену структуру, за рівномірного розподілу в об'ємі будуть забезпечувати вихід на поверхню значно меншої кількості частинок. Поверхня частинок гідрофобізованого силікагелю за рахунок власної складної шорсткої структури сама по собі (самостійно) забезпечує супергідрофобність композиції, яка в такому випадку володіє дворівневою ієрархічною структурою: нанорозмірна нерівність обумовлюється рельєфом частинок, а мікророзмірна – виходом власне частинок на поверхню матеріалу.

Значення кутів скочування для композицій може слугувати критерієм наявності нанорозмірного рельєфу, відповідно МакКарті [214]. Низькі значення кута скочування відповідають такому стану, за якого вся крапля по поверхні контакту перебуває у стані Кассі. За наявності дефектів структури, система переходить у стан Вензеля, що супроводжується значним підвищенням кута скочування.

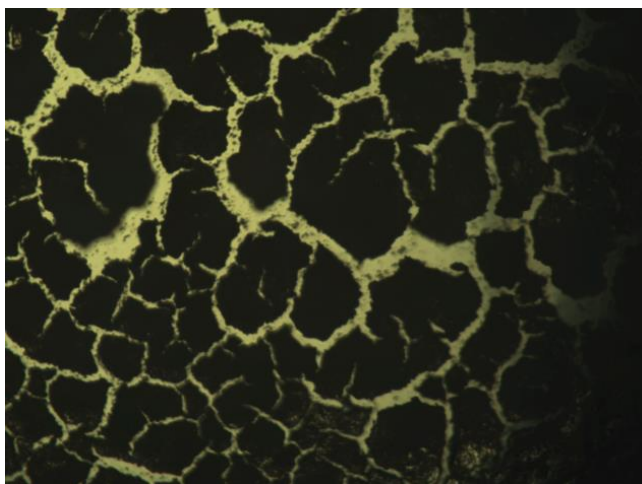
Визначення кутів скошування ускладнюється нерівномірною морфологією поверхні покриттів на макророзмірному рівні, а саме, наявністю усадочних тріщин (рис. 48), наявність яких обумовлена станом рівноваги між процесами зменшенням об'єму матеріалу під час видалення рідкого носія та релаксацією деформаційних напруг [215].



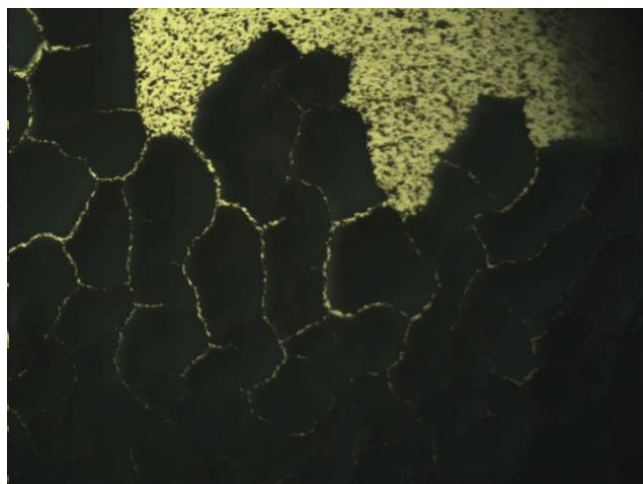
а



б



в



г

Рисунок 48 – Структура поверхні композицій у світлі (збільшення в 400 разів): а – система Aerosil R 106 – 30% Neocryl; б – система Aerosil R 202 – 30% Neocryl; в – система Aerosil R 7200 – 30% Neocryl; г – система Sipernat D 17 – 30% Neocryl

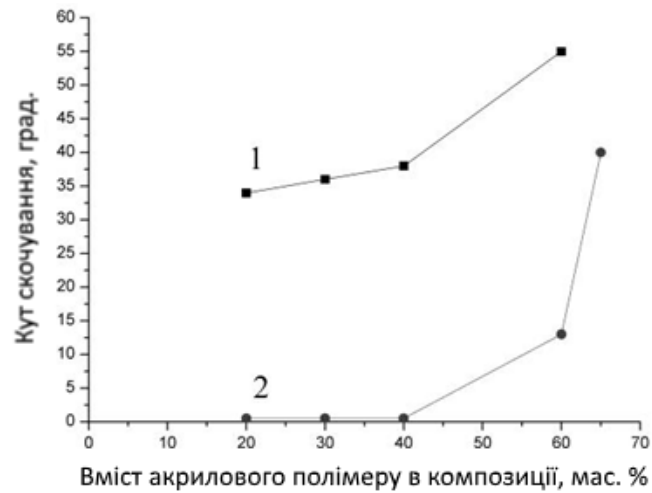
Структура тріщин на поверхні покриттів значно відрізняється: не дивлячись на високі внутрішні напруги і відшарування покриттів у вигляді стрічок від скляного субстрату під час висихання, ширина тріщин композицій на основі силікагелю (рис. 48. г) мінімальна в порівнянні з тріщинами системи з агрегаційним наповнювачем (рис. 48. в), а також агломераційними аеросилами - Aerosil R 106 (рис. 48. а) і Aerosil R 202 (рис. 48. б).

Агломераційні композити, таким чином, мають значно знижену міцність (когезію) в порівнянні з адгезією до субстрату. Це призводить до формування значних дефектів структури і, ймовірно, буде обумовлювати зниження міцності таких покриттів.

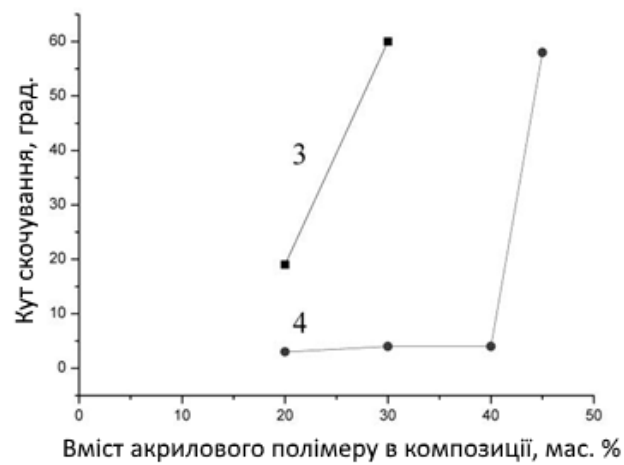
Отримані значення кутів скочування композицій (рис. 49) свідчать про те, що стійкий стан Кассі може бути досягнутим за використання таких матеріалів як Aerosil R 202 (рис. 49. а) і Aerosil R 9200 (рис. 49. б) із вмістом полімеру в системі не більше 40 мас. %.

В таких системах полімер відіграє роль гідрофобізатора і здатен утворювати доволі тонкі плівки, які повторюють рель'єф створений текстуруючими частинками. Враховуючи, що значення питомої поверхні, наприклад аеросилу марки R972 знаходяться в межах 300 м²/г, в тонкошаровому стані може знаходитися достатньо велика доля плівкоутворювача.

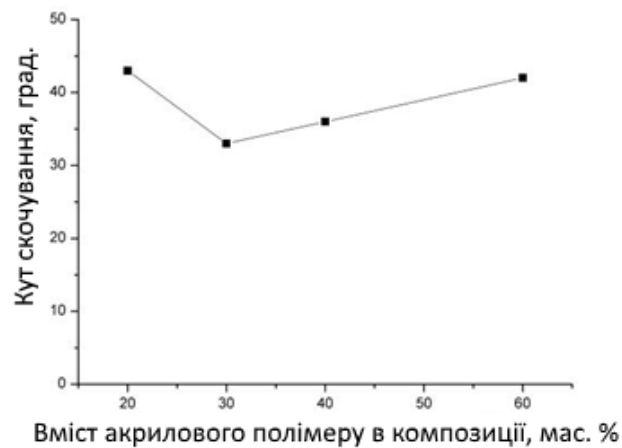
Системи на основі Sipernat D 17 характеризуються значним кутом скочування навіть за високих рівнів наповнення (рис. 49. в), що зумовлюється мікро-розмірами його частинок. Це корелює з результатами Розділу 3, в якому було показано що розміри формуючих структуру поверхонь частинок визначають ступінь «провисання» крапель контактуючих з нею рідин, тобто нанотекстуровані поверхні мають більшу стійкість як до змочування рідинами з низьким поверхневим натягом, динамічного змочування, а також відповідають за низькі значення кутів скочування.



а



б



в

Рисунок 49 – Залежність кута скоочування крапель води з поверхні композицій від їх складу: а – матеріали з агломератами первинних частинок; б – матеріали з агрегатами первинних частинок; в – силікагель; 1 – наповнювач Aerosil R 106, 2 – R 202, 3 – R 7200, 4 – R 9200, 5 – Sipernat D 17

При подальшому збільшенні кількості зв'язуючого цей параметр лишається на постійному рівні. Ймовірно, це відбувається через значну адсорбційну здатність частинок цього матеріалу: розвинута внутрішня поверхня адсорбує велику кількість полімеру із розчину, через що останній до заповнення каналів практично не впливає на значення кута скочування.

При цьому перший наповнювач забезпечує більш досконалу структуру поверхні за рахунок рівномірного виходу нанорозмірних частинок. Інші системи за рахунок недостатньої концентрації нерівностей на поверхні не володіють властивостями стійкої супергідрофобності.

Таким чином, показано, що найбільш ефективними нанорозмірними елементами водовідштовхуючих структур є види пірогенного кремнезему зі сферичними частинками з показником питомої поверхні 220-280 м²/г, первинні частинки яких є одинарними сферами в формі слабо зв'язаних агломератів. Натомість, ті види нанорозмірного кремнезему, у яких первинні частинки являють собою агреговані сфери виявилися менш ефективними як за параметром статичних кутів змочування, так і кутів скочування краплі з водовідштовхуючої поверхні.

4.2. Мікророзмірні та ієрархічні структури

Характерною особливістю мікророзмірних наповнювачів є знижене значення питомої поверхні їх частинок, що закономірно повинне знижувати необхідну для змочування кількість плівкоутворювача. Це, в свою чергу має зменшувати загальну кількість плівкоутворювача, за якої відбувається утворення критичного стану змочування з найвищими значеннями статичних кутів змочування та найнижчими – кутів скочування. Також, враховуючи результати визначення водовідштовхувальних властивостей поверхонь, сформованих з мікрочастинок в Розділі 3, можна очікувати що наповнювачі лише з мікроструктурою не будуть давати змоги досягти стійкого супергідрофобного стану саме за рахунок підвищених значень кутів скочування, хоча значення кутів змочування вище 150 ° є досяжними.

Ієрархічні структури органо-мінєральних покриттів, що розглядаються в цьому підрозділі, були одержані як на основі комбінації мікро- та наночастинок так і при використанні матеріалів з вихідною структурою з упорядкуванням на мікро- та нанорівні (наприклад, діатоміт).

Для виготовлення експериментальних композицій використано полістирол-бутилметакрилатний плівкоутворювач NeoCryl B-880 у вигляді розчину в о-ксилолі. Роль мікророзмірних текстуруючих агентів використовувалися мелений мармур Omyacarb-20, тальк Mital 15–90, воластоніт Mivoll 30–97, та діатоміт Celite 545. У якості нанорозмірного наповнювача було використано діоксид кремнію, модифікований диметилдихлорсиланом Aerosil R 972. Усі покриття виготовлялися ракељним методом з подальшим висушуванням при 50 °С протягом 3 годин для видалення розчинника.

Поверхня карбонату кальцію була модифікована стеариноювою кислотою. Для цього мелений мармур в кількості 100 г було оброблено 114 мл 0,6 мас. % розчином стеариноювої кислоти в о-ксилолі. Суміш стеариноювої кислоти і меленого мармуру в о-ксилолі було залишено на 2 год з подальшим повним випаровуванням розчинника при 80 °С.

Ієрархічний наповнювач діатоміт в кількості 100 г було оброблено 100 мл 40 мас. % водного розчину пропілсиліконату натрію. Подальша механоактивація діатоміту виконувалося в лабораторному бісерному млині протягом 10 хв на обертовій швидкості 1200 хв⁻¹.

Встановлено, що розміри частинок обраних мікронаповнювачів, звичних для лакофарбової промисловості, знаходяться в діапазоні від 1 до 25 мкм. Ці розміри також характерні для ряду структурних елементів мікрошорстокості, які часто використовуються для створення супергідрофобного ефекту [216, 217].

На Рис. 50 показано структуру мікророзмірних наповнювачів. Параметри розподілу за розмірами матеріалів і геометрії наведені в Таблиці 12. Середній розмір первинних частинок матеріалів знаходиться в діапазоні 4,5 – 100,0 мкм.

Циліндричні частинки наповнювачів (воластоніту та діатоміту) значно більші, ніж у мармуру та тальку. Наповнювачі характеризуються різними значеннями питомої поверхні: дроблений мармур $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$; тальк $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$; воластоніт $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$; діатоміт $65 \text{ м}^2/\text{г}$. Цей факт може визначати значення оптимальних співвідношень композицій наповнювач-зв'язуюче.

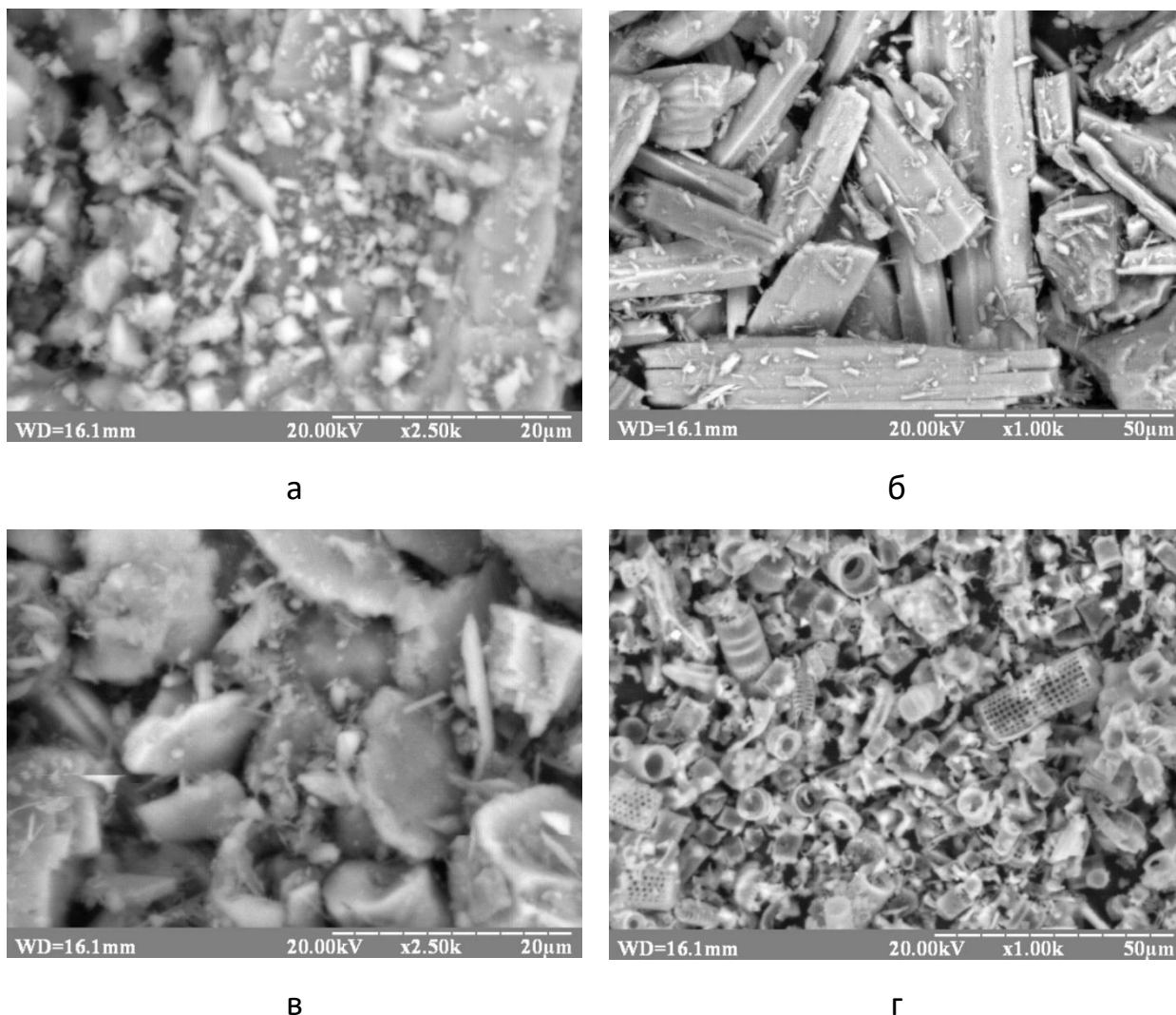


Рисунок 50 – Мікрофотографії СЕМ мікронаповнювачів, що використовуються в лакофарбовій промисловості з різним збільшенням: а – мелений мармур; б – воластоніт; в – тальк; г – діатоміт.

Слід зауважити що частинки тальку, хоча і є гідрофільними, тим не менш характеризуються найвищими значеннями кута змочування з усіх використаних матеріалів 70° , а дроблений мармур – найменшим – 29° , що й зумовлює необхідність його додаткової гідрофобізації стеариновою кислотою.

Відмінності у формі первинних частинок мікронаповнювачів дещо нівелюються за рахунок наявності доволі великої долі сколотих частинок і, відповідної дрібної фракції уламків, що справедливе для дробленого мармуру, воластоніту і в певному сенсі тальку (табл. 13).

Таблиця 13 – Властивості наповнювачів

Наповнювач	Середній розмір первинних частинок, мкм	Форм-фактор інтегральної кривої розподілу	Густина частинок, г/см ³	Кут змочування водою, град.
Дроблений мармур	4,5	1,3	2,67	29
Воластоніт	100,0	1,4	2,70	40
Тальк	6,5	1,5	2,75	70
Діатоміт	18,0	1,5	2,55	47

Встановлено, що кореляція між кутом змочування водою та концентрацією наповнювача в системах для всіх матеріалів має схожий характер з чітко вираженим максимумом в області близьких до 100 мас. % ступенів наповнення (рис. 51).

Шорсткість поверхні монотонно зростає при вмісті наповнювача до 70 мас. %; у той же час виступи є відносно гладкими, а між часткові об'єми блокуються полімером. Пори між частинками починають заповнюватися повітрям через недостатність полімеру в структурі при вмісті наповнювача понад 80 мас. %. Вміст наповнювача 87-95 мас. % призводить до формування найбільш ефективної

водовідштовхуючої структури – оптимуму змочування за станом Кассі. Максимальні значення куту змочування водою досягають 124° , 111° і 115° для систем, наповнених воластонітом, тальком і меленим мармуром, відповідно. При цьому значення куту скочування води для поверхонь становить близько 90° .

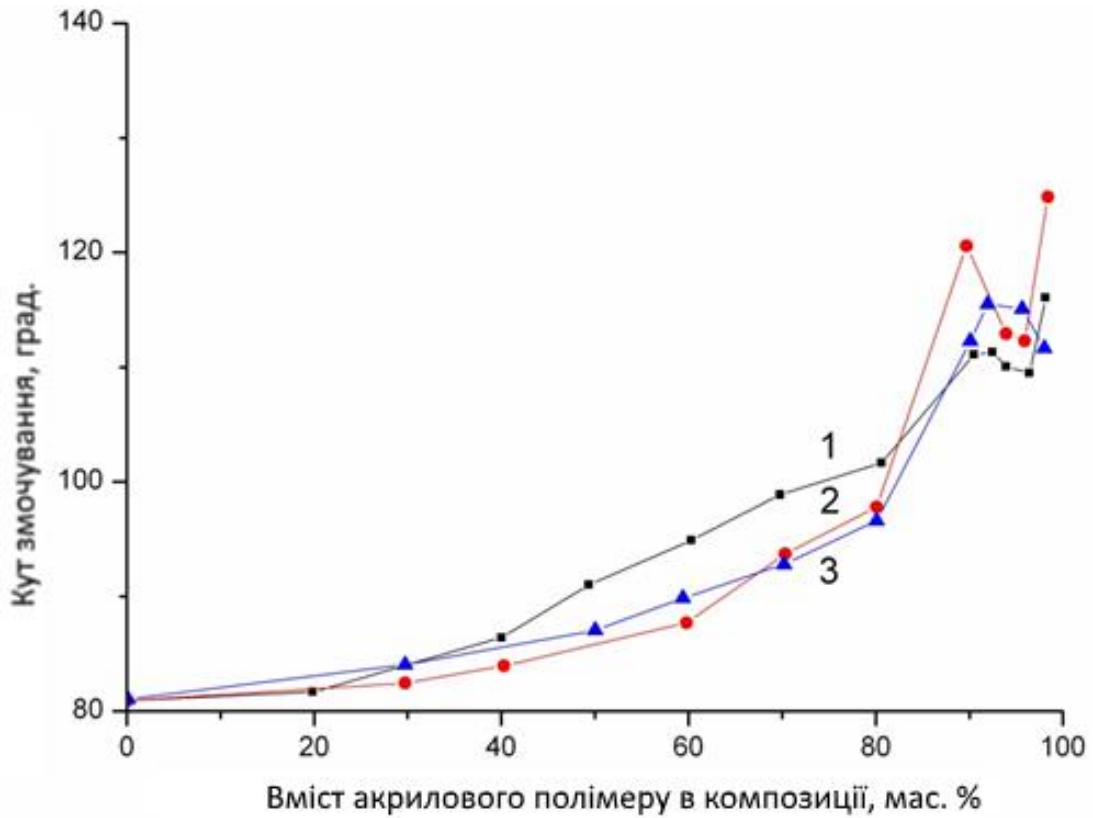


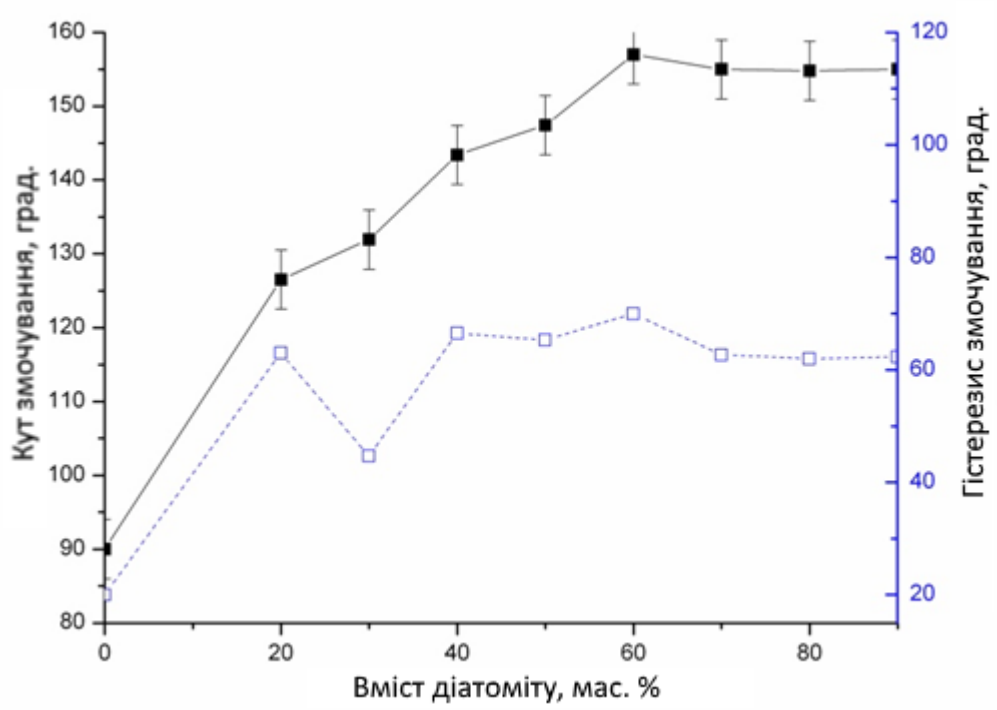
Рисунок 51 – Кут змочування водою полімер-наповнювач композицій. Зв'язок між кутом змочування води та різним вмістом наповнювача в композиціях з полімером: 1 – мелений мармур; 2 – воластоніт; 3 – тальк.

Звертає на себе увагу невелика відмінність положення максимумів кутів змочування дробленого мармуру, воластоніту і тальку на Рис. 51, яка відповідає відношенню розмірів частинок цих дисперсних матеріалів та ступеню розвиненості їх поверхні. Тальк, який має найбільш розвинену поверхню характеризується меншими значеннями цієї критичної концентрації, паралель до чого може бути знайдена при переході до нанорозмірних наповнювачів, поверхня яких в сотню раз

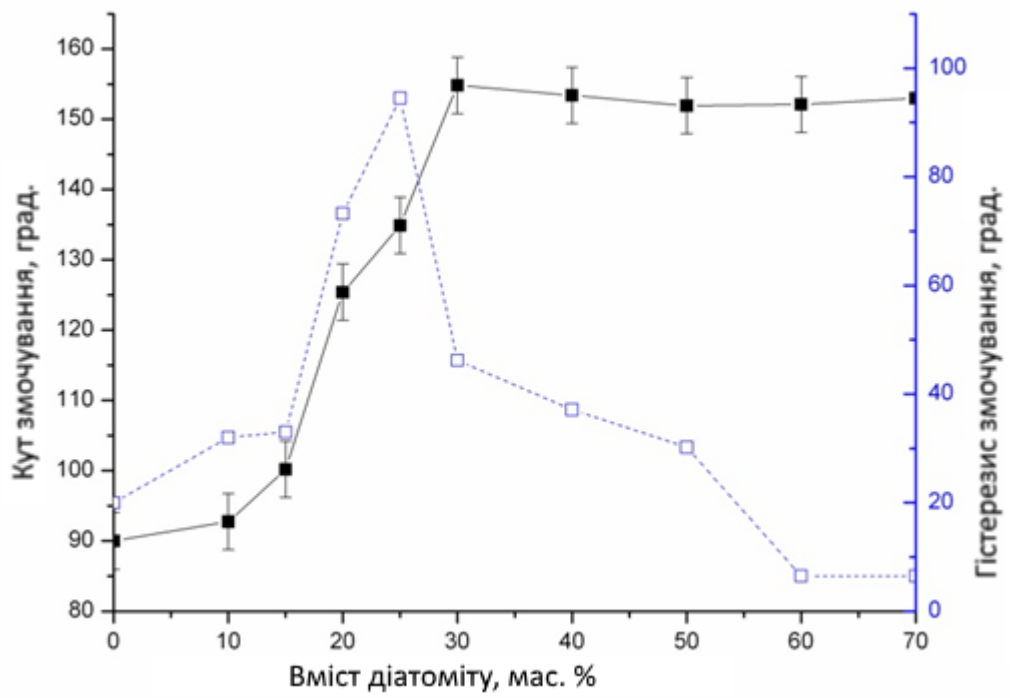
вища, а значення критичної концентрації складає 8 мас. % для стиrolакрилового полімера.

Поверхні на основі діатоміту, які характеризуються наявністю ієрархічної структури, мають достатньо нетипову форму кривої змочування в залежності від вмісту плівкоутворювача. Максимальне значення кута змочування водою досягає 157° , коли вміст наповнювача в матриці становить близько 60 мас. % (рис. 52. а). Однак значення гістерезису куту змочування для цих систем також є високим і досягає 70° . Нерівномірність розподілу значень гістерезису кута змочування в діапазоні від 20 до 40 мас. % може бути пов'язана зі збільшенням вмісту наповнювача, що також призводить до різкого збільшення кута відступу, при цьому значення кута скочування і куту змочування залишаються незмінними. На наступному етапі кут відтікання залишається майже постійним. Значення куту змочування водою зростає, а це призводить до збільшення гістерезису куту змочування. Було виявлено, що гістерезис можна значно зменшити за рахунок гідрофобної обробки поверхні діатоміту. Максимальне значення гістерезису куту змочування досягає 95° при вмісті діатоміту 25 мас. % і знижується до 7° при вмісті наповнювача 60 мас. % (рис. 52. б). Механічне порушення структури частинок діатоміту в бісерному млині призводить до утворення гострих шматочків первинних осередків, забезпечуючи значення гістерезису куту змочування майже 6° навіть при концентрації наповнювача 50 мас. % (рис. 52. в). Значення куту змочування збільшується до 164° .

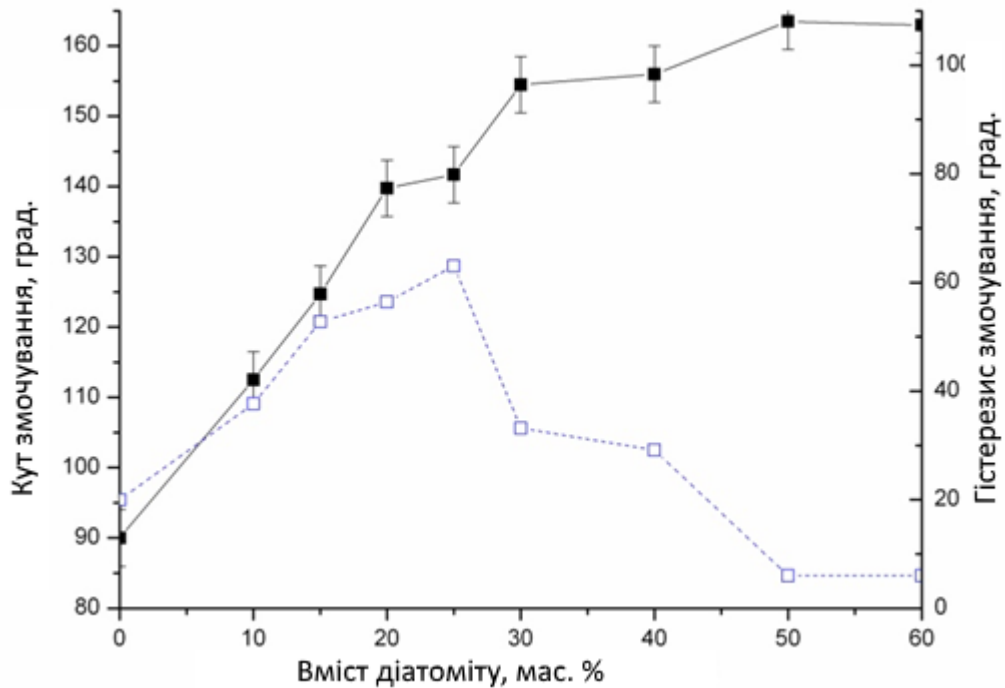
Таким чином, можна заключити що використання мікронаповнювачів дозволяє отримати первинний рівень ієрархічної структури композитного покриття. Такі структури за властивостями є близькими до поверхонь складених з дисперсних частинок, розглянутих в Розділі 3. При виникненні додаткового рівня структури, як у випадку діатоміту водовідштовхуюча здатність покриттів значно зростає.



а



б



В

Рисунок 52 – Залежності куту змочування водою (суцільна лінія) і гістерезис куту змочування (пунктирна лінія) від вмісту діатоміту в покриттях полістирол-бутилметакрилату в системах, наповнених: а – необробленим діатомітом; б – гідрофобізованим діатомітом; в – гідрофобізованим і меленим діатомітом.

Було помічено, що кореляція між параметрами частинок наповнювача та характеристиками змочування отриманих покриттів може бути описана такими закономірностями:

1. Чим більший ступінь анізотропії та просторової неоднорідності мають частинки мікронаповнювача, тим вищими можуть бути досягнуті значення кута змочування водою. Наприклад, максимальні значення кута змочування систем на основі меленого мармуру та воластоніту досягають до 115° і 124° , відповідно. Механічна активація змінює геометрію первинних частинок і викликає утворення «гострих» країв, що відповідно до співвідношення, отриманого в [218], призводить до збільшення кута змочування поверхні;

2. Кут змочування композицій може істотно збільшуватися за рахунок використання мікрочастинок з текстурованою поверхнею (як у прикладі діатоміту). Той самий факт був зазначений у [219] та [220], де текстурування виконується після формування мікроструктури;

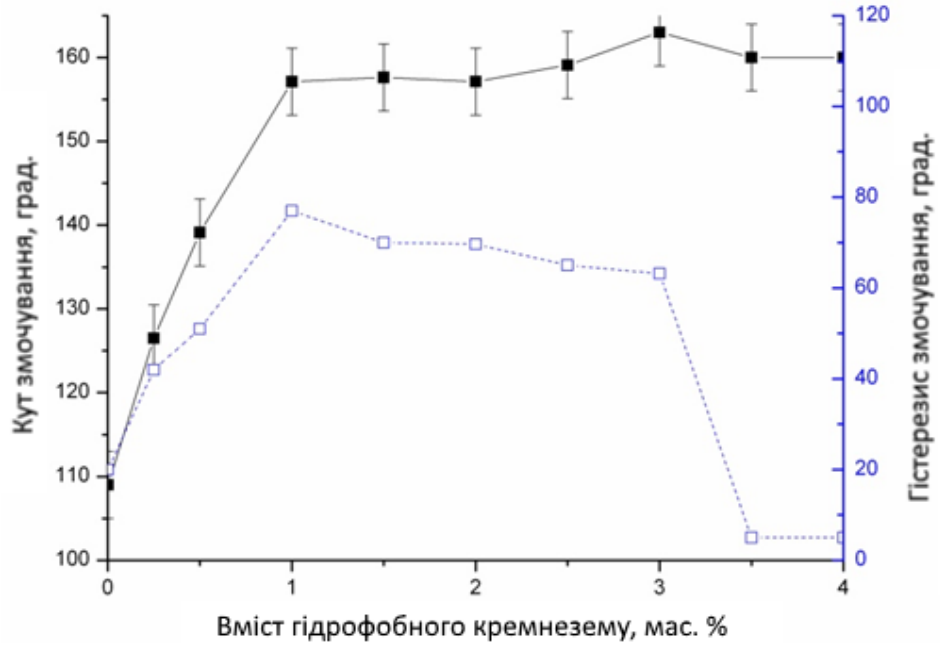
3. Гістерезис куту змочування можна значно зменшити шляхом гідрофобної обробки частинок наповнювача. Це пояснюється тим, що в системах з високим ступенем вмісту наповнювача плівкоутворюючий полімер не повністю покриває поверхні гідрофільного наповнювача.

Незважаючи на високі значення кутів змочування, такі системи, однак, не можна віднести до міцних супергідрофобних поверхонь через високі значення гістерезису змочування та високі значення куту скочування. Цю проблему можна вирішити шляхом додаткового формування нанорозмірні структури.

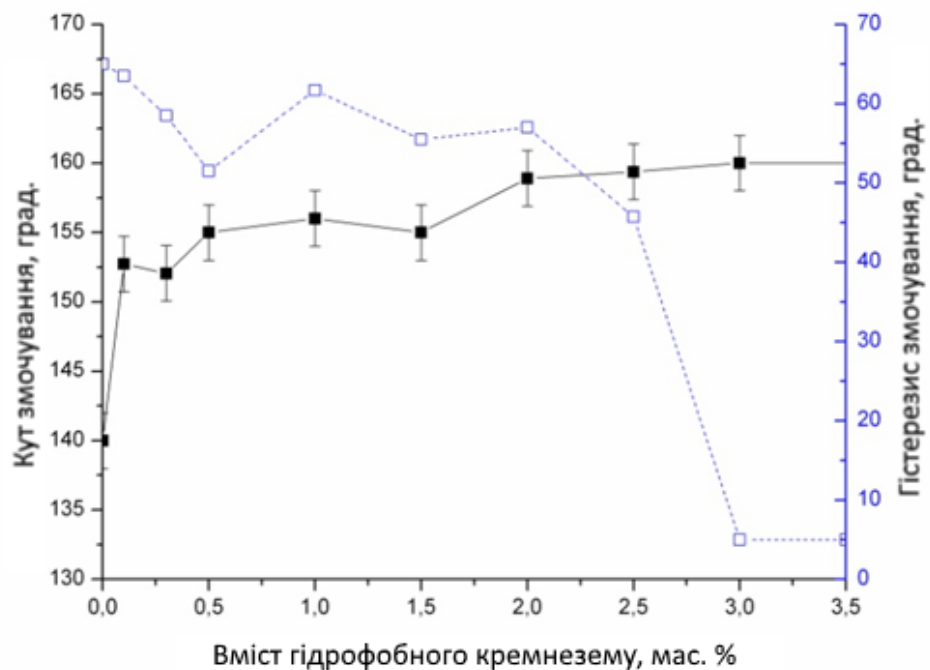
Для формування ієрархічних текстур, які включали в себе мікро- та нанорозмірний рівень для одержання останнього був використаний оброблений диметилдихлорсиланом кремнезем. Питома поверхня матеріалу становить $192 \text{ м}^2/\text{г}$, а розмір первинних частинок становить близько 12 нм. Поведінка системи з чистим нанорозмірним наповнювачем розглянута на Рис. 40 Слід зазначити що в цих системах кути скочування менше 5° спостерігаються при вмісті кремнезему вище 50 мас. %.

Для одержання ієрархічної дворівневої структури в якості мікророзмірного елемента текстури було обрано дроблений мармур з середнім розміром частинок 4,7 мкм. Як видно з рис. 53 а, ефект від введення нанорозмірного наповнювача проявляється при його вмісті в системі до одного відсотка.

Очевидно, це пов'язано з утворенням тонкого нанорозмірного шару частинок на вже існуючій мікроструктурі. Максимальне значення кута змочування досягає 164° при вмісті кремнезему 3 мас. % від маси меленого мармуру, а гістерезис кута змочування при утворенні суцільного шару на поверхні мікроструктури падає до 3° при вмісті кремнезему 3,5 мас. % кут скочування для цієї системи дорівнює 2° .



а



б

Рисунок 53 – Кути змочування водою та гістерезис змочування покриттів на основі мармурового кремнію. Зв'язок між вмістом нанорозмірного наповнювача, куту змочування (суцільна лінія) і гістерезису куту змочування (пунктир) в системах, мікророзмірним наповнювачем яких є: а – необроблений дроблений мармур, б – оброблений стеариновою кислотою дроблений мармур.

При використанні гідрофобізованого дробленого мармуру зниження гістерезису куту змочування з 75° до 3° досягається при вмісті кремнезему 3 мас. % (рис. 53. б); Кут скочування в цьому випадку також дорівнює 2° .

Очевидно, що під час переходу від чистої мікроструктури до дворівневої ієрархічної структури поверхня переходить у стійкий супергідрофобний стан, про що свідчить значне зниження гістерезису кута змочування (3°) і кута скочування води (2°).

Такий перехід відбувається при умові одержання завершеного шару наночастинок на поверхні елементів мікроструктур. Вартим уваги є те, що перехід у супергідрофобний стан відбувається доволі різко за концентрацій нанорозмірного наповнювача 3–3,5 мас. %. Це може бути викликано різницею між внесками нанорозмірних частинок, які розташовані в нижній і верхній частинах елементів мікроструктури в загальну водовідштовхуючу здатність. У першому випадку вони не впливають на здатність краплі рідини фіксуватися на поверхні, а в другому справляють відчутне відштовхування крапель рідини. Гіпотезу про основний внесок верхніх елементів структури у значення куту змочування та гістерезису куту змочування також підтверджує той факт, що додаткова гідрофобізація наповнювачів перед введенням до складу композиції може значно знизити гістерезис змочування.

Запропоновані покриття з ієрархічною структурою, утворені статистично розподіленими елементами шорсткості, демонструють високі кути змочування та низькі значення кутів скочування та гістерезису кута змочування, навіть у порівнянні із супергідрофобними поверхнями, отриманими звичайними методами.

Однак, слід зазначити, що такі композиції мають досить високу адгезію до субстрату і не схильні до розтріскування навіть у відносно товстих шарах – до 150 мкм. Вони мають обмежену стійкість до стирання (у порівнянні зі звичайними промисловими покриттями). Однак, у разі стирання верхнього шару покриття зберігає супергідрофобні властивості. Ці механічні властивості дворівневих

структурних покриттів перевищують лише властивості наноструктурованих поверхонь.

Таким чином, отримано серію супергідрофобних покриттів на основі сумішей наповнювачів із первинними розмірами частинок мікро- і нанорозміру за допомогою звичайної одно стадійної технології та отвердження в навколишньому середовищі. Показано, що такі покриття, незважаючи на те, що їх поверхні впорядковані лише статистично, можуть мати значення кута змочування 160° , гістерезису кута змочування 3° і куту скочування 2° . Таким чином, мікророзмірний наповнювач виконує в покритті зміцнювальну функцію, підвищуючи стійкість до стирання і розтріскування на поверхні, а нанорозмірний наповнювач відповідає за формування високої водовідштовхувальної здатності. Поліпшення гідрофобних характеристик таких композитів спостерігалось при використанні мікронаповнювачів неправильної форми (фрагментованих структур після механічної активації, волокнистих матеріалів, таких як воластоніт), а також при їх гідрофобній попередній обробці. Завдяки утвореній мікроструктурі ефективний вміст нанорозмірного наповнювача для досягнення міцного супергідрофобного стану є відносно низьким — до 4 мас. %.

4.3. Використання валоризованих відходів в якості елементів структури

Перспективність використання дисперсних валоризованих відходів в якості елементів текстури водовідштовхуючих поверхонь визначається їх невеликою собівартістю, що зумовлює високу масштабованість. Як було показано в Розділі 3, фільтр-перліт та червоний шлам мають частинки в мікророзмірному діапазоні. Задачею даного підрозділу є порівняння їх ефективності для створення водовідштовхуючих поверхонь з конвенційними мікро наповнювачами лакофарбових систем, розглянутих вище.

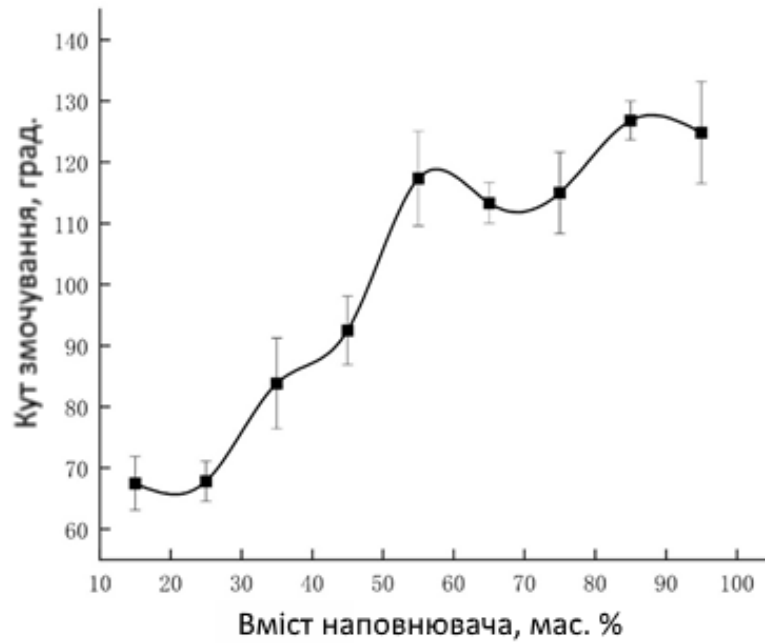
4.3.1. Водовідштовхуючі покриття на основі перліту

Фільтр перліт та перлітовий відсів були підготовлені до одержання покриттів як показано в розділі 3.2.3 з наступною гідрофобізацією їх поверхні поліметилгідридсилоксаном. В якості плівкоутворювача для одержання покриттів було використано стирол-акриловий полімер Neocryl 880 В.

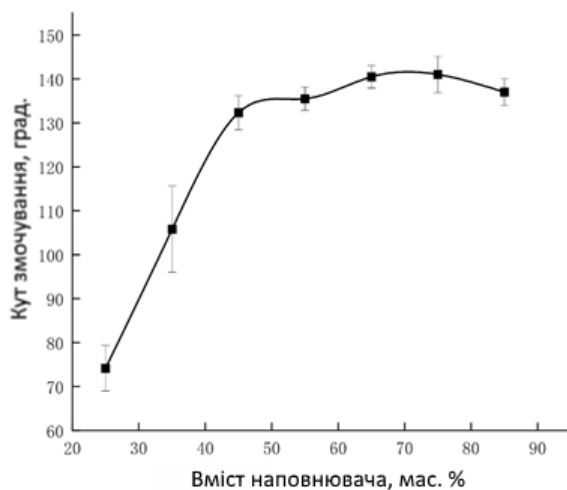
Як і у випадку мікрочастинок наповнювачів для лакофарбової промисловості (крейди, тальку та воластоніту), наявність поверхневої обробки частинок обох типів перліту не є обов'язковою умовою досягнення стану Касі, оскільки аморфні плівкоутворювачі утворюють достатньо тонкі порівняно гідрофобні поверхневі шари на таких частинках. При вмісті наповнювача вище 50 мас. % досягається перехід покриття від умовно гідрофільного до гідрофобного стану (рис. 54, а), а максимально можливий кут змочування – 128° досягається за вмісту наповнювача в системі 90 мас. % і вище. Це відповідає встановленій раніше оберненій залежності значення критичної концентрації від розвиненості поверхні формуючого текстуру елементу.

При наявності поверхневої обробки (рис. 54 б) полідиметилгідридсилоксаном перехід від гідрофільного у гідрофобний стан забезпечується при вмісті перліту на рівні 30 мас.%. При вмісті ж у 40 мас. % досягається стан Касі з максимальним значенням кута змочування 146° . Слід зауважити, що в цьому випадку поверхня частинок характеризується значно зниженою поверхневою енергією, що відчутно змінює картину міжфазного контакту. По-перше, це призводить до зниження адсорбційної потреби поверхні дисперсних частинок, що виражається у зниженні значення критичної концентрації на 10-12 %. По друге – при можливій втраті цілісності шару плівкоутворювача крапля пробної рідини контактуватиме з поверхнею модифікатора, енергія якої ще нижче ніж у стирол-акрилового полімеру.

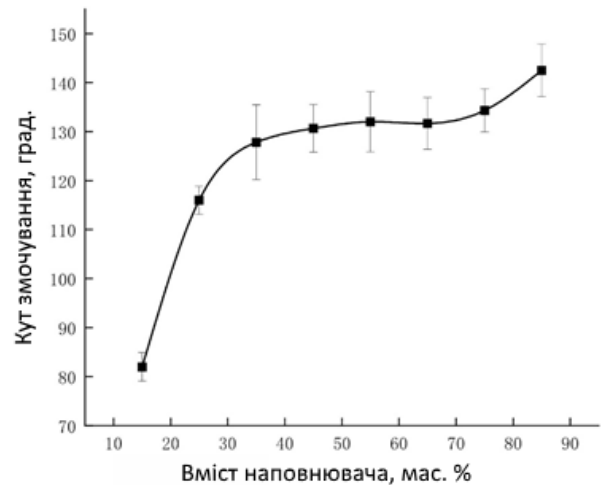
Як було показано раніше, регенований фільтр-перліт характеризується крупнішими частинками та, відповідно, розвиненішою питомою поверхнею ніж перлітовий відсів.



а



б



в

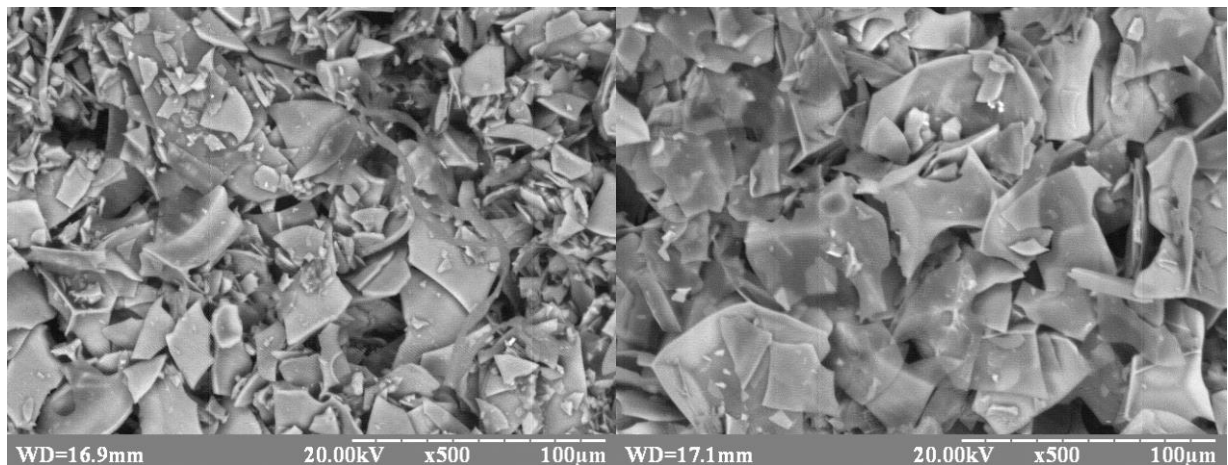
Рисунок 54 – Змочування поверхонь на основі частинок перліту зі стил-акриловим плівкоутворювачем: а – перлітовий відсів; б – перлітовий відсів модифікований поліметилгідридсилоксаном; в – регенований фільтр-перліт модифікований поліметилгідридсилоксаном.

Це зумовлює зниження потреби його частинок в плівкоутворювачі і, відповідно, зниження значень вмісту цього наповнювача, при якому

спостерігається перехід поверхні у гідрофобний стан – 18 мас. %, а також досягнення плато стану Касі – 33 мас. % (рис. 54 в). Втім, в цьому випадку спостерігаються знижені значення кутів змочування – 132 °, що, вірогідно, може бути пояснено відмінностями в орієнтації крупних частинок цього матеріалу в покриттях.

В кінцевій частині кривої змочування при збідненості плівкоутворювачем спостерігається ще більш виразне підвищення кутів змочування практично до тих значень, які характерні шару дисперсних частинок регенованого фільтр-перліту після гідрофобізації. Це може бути пояснене недостатністю плівкоутворювача до формування суцільного шару на поверхні доволі масштабних частинок, що призводить до втрати його цілісності.

Структура поверхні покриттів на основі перлітових матеріалів формується за рахунок типової форми та орієнтації окремих їх частинок. Перлітовий відсів характеризується порівняно більшим вмістом частинок дрібної фракції ніж регенований фільтр-перліт (рис. 55).



а

б

Рисунок 55 – Структура поверхні тонкошарових композитів зі складом: а – 75% меленого перліту, модифікованого полідиметилгідридсилоксаном + 25% стирол-бутилметакрилатного плівкоутворювача; б – 75% регенованого фільтр-перліту, модифікованого полідиметилгідридсилоксаном + 25% стирол-бутилметакрилатного плівкоутворювача

Відповідно, його поверхня є більш шорсткою внаслідок орієнтації мікрочастинок в напрямі близькому до нормального по відношенню до субстрату. В той же час, регенований фільтр-перліт за рахунок попереднього фракціонування, яке, найбільш ймовірно, мало місце при одержанні цього адсорбційно-фільтруючого матеріалу, характеризується наявністю переважно великих пласких частинок, без швів спайності, які є звичайним побічним продуктом розмелювання комірчастих піл.

Таким чином, показано що відходи типу фільтр-перліту та перлітового відсіву можуть бути валоризованими в якості мікророзмірних текстуруючих елементів адитивних покриттів. При цьому, особливістю цих покриттів є їх висока пористість, яка досягається за рахунок складності щільної упаковки нерівномірних частинок.

Такі покриття характеризуються наявністю значного внутрішнього об'єму, який потенційно може відігравати роль повітряного контейнеру для формування гетерогенного стану Касі. Різниця в максимальних значеннях кутів змочування водою систем на основі перлітового відсіву та фільтр-перліту становить лише 8 градусів, що можна пояснити подібністю структури, хоча невеликі частки відсіву та наявність частин, які відповідають швам комірок можуть бути названими причинами такої відмінності.

В цілому, можна заключити що регенерація та створення покриттів з відходів, що включають перлітові мікрочастинки є перспективною основою для одержання супергідрофобних систем при умові додавання нанорозмірних текстуруючих елементів. Особливо це стосується матеріалів, які були гідрофобізовані перед введенням до складу покриттів.

4.3.2. Водовідштовхуючі покриття на основі червоного шламу

Мікрочастинки червоного шламу як після поверхневої інактивації за рахунок спікання при температурі 950°C , так і без неї були використанні в якості елементів поверхневої текстури для водовідштовхуючих покриттів в комплексі зі стирол-акриловим плівкоутворювачем.

Поверхня отриманих ракельним методом на основі червоного шламу та полімеру покриттів характеризується гетерогенністю - різним за властивостями змочування ділянок, одні з яких збіднені плівкоутворювачем, інші навпаки збагачені (рис. 56). Також, на цьому малюнку надано фото поверхонь покриттів, отриманих нанесенням із дисперсій відпаленого (рис. 56 а) та відпаленого модифікованого (рис. 56 б).

Умовно за властивостями змочування ділянки композицій з полімером можуть бути описані в рамках трьох типів. Тип "С" (рис. 56 с) характеризується наявністю мінімальної кількості полімеру, що дає змогу лише скріпити частинки червоного шламу між собою. Цей тип відповідає високій пористості та розвиненості структури поверхонь. Тип "D" (рис. 56 d) містить більше полімеру у своїй структурі, що дає змогу більше заповнити порожнечі між частинками, проте поверхня все ще досить шорстка та матова. Тип "E" (рис. 56 е) характеризується достатньою кількістю полімеру для повного покриття частинок червоного шламу.

Невідпалені частинки червоного шламу без полімеру дають кут змочування водою, що дорівнює 53° , водночас уже з полімером кут становить 131° , за вмісту наповнювача 95% (рис. 56 а). Схожа картина спостерігається і з відпаленим червоним шламом, де спостерігається 55° і 131° (при 90% наповнювача) відповідно (рис. 56 б).

У композиціях з плівкоутворювачем спостерігається градієнтний перехід від повністю не змочених полімером частинок до повністю змочених. Стан "С" позначає змоченість полімером лише нижніх шарів частинок червоного шламу, внаслідок чого кут змочування водою становить 133° і 138° , для вихідного і спеченого червоного шламу відповідно. Стан "E" позначає повну змоченість

полімером частинок червоного шламу, внаслідок чого кут змочування водою становить 86° і 101° , для невідпаленого і відпаленого відповідно. Також спостерігається середній стан "D" за якого присутня перехідна змоченість полімером частинок червоного шламу.

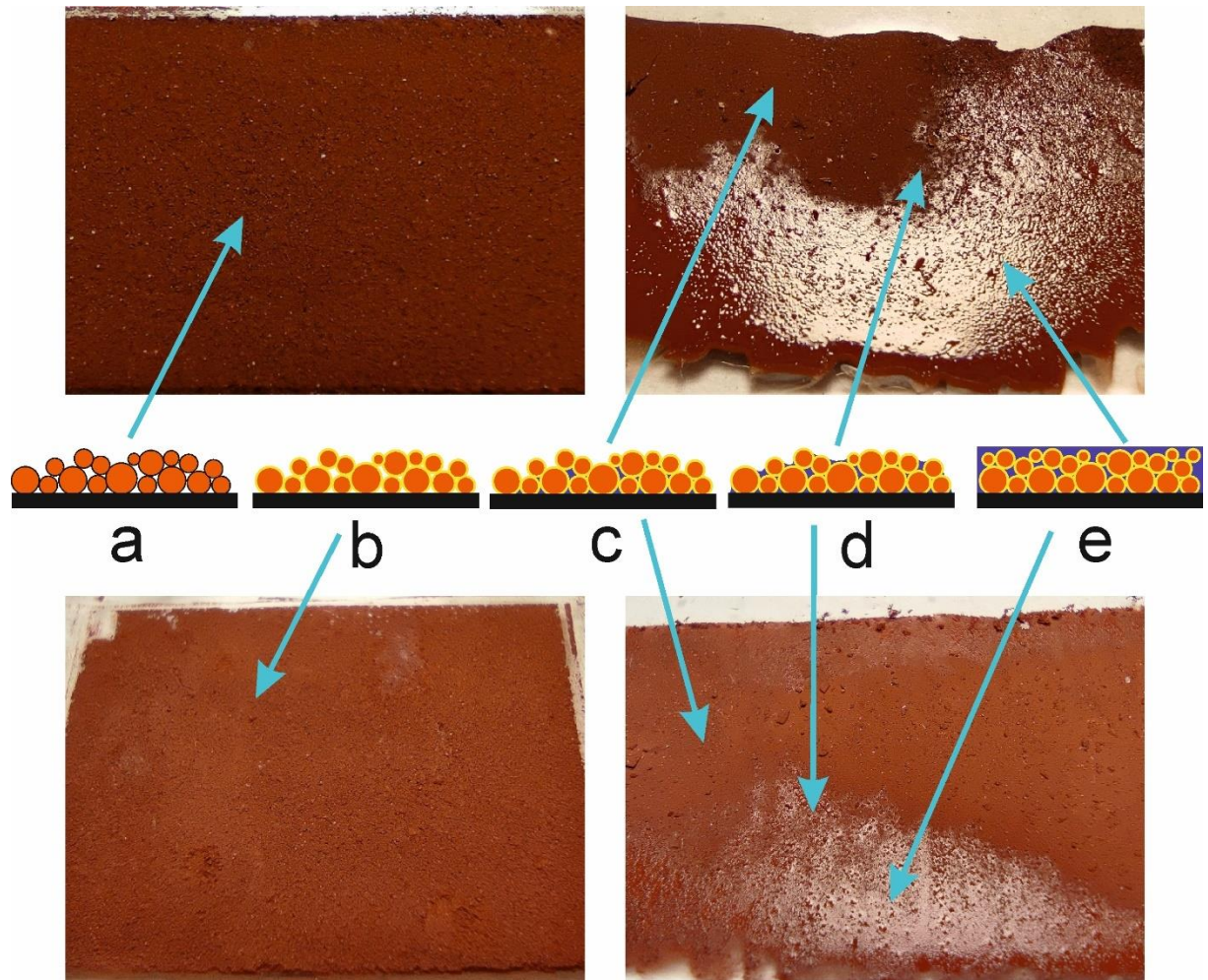


Рисунок 56 – Поверхня тонкошарових композитів на основі червоного шламу та акрилового полімеру: а – стан, в якому частинки шламу не вкриті плівкоутворювачем; б – плівкоутворювача вистачає лише для того щоб сформувати мінімальний адсорбований шар на поверхні частинок; с, d – плівкоутворювач займе певну долю міжчастинкового простору, але його недостатньо для досягнення стану е – повністю двокомпонентної системи без включень повітря.

Слід зазначити, що для кожного стану характерні певні порядки значень кутів змочування (табл. 14). Зокрема, з отриманих даних видно, що кути змочування водою для станів С, D, E відрізняються чисельно при збереженні залежності кутів змочування які відповідають станам $C > D > E$.

Таблиця 14 – Кути змочування композицій на основі червоного шламу

Тип червоного шламу	Модифікатор	Кут змочування ділянки, °		
		С	D	E
Спечений	-	131	104	86
Спечений	Стеаринова кислота	143	130	104
Спечений	MTES	134	127	97
Спечений	OCTEO	136	128	97

Таку різницю визначають 2 фактори. Перший фактор це водовідштовхувальні властивості поверхні самих частинок червоного шламу. Шар гідрофобізатора краще виконує функцію водовідштовхування, ніж стирол-акриловий полімер. Це пояснюється наявністю неполярних вуглеводневих ланцюгів у молекулах гідрофобізатора як у випадку стеаринової кислоти, так і у випадку OCTEO та MTES. Вказане забезпечує більший кут змочування, ніж притаманний плівкоутворювачу, який має у своєму складі полярні групи -ОН і C=O, що забезпечують здатність поверхні до полярних вандерваальсівських взаємодій і, відповідно до цього знижують кут змочування.

Другий фактор визначається текстурою поверхні. У низці станів С, D, E спостерігається поступове зниження кутів змочування, при збільшенні кількості

полімеру. При цьому збільшення кількості полімеру зменшує шорсткість отриманої поверхні.

Примітно те, що навіть композиція з необробленим гідрофобізатором червоним шламом показує високий кут змочування водою. Це свідчить про те, що стирол-акриловий полімер має хороші плівкоутворювальні властивості та дає змогу отримати стабільне покриття, яке добре захищає від контакту з водою.

Найбільш ефективним гідрофобізатором для цієї системи є стеаринова кислота, завдяки якій вдалося досягти кута змочування 143° у стані С. Алкоксисиланові гідрофобізатори МТЕС та ОСТЕО мають схожі результати. Покриття на їхній основі мають кут змочування у стані С 134° та 136° відповідно.

Висновки до розділу 4

Встановлено, що за рахунок використання наночастинок в якості формуючих поверхневу текстуру елементів адитивних покриттів вдається досягти високої водовідштовхуючої здатності, яка характеризується значеннями статичного кута змочування в межах 136 - 152° . Показано, що найвищі значення кута змочування досягаються при використанні в якості наповнювачів композицій SiO_2 зі сферичними гідрофобізованими частинками розміром 10 - 30 нм при досягненні умови збідненості тонкошарових композитів по відношенню до плівкоутворювача.

Показано, що значення критичного вмісту органічної полімерної матриці, яке визначає стан збідненості залежить від типу плівкоутворювача, зокрема від його здатності до кристалізації: полімер з високим ступенем кристалічності (ацетобутират целюлози) забезпечує це значення на рівні 30 мас. %, в той час як аморфний стиролакрилат – 8 мас. %.

Встановлено що використання мікророзмірних наповнювачів, характерних для індустрії лакофарбових матеріалів забезпечує максимальні значення кутів змочування водою до 126° , при цьому значення гістерезису змочування і кутів скочування складає кілька десятків градусів. Значення критичної концентрації при цьому обернено корелює з розміром частинок наповнювачів і у випадку мікророзмірних частинок знаходиться в межах 85 - 95 мас. %.

Показано що високі водовідштовхувальні властивості, зокрема, супергідрофобні (кут змочування 160-165 °, кут скочування – 2 °, гістерезис змочування – не більше 3 °), можуть бути досягнуті при використанні органо-мінеральних покриттів, функцію плівкоутворювачів яких виконують порівняно неполярні аморфні полімери, а в якості формуючих текстуру елементів використовуються ієрархічні комплекси мінеральних частинок або частинки з ієрархічною структурою, поверхня яких гідрофобізована.

На прикладі відходів перлітового типу (фільтр-перліт та перлітовий відсів) показано що вони можуть бути використані як ефективна мікророзмірна основа пористих текстурованих поверхонь з високим, у порівнянні зі звичайними мікророзмірними наповнювачами лакофарбових матеріалів, показниками водовідштовхування (кут змочування – до 140 °).

Встановлено що червоний шлам після зв'язування розчинної частини відходу за рахунок випалювання при 950°C та гідрофобізації стеариновою кислотою або алкоксисиланами, являє доволі ефективний мікророзмірний текстуруючий елемент адитивних покриттів і може розглядатися як компонент водовідштовхуючих покриттів з кутом змочування вище 140 °.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях (Додаток А): [4, 5, 16, 19,20, 24, 27, 29, 30, 31]

РОЗДІЛ 5 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЕКСТРАКТИВНИХ ПОВЕРХОНЬ

Екстрактивні методи зазвичай дозволяють одержати більш впорядковані структури ніж ті стохастичні системи, які одержуються адитивним шляхом. Зокрема, лазерна абляція при використанні фемтосекундних лазерів, на відміну від наносекундних, дозволяє формувати мікророзмірні елементи топографії з рівними краями та без уламків [221]. Завдяки високій повторюваності структур одержані поверхні є ідеальним зразками для тестування впливу розмірів та форми топографічних елементів на водовідштовхуючі властивості відповідних поверхонь.

Основна проблема, на вирішення якої спрямовано дослідження в даному розділі – встановлення можливості створення упорядкованих водовідштовхуючих структур методом лазерної абляції та порівняння їх ефективності зі стохастичними адитивними текстурами. Розглянуто створення мікророзмірних структур, мінімальні характеристичні розміри яких лімітуються діаметром фокусування лазерного променя (10-15 мкм) а також субмікро- та нанорозмірних текстур як LIPSS-типу (від laser induced periodic surface structure [222-224]) так і вторинних текстур, обумовлених явищем окислення алюмінію в повітряній атмосфері.

Основним субстратом, на якому проводяться дослідження в даному розділі є конструкційний алюміній різних марок (в основному, серії 7500), оскільки цей сплав придатний для використання на відкритому повітрі, є достатньо міцним для застосування в авіаційній галузі де може використовуватися і як матеріал обшивки, забезпечуючи потребу в масштабуванні, яке може надати використання потужних лазерів для одержання водовідштовхуючих текстур.

Окрім формування відповідних текстур в розділі вирішуються завдання зниження їх поверхневої активності, що досягається за рахунок використання гідрофобізаторів як фторсиланового типу, який є конвенційним для досліджень в галузі, так і алкоксисиланових аналогів. Як показано, за хімічним складом, основним субстратом що піддається модифікації є оксид алюмінію, який

утворюється на поверхні сплаву під час атмосферного окислення. Зниження поверхневої енергії його формі дисперсного матеріалу розглянуто в Розділі 3.

В розділі також розглядається питання характеристики одержаних поверхневих текстур в рамках теорій поверхневої енергії, зокрема методом Зісмана а також Оуенса-Вендта, який знайшов розвиток в даній роботі у застосуванні до поверхонь зі складною морфологією. Вперше описано характерні форми кривих змочування цих поверхонь в залежності від поверхневого натягу тестових рідин, визначені межі стійкості стану Касі для модифікаторів та структур різних розмірностей.

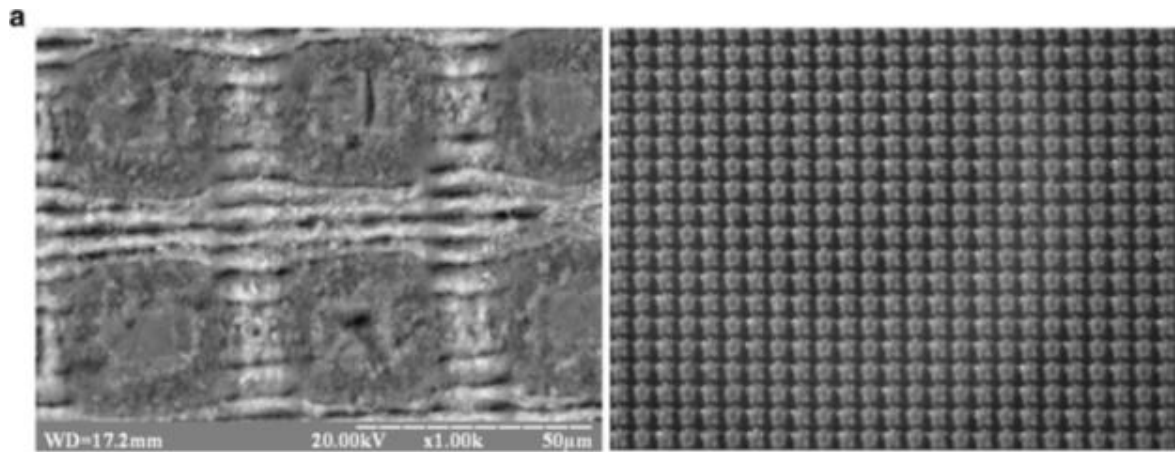
5.1. Формування мікророзмірних текстур

Виготовлення мікророзмірних текстур в роботі було здійснено на поверхнях анодованого алюмінію серії 7500. Вихідні субстрати зі шліфованою поверхнею мали розміри 20×20 мм² і товщину 2 мм. Перед текстуруванням субстрати піддавалися очистці в умовах ультразвукового опромінення в середовищі ізопропанолу.

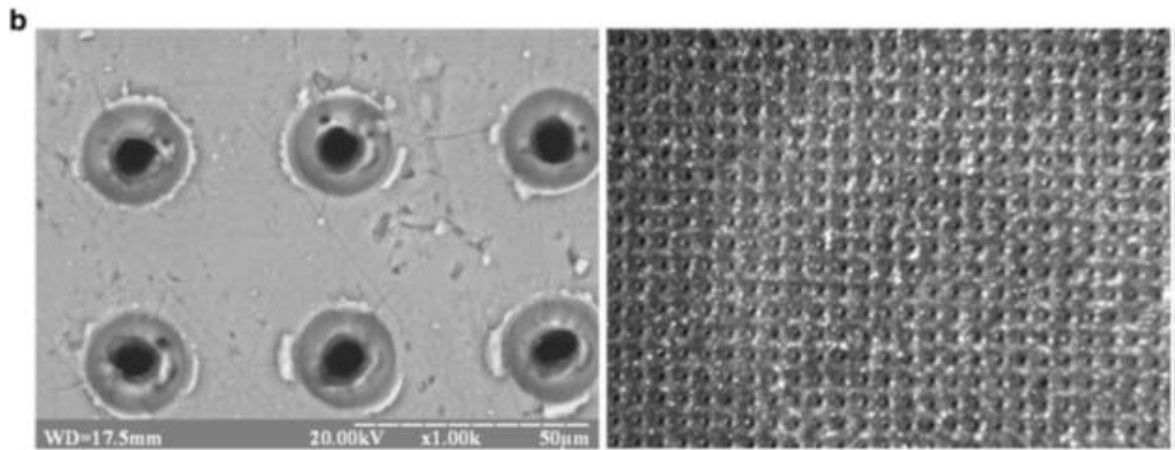
Як видно з Рис. 57, структура поверхневого шару алюмінію, отримана в ході лазерної абляції, значно відрізняється від аналогічних структур, утворених внаслідок обробки поверхні металу без попереднього анодування, як і зазначено в літературі [225-226]. Заглиблення на поверхні мають відносно рівні краї, а структура плато між утвореними елементами залишається незмінною та доволі пласкою без помітного рельєфу.

Структурні елементи зразка 1 (рис. 57. а) представлені у вигляді стовпців квадратного перерізу з довжиною стінок 28 мкм та середньою висотою 14 мкм. Відстань між стовпцями, утвореними внаслідок потрійного сканування лазером становить 16 мкм. Слід звернути увагу на шар, що знаходиться нижче стовпців: форма жолобів трохи нерівна, мабуть через плавлення шару алюмінію, що лежить під шаром оксиду, але їх краї не мають типових прогинів і лишаються рівними. Ширина краю жолоба становить 3 мкм. Верхня частина стовпців із оксиду

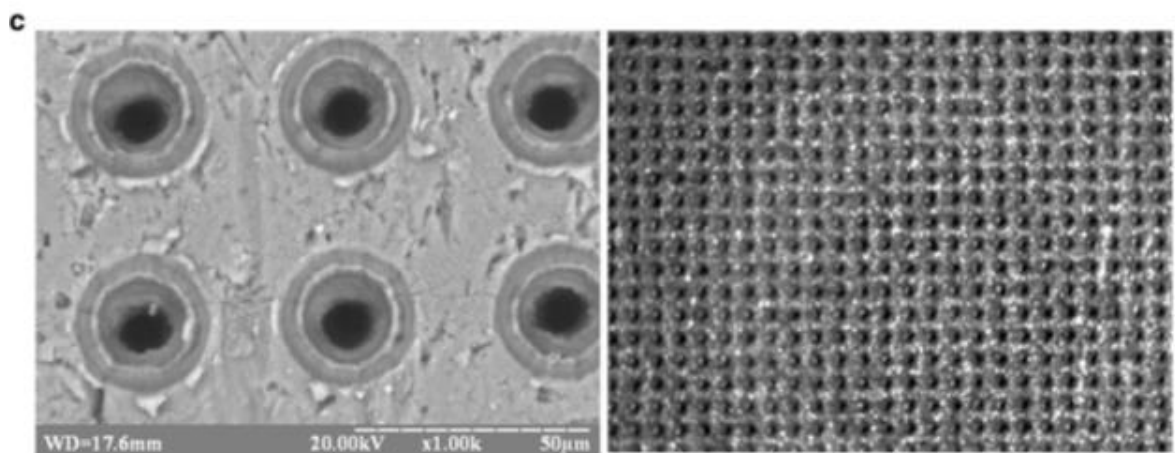
алюмінію в своїй більшості має форму усіченої піраміди з плоскою ділянкою у центрі діаметром 16-20 мкм, яка переходить у розкол.



а



б



в

Рисунок 57 – Структура поверхні зразків: а) зразок 1: фото електронного та оптичного мікроскопу; б) те саме для зразка 2.2; в) те саме для зразка 2.3

Поверхня плоскої ділянки містить дефекти у вигляді тріщин, утворених на стадії формування стовпців. Уламки тріщин мають переважно зерновидну структуру, середній розмір яких сягає 0,8 мкм.

Поверхня зразків 2.2 і 2.3 має схожу структуру за винятком отворів діаметром 12 та 10 мкм відповідно. Відстань між кільцевими жолобами в обох випадках становить 46 мкм, а їх діаметр складає 22 мкм. Проміжок між жолобами зайнятий шаром необробленого під час текстурування алюмінію. Як видно, дефекти цього шару значно вищі у зразка 3, що можна пояснити більш інтенсивним впливом уламків під час обробки поверхні. Цим зразкам практично не притаманний ефект зміни геометрії субстратів внаслідок плавлення металу.

За допомогою класичного вигляду рівняння Касі можна грубо оцінити очікувані значення крайових кутів змочування для цих структур. Частка поверхні, яка перебуває у безпосередньому контакті з рідиною під час змочування для першого зразка становить не менше 0,21, а для другого і третього не менше 0,8. Відомо [227, 228], що значення рівноважних кутів змочування для поверхонь неупорядкованих адсорбційних шарів алкілсиланових та фторсиланових модифікаторів дорівнюють 94° та 106° відповідно.

В той же час повітря є абсолютно гідрофобним середовищем з кутом змочування 180° . Очікувані значення кутів змочування зразка 1 становитимуть як мінімум 144° при використанні алкоксиланових та 148° для фторованих силанових модифікаторів, а для зразків 2 і 3 ці значення будуть 104° та 114° відповідно. Така оцінка є дуже наближеною, та не враховує вплив такого фактору як наявність додаткового рівня шорсткості поверхні, але дає можливість припустити його існування у випадку отримання значних відхилень від прогнозованих значень.

Оскільки вихідна поверхня шару анодованого алюмінію гідрофільна, про що свідчить значення крайового кута змочування більше 45° , крапля води повністю зникає в порах поверхні після нанесення внаслідок капілярного ефекту. Гідрофільність такого шару не змінюється з часом на відміну від поверхні чистого

алюмінію після текстування [229]. Використання гідрид силосанів може призвести до підвищення власної гідрофобності поверхні оксиду алюмінію за рахунок взаємодії з поверхневими гідроксильними групами [230 - 231]. Такі реакції можуть протікати і за кімнатної температури, що є важливим фактором для масштабування технології до промислового рівня.

Для визначення ефективності відштовхування води на поверхню текстурованих зразків поступово наносився 0,05% розчин поліметилгідридсилоксану в ксилолі. Кожна стадія складалася з нанесення розчину на поверхню пластинок в необхідній для повного змочування кількості, висушування розчину за кімнатної температури та видалення залишків за температури 80°C протягом 10 хвилин. Після охолодження для кожної ділянки зразків був виміряний крайовий кут змочування (рис. 58).

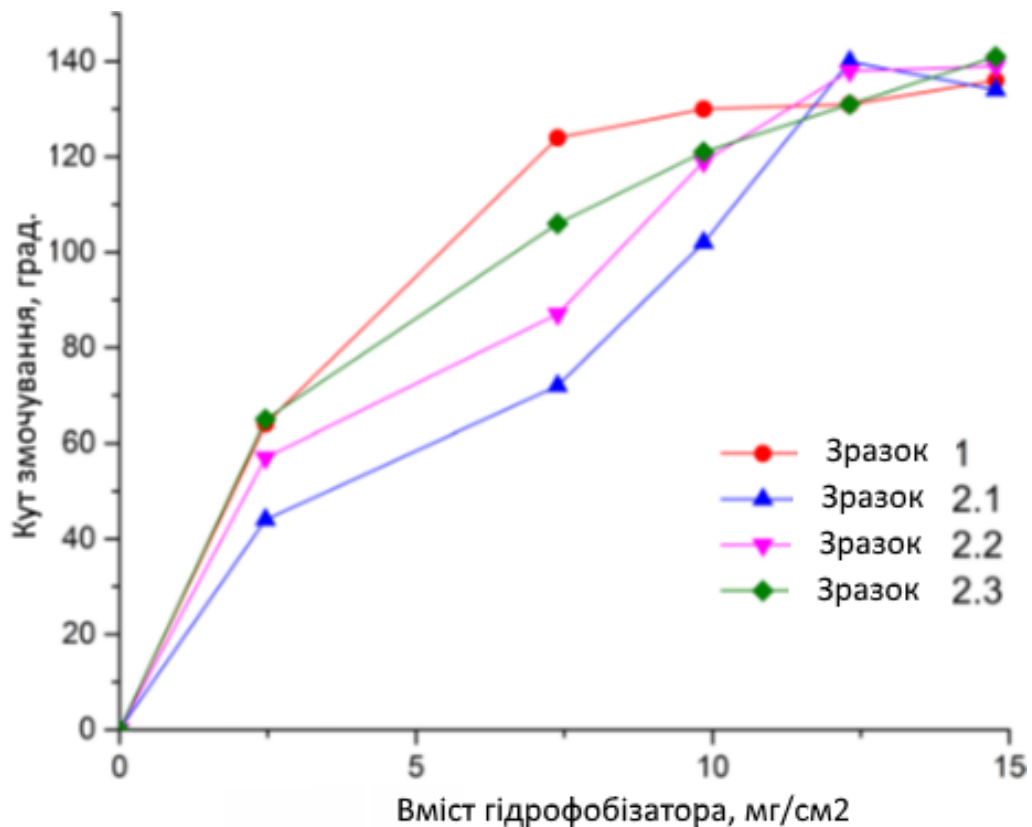


Рисунок 58 – Визначення ефективної концентрації гідрофобізатора для зразків

Як видно, підвищення гідрофобності внаслідок формування покриття виникає навіть в присутності низьких концентрацій модифікатора, біля $2,5 \text{ мг} \times \text{см}^2$, але стан такого покриття метастабільний. Стабільного ефекту можна досягти за концентрацій у $7,5 \text{ мг} \times \text{см}^2$ для структур із квадратних стовпців і $12 \text{ мг} \times \text{см}^2$ для структур із кільцевими жолобами.

Найвищі значення кутів змочування у 130° і вище спостерігаються при подальшому збільшенні кількості гідрофобізатора. Отримані значення доволі близькі до прогнозованих для зразків з квадратними стовпцями, однак перевищують ті, що очікувалися для зразків з кільцевими жолобами. Причиною останнього може бути наявність як додаткової структури цих зразків, так й інтегрованих частинок шару оксиду, та певна мікроструктура необробленої під час текстурування поверхні алюмінію [232].

Очевидно, що використані кількості поліметилгідрогенсилоксану значно перевищують необхідні для утворення мономолекулярного шару. Це можна пояснити складністю процесу формування шару на текстурованій поверхні. За час висушування розчину гідрофобізатора його концентрація змінюється, також просувається фронт змочування, що може впливати на концентрацію активної речовини на різних структурних елементах.

Можна припустити, що верхня частина стовпців, як і незадіяні під час текстурування ділянки, втрачають розчинник під час висушування першими, і повне їх змочування гідрофобізатором можливе тільки після досягнення певної критичної концентрації розчину. Поверхня пластинок до та після обробки були дослідженні за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії (рис. 59).

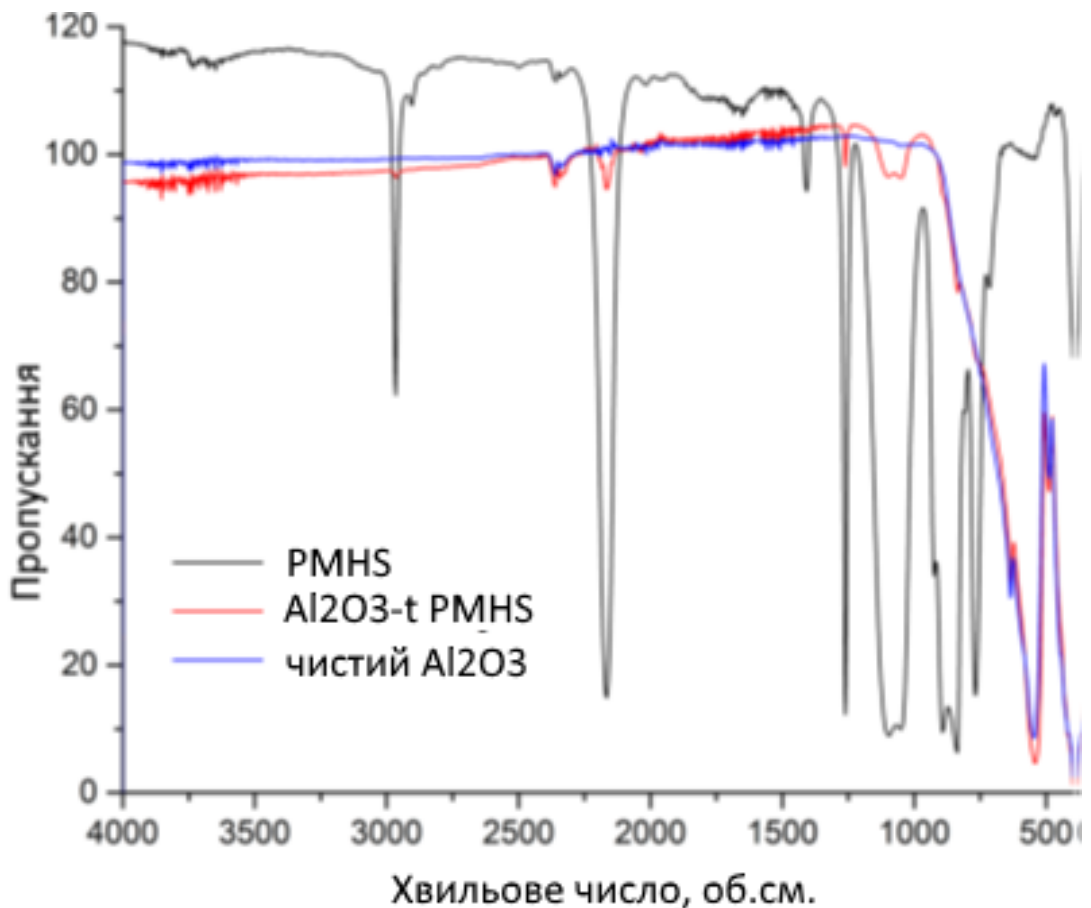


Рисунок 59 – ІЧ-спектри пропускання чистої, необробленої поверхні оксиду алюмінію та поліметилгідридсилоксану

Спектр рідкого поліметилгідрогенсилоксану містить абсорбційні смуги з координатами 2966 та 2902 cm^{-1} , які відповідають за $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ та $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ відповідно, смугу на 2166 cm^{-1} , яка відповідає за $\nu_{\text{s}} \text{Si-H}$, асиметричні та симетричні коливання груп $-\text{Si}$ зв'язків $-\text{O-Si}-$ на 1093 та 1047 cm^{-1} та симетричні коливання зв'язків $-\text{Si}-\text{C}-$ на 1261 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ на 1407 cm^{-1} тощо. Спектр текстурованої поверхні виглядає характерно для анодованого алюмінію [233-234], за виключенням відсутності широкого піку на 3250 cm^{-1} , характерного для адсорбованої води, що можна пояснити доволі низькою питомою поверхнею матеріалу.

Спектр обробленої поверхні підтверджує припущення щодо наявності на ній значної кількості незв'язаного полімеру, стан якого можна оцінити за положеннями $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ та $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$, які не відрізняються від їх положення у рідкому стані, маючи на увазі, що макромолекули не упорядковані. Смуга $\nu_{\text{s}} \text{Si-H}$ зсувається на 5 cm^{-1}

праворуч до 2161 см^1 , і загострюється в той час як її інтенсивність відносно $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$ зростає у 2,7 рази в порівнянні з тим же відношенням хвильових чисел у рідкому стані. Можливим поясненням такого явища в даному разі може бути утворення вандерваальсівських або водневих зв'язків між поверхнею і силосаном.

Очевидно, що обробка текстурованої поверхні поліметилгідридсилосаном дає можливість підвищити її гідрофобність до передбачених за допомогою співвідношення Касі значень, проте отримані поверхні не є супергідрофобними.

Як видно з Табл. 15, значення статичних кутів змочування більше залежать від наявності шаруватої структури, аніж від типу мікроструктури поверхні.

Для визначення критичної енергії змочування поверхні було використано метод Зісмана, який полягає у встановленні максимального поверхневого натягу рідини під час досягнення повного змочування зразку. Як відомо, результати даного методу мають практичну цінність тільки для тих матеріалів, поверхнева енергія яких представлена в основному дисперсійною складовою, а полярна та іонна компоненти відсутні [235].

Таблиця 15 – Значення кутів змочування поверхонь мікроструктурованого оксиду алюмінію

Номер зразка	Кут змочування, °
1	132 ± 1
2.1	125 ± 1
2.2	132 ± 1
2.3	134 ± 1

Результати визначення поверхневої енергії наведені на Рис. 60 у вигляді подвійних графічних залежностей: крайового кута змочування поверхні та поверхневого натягу відповідного розчину.

Характерним для цих графіків є те, що зниження значень кутів змочування структур з ієрархічною організацією зі зниженням поверхневого натягу розчину поверхні відбувається у кілька стадій. Перша з них, а саме зниження кутів

змочування зі 140° до плато на рівні $120-125^\circ$ спостерігається навіть за низького вмісту етанолу з поверхневим натягом розчину нижче $44 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Друга стадія, пов'язана з подоланням (поглинанням) мікрошару і переходом зі стану Касі у стан Венцеля, спостерігається при значеннях поверхневого натягу розчину 42 і $38 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Тип мікроструктури в даному випадку є важливим фактором, так, очікується, що структура з квадратними стовпцями буде більш стабільною в порівнянні з кільцевими жолобами.

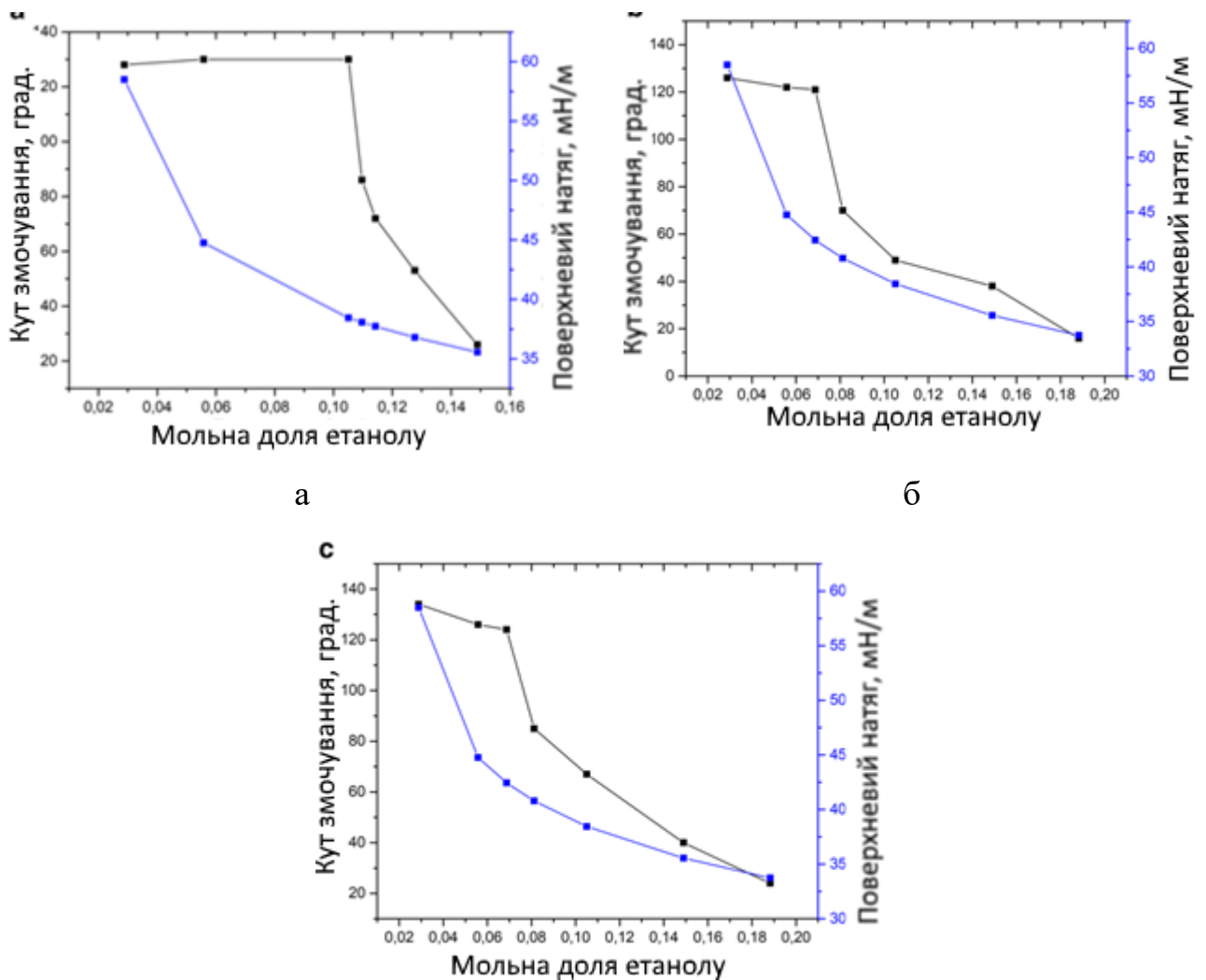
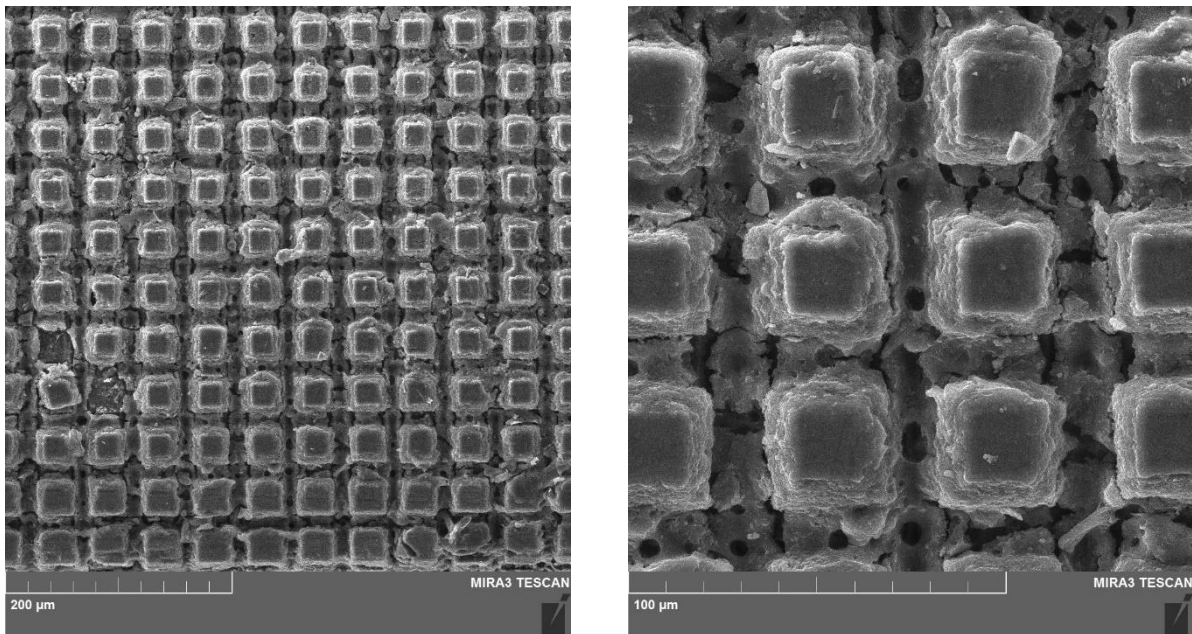


Рисунок 60 – Значення крайового кута змочування і поверхневого натягу від вмісту етанолу: а – зразок 1 б – зразок 2.1; в – зразок 2.3

Значення критичного поверхневого натягу усіх досліджуваних поверхонь отримані екстраполяцією графіку знаходяться в межах $33\text{-}35\text{ мН}\times\text{м}^{-1}$. Ці значення є переоціненими, оскільки очікувані значення поверхневого натягу тонкої плівки повністю прореагованого поліметилгідридсилоксану лежать в області $20\text{ мН}\times\text{м}^{-1}$ [236]. Причинами такої невідповідності можуть бути методологічні похибки вимірювань: значення крайових кутів змочування були отримані екстраполяцією, крім того, визначення дійсних значень кутів змочування шорстких поглинаючих поверхонь є складною з практичної точки зору задачею. Також, наявність на поверхні певної кількості непрореагованих Si-H груп, здатних до утворення водневих зв'язків може підвищувати значення поверхневої енергії загалом.

Було розглянуто вплив типу гідрофобізуючого агента на водовідштовхуючі властивості мікророзмірних структур. Для цього було виготовлено мікротекстуру за геометричними параметрами близьку до найефективнішої з розглянутих в підрозділі вище і складається з прямокутних стовпців зі стороною 15 мкм з відстанню 20 мкм між ними (рис. 61), що дає змогу порівнювати ефект від обраних гідрофобізаторів з поліметилгідридсилоксаном.



а

б

Рисунок 61 – Мікротекстура зразків а – збільшення в 120 разів; б – збільшення в 1000 разів

Зменшення поверхневої енергії лазерно-оброблених текстур здійснювалося такими модифікаторами: 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфлуорооктилтриетоксисиланом, н-октилтриетоксисиланом, олеїною кислотою та поліетиленовим воском (PEW).

Результати визначення статичних кутів змочування гідрофобізованих мікротекстур (табл. 16) вказують на підвищену ефективність алкоксисиланових гідрофобізаторів у порівнянні з карболанцюговими. Наявність фторованого замісника у октилтриетоксисилана (POTS) забезпечує досягнення умовного стану супергідрофобності вже на мікроструктурі та підвищення кута змочування водою на 10 градусів у порівнянні з нефторованим модифікатором (OSTEO).

Таблиця 16 – Кути змочування мікротекстур водою в залежності від типу гідрофобізатора

Гідрофобізатор	Кут змочування, °	
	Мікротекстура	Нетекстурована поверхня
POTS	152	98
OSTEO	142	93
Олеїнова кислота	132	42
PEW	123	106

Аномально низькі значення кутів змочування, одержані на плоских поверхнях при обробці олеїною кислотою можуть бути пояснені, в першу чергу тим що її молекули є дифільними і містять карбоксильні групи, які при відсутності орієнтації можуть знаходитися на поверхні, зумовлюючи значний внесок у полярні взаємодії. Безумовно, це можливо при умові відсутності орієнтаційного упорядкування шару цієї речовини, адсорбованого поверхнею.

В той же час, неочікувано високі значення кута змочування поверхонь алюмінію оброблених розчином поліетиленового воску можуть бути пояснені утворенням власної мікроструктури цього матеріалу в ході кристалізації його при

висиханні розчину. Втім, при комбінації цієї текстури з одержаною шляхом лазерного мікротекстурування водовідштовхуюча здатність помітно падає.

5.2. Одержання ієрархічних текстур за рахунок додаткового адитивного покриття

Для одержання додаткового нанорозмірного рівня шорсткості методом пневматичного розпилювання на поверхню зразків зі мікроструктурами проілюстрованими на Рис. 56 було нанесено шар композиції складом 66 % гідрофобізованого аеросилу Aerosil R 972 та 33 мас. % Neocryl B 880 в розчині ксилолу. Наявність цього покриття дійсно підвищує водовідштовхуючу здатність попередньо одержаної мікроструктури на 7-12° (табл. 17) і є вищою за отриману для наноструктури на скляному субстраті, що дозволяє заключити про синергетичну дію елементів ієрархічної системи.

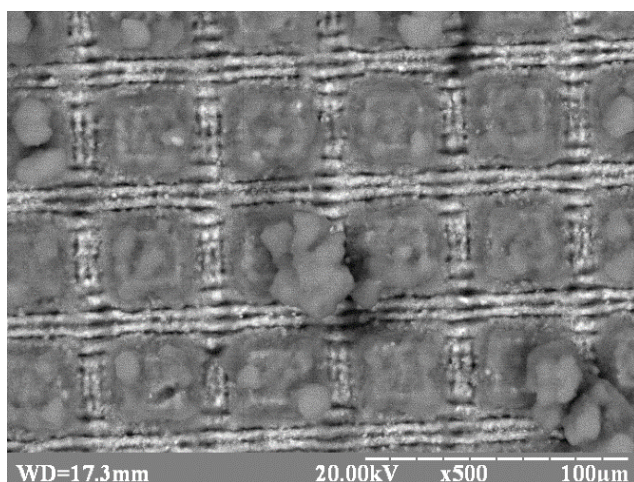
Таблиця 17 – Залежність змочування поверхонь з двоєрівневою текстурою в залежності від структури поверхневих шарів

Номер зразка	Кут змочування водою, °
1	141 ± 1
2.1	136 ± 1
2.2	139 ± 1
2.3	145 ± 1
Адитивне покриття на скляному субстраті	126 ± 1

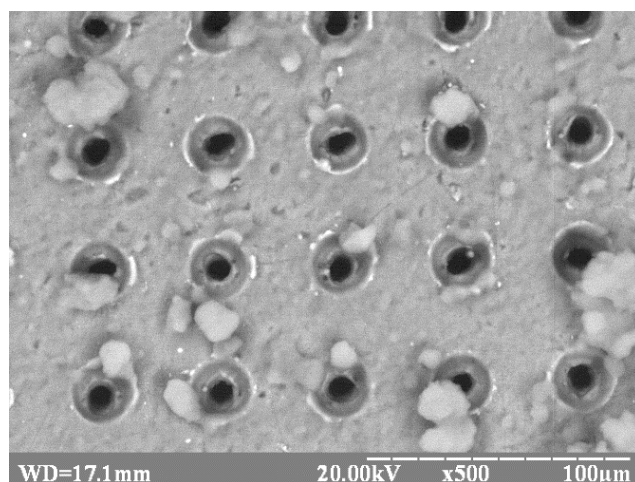
Втім, це підвищення водовідштовхування є недостатнім для того щоб покриття могло вважатися супергідрофобним. Структури які утворюються наночастинками аеросилу в цьому разі є стохастичними і концентруються у вигляді

власних ієрархічних утворень на поверхні мікроструктури (рис. 62). Очевидно, такі утворення за вимірами наближаються до мікροорзмірних елементів текстури.

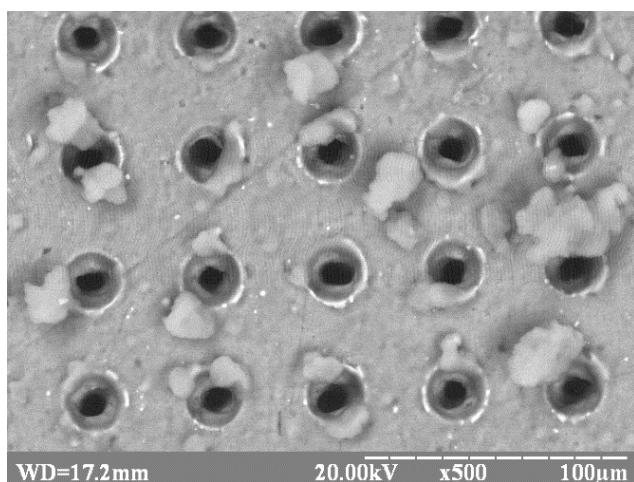
З точки зору зміни структури покриття спостерігається збільшення відстані між його топографічними елементами, що, як було показано в Розділі 3, повинне зменшувати стійкість таких систем до дії рідин зі зниженим поверхневим натягом.



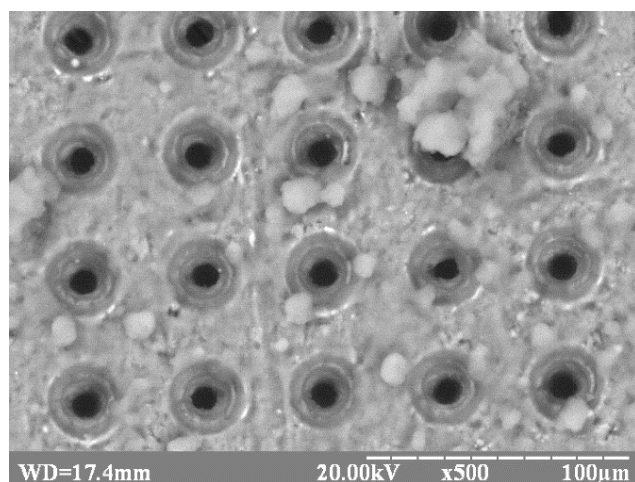
а



б



в



г

Рисунок 62 – Мікротекстури з адитивним покриттям на основі нанорозмірного Aerosil R972. а) зразок 1; б) зразок 2.1; в) зразок 2.2; г) зразок 2.3

Це припущення підтверджується кривими змочування (рис. 63) цих поверхонь. Втрата стабільності стану Касі для зразку 1 відбувається при вмісті етанолу в пробній рідині на 10 % нижче у випадку дворівневої структури, для

зразків 2.1 та 2.3 – 8 та 4 % відповідно. При цьому помітно що стабільність дворівневої структури 1 порівняна зі стабільністю одинарної наноструктури на поверхні скла.

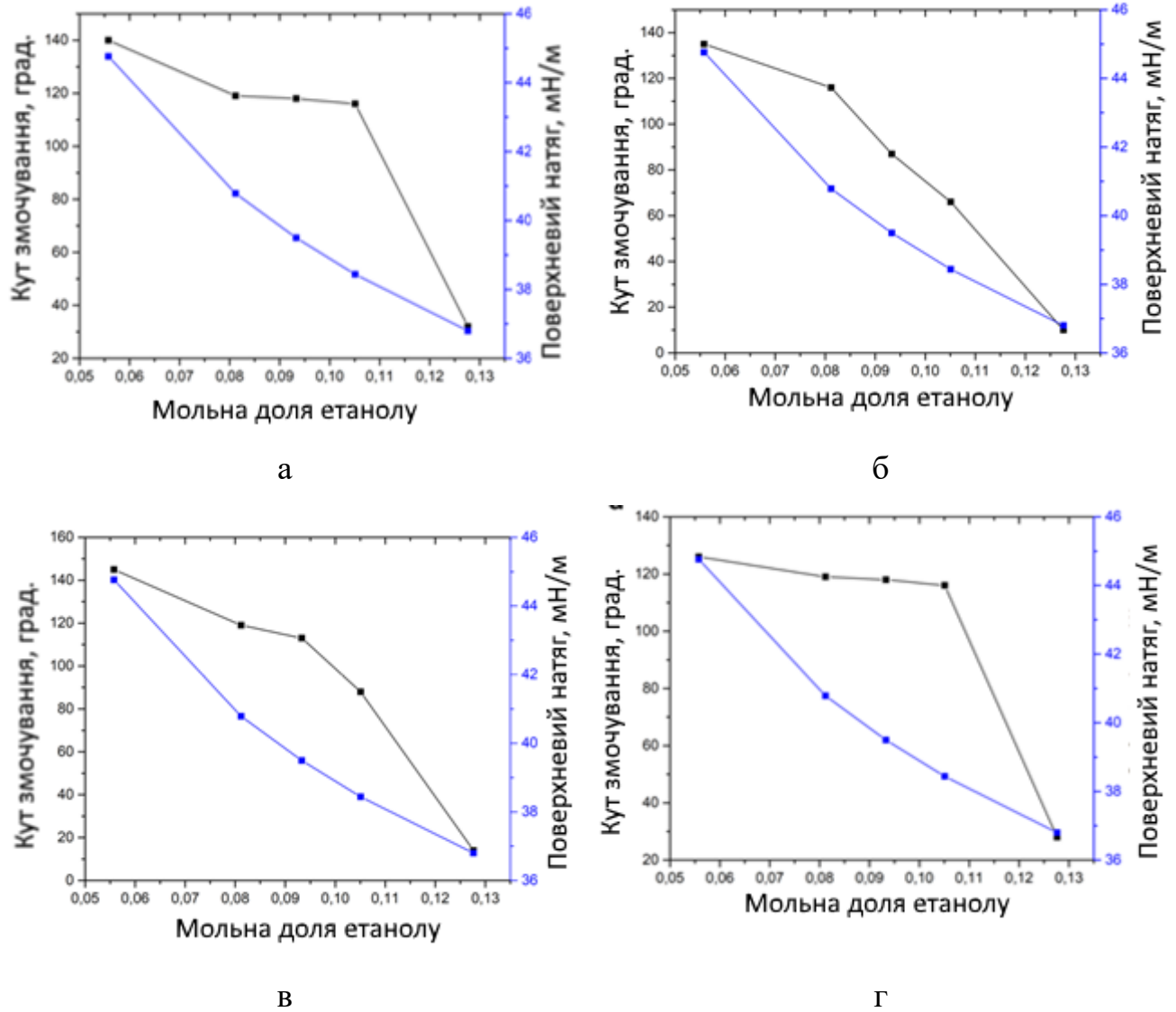


Рисунок 63 – Залежність крайового кута змочування і поверхневого натягу мікротекстурованих поверхонь з адитивним покриттям від вмісту етанолу: а – зразок 1, б - зразок 2.1, в – зразок 2.3 г – адитивне покриття на скляному субстраті.

Таким чином, можна заключити що шлях одержання додаткового поверхневого рівня за рахунок нанесення на поверхню існуючої мікроструктури адитивного покриття пневматичним напиленням є недостатньо ефективним для створення супергідрофобних водовідштовхуючих поверхонь. Причиною цієї

проблеми є, в першу чергу вплив методу нанесення шару наночастинок, що обумовлює утворення мікророзмірних ієрархічних елементів текстури, які розподіляються на поверхні виступів мікротекстури, що зумовлює як нерівномірність розподілу наночастинок, так і фактично підвищення відстані між топографічними елементами структури. Перспективним шляхом розвитку даного підходу було б підвищення рівномірності шару наночастинок та зменшення їх агрегації на поверхні разом зі збереженням задовільного рівня адгезії верхнього нанос шару до існуючого мікрошару.

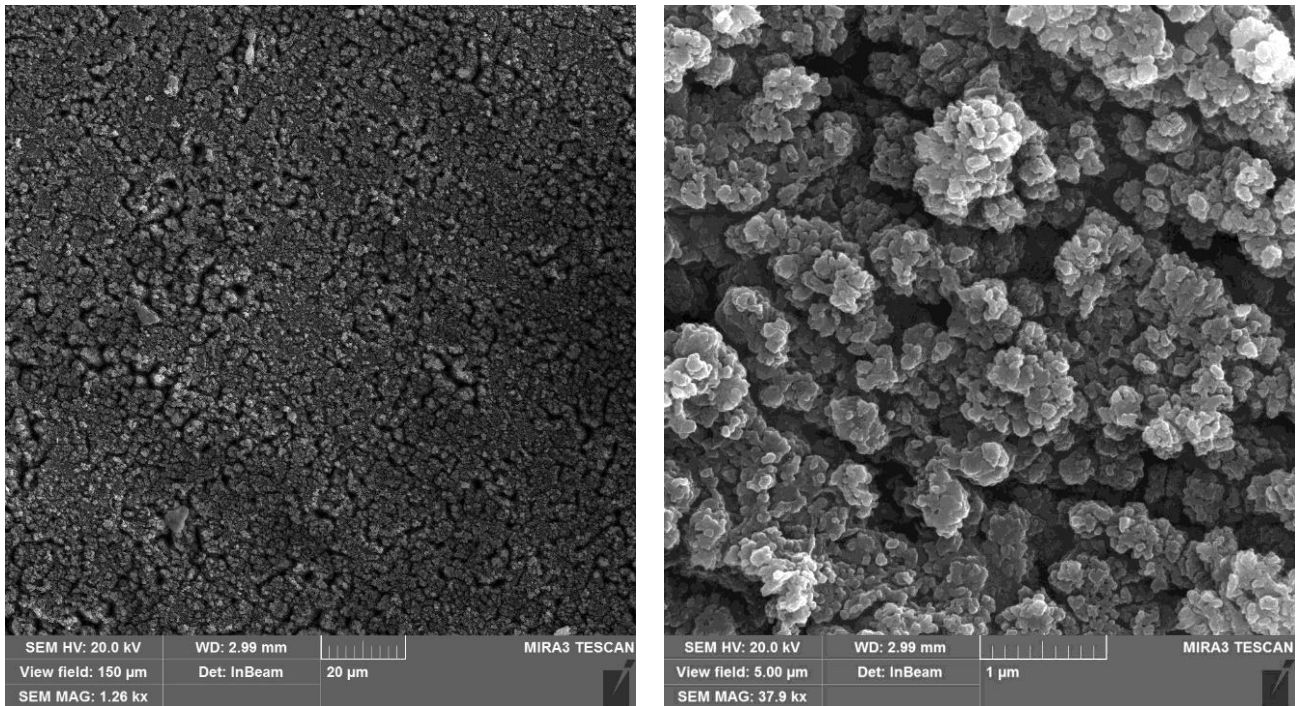
Потенційно більш ефективним є формування дворівневої структури за рахунок формування нанорівня структури використовуючи підхід обробки поверхні зразка розфокусованим променем, що призводить до м'якого її нанотекстурування з утворенням періодичних поверхневих текстур типу LIPSS.

5.3. Одержання ієрархічних LIPSS-подібних структур

З метою формування фракталоподібних наноструктур зразки переміщувалися зі швидкістю 60 мм/с відносно лазерного променя за допомогою прецизійних лінійних ступенів (Aerotech). При цьому енергія лазерного імпульсу на зразку досягала ~ 46 мкДж, а діаметр плями сфокусованого лазерного пучка становив ~ 80 мкм (на рівні $1/e^2$), що відповідає густині енергії $\sim 0,9$ Дж/см² на поверхні зразка. Для цього використовувалася сферична лінза з фокусною відстанню 100 мм. Плями лазерної абляції перекривалися на зразку на $\sim 60\%$ при безперервному скануванні і кроці між сусідніми лініями 30 мкм.

Одержану таким чином нанорозмірну текстуру в строгому сенсі не можна назвати класичним LIPSS, оскільки їй не характерно періодичного повторення елементів текстури, а скоріш фрактальної організації. Втім, на мікрорівні (рис. 64 а) наноструктура є досить однорідною і включає звивисті борозди діаметром ~ 2 мкм. При переході до нанорівня (рис. 64 б) стає очевидним, що стінки борозд і

поверхня, яка їх оточує, сформована із агрегатів текстурних елементів з характерними розмірами на рівні 80 - 120 нм.



а

б

Рисунок 64 – Фрактальна структура нанотекстурованої поверхні алюмінію серії 7500: а – збільшення 100 разів; б – збільшення – 1200 разів.

Враховуючи високу ефективність розглянутих вище гідрофобізаторів для текстурованих поверхонь оксиду алюмінію, цей же набір було застосовано для обробки фрактально-текстурованих зразків. Ефективність водовідштовхування, яке забезпечує нанотекстура (табл. 18) помітно вища за мікротекстуру.

Фактично всі гідрофобізатори, які розглядаються, за виключенням поліетиленового воску забезпечують виконання вимоги супергідрофобності. Останній, як було сказано вище характеризується утворенням кристалів воску, що вірогідно порушує регулярність фрактальної структури.

Таблиця 18 – Кути змочування мікротекстур водою в залежності від типу гідрофобізатора

Гідрофобізатор	Кут змочування, °	
	Мікротекстура	Нетекстурована поверхня
POTS	160	98
OCTEO	160	93
Олеїнова кислота	154	42
PEW	142	106

Звертає на себе увагу близькість значень кутів змочування для фторованого і вихідного октилтриетоксислану, що фактично виражає певну межу досяжності водовідштовхуючої здатності на подібних структурах.

Унікальною властивістю поверхонь металів, які проходять через лазерне текстурування з одержанням відповідних мікро- або нанорозмірних елементів поверхні є самогідрофобізація, яке полягає в поступовому підвищенні кута змочування поверхонь, іноді до значень вище 150°. Це явище характерне для поверхонь алюмінію [237], сталі [238] та інших металів і знаходить своє пояснення в адсорбції з повітря гідрофобізуючих речовин, роль яких вірогідно відіграють вуглеводні [239], в тому числі і з сконденсованими ароматичними ядрами, чим може бути пояснена гідрофобність частинок сажі, які одержуються при згорянні целюлозної сировини [240].

Для дослідження цього явища на поверхні алюмінію та сталі були виготовлені періодичні лінійні текстури з фіксованим періодом. Для порівняння наведено окремі рівні організації текстур – від повністю рівних поверхонь, окремих нано- та мікротекстур.

Послідовність одержання LIPSS текстур на поверхні сталі AISI 304 (рис. 65) включала промивку пластинок в розчині неіоногенних поверхнево-активних речовин, наступної відмивки в ультразвуковій ванні в середовищі ізопропанолу,

власне лазерну абляцію в м'яких умовах за низької густини енергії з наступною термообробкою зразків при 160 °С протягом 60 хвилин , як це було зазначено в описі методики [241] і витримкою в атмосферних умовах протягом 3 місяців з дати обробки. Нанорозмірний рівень одержаної текстури складається з волокнистих елементів діаметром 180-220 нм, які складені з первинних сферичних частинок діаметром 30-50 нм. Агрегати цих псевдо-волокон формують мікрорівень структури, який має характерні розміри 5-10 мкм.

Одержані лінійні структури (рис. 66) відрізнялися за значеннями періоду, ширини проміжку між виступами та наявністю LIPSS шару на вершині виступів, що зазначено в Табл. 19.

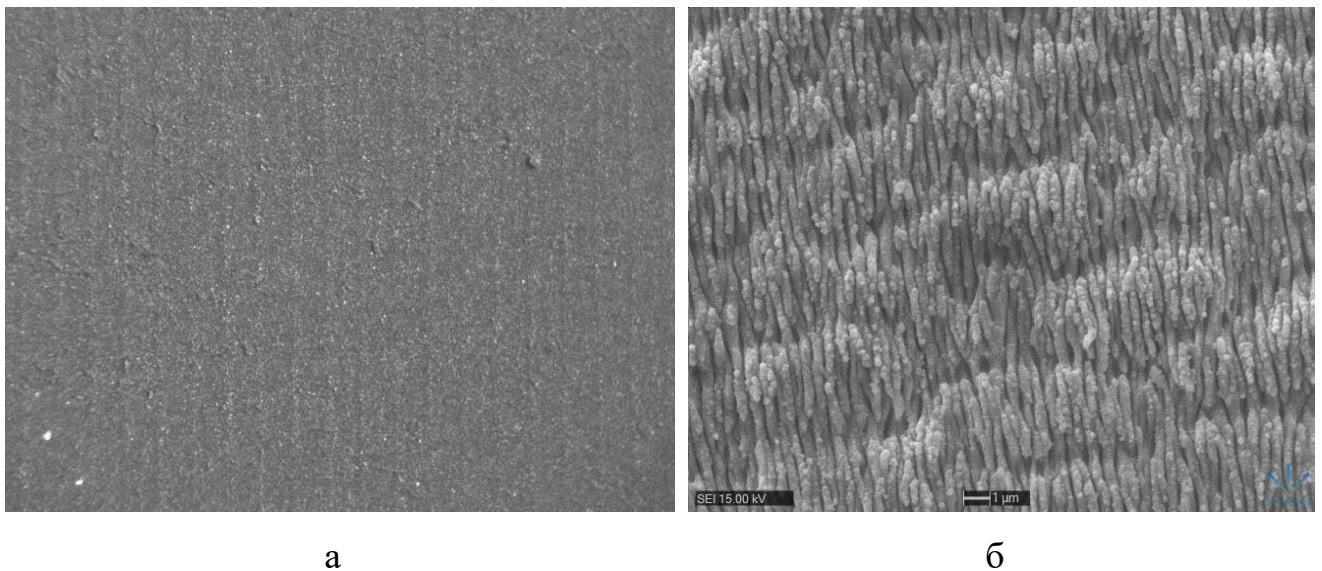


Рисунок 65 – Періодичні структури на поверхні сталі одержані методом лазерної абляції. а – збільшення 100 разів, б – збільшення 2500 разів.

Характерно, що наноструктурована поверхня має найнижчі значення кута змочування, які підвищуються при переході до ієрархічних структур (зразки зі структурою з Рис.66 а-в), однак мікроструктура без нанорівня (рис. 66 г) виявляє найвищу водовідштовхуючу властивість. Це, вірогідно, може бути пояснено зниженням активності поверхні при окисдуванні, яке неминуче відбувається при збільшенні питомої поверхні металів в ході утворення розвинених LIPSS текстур.

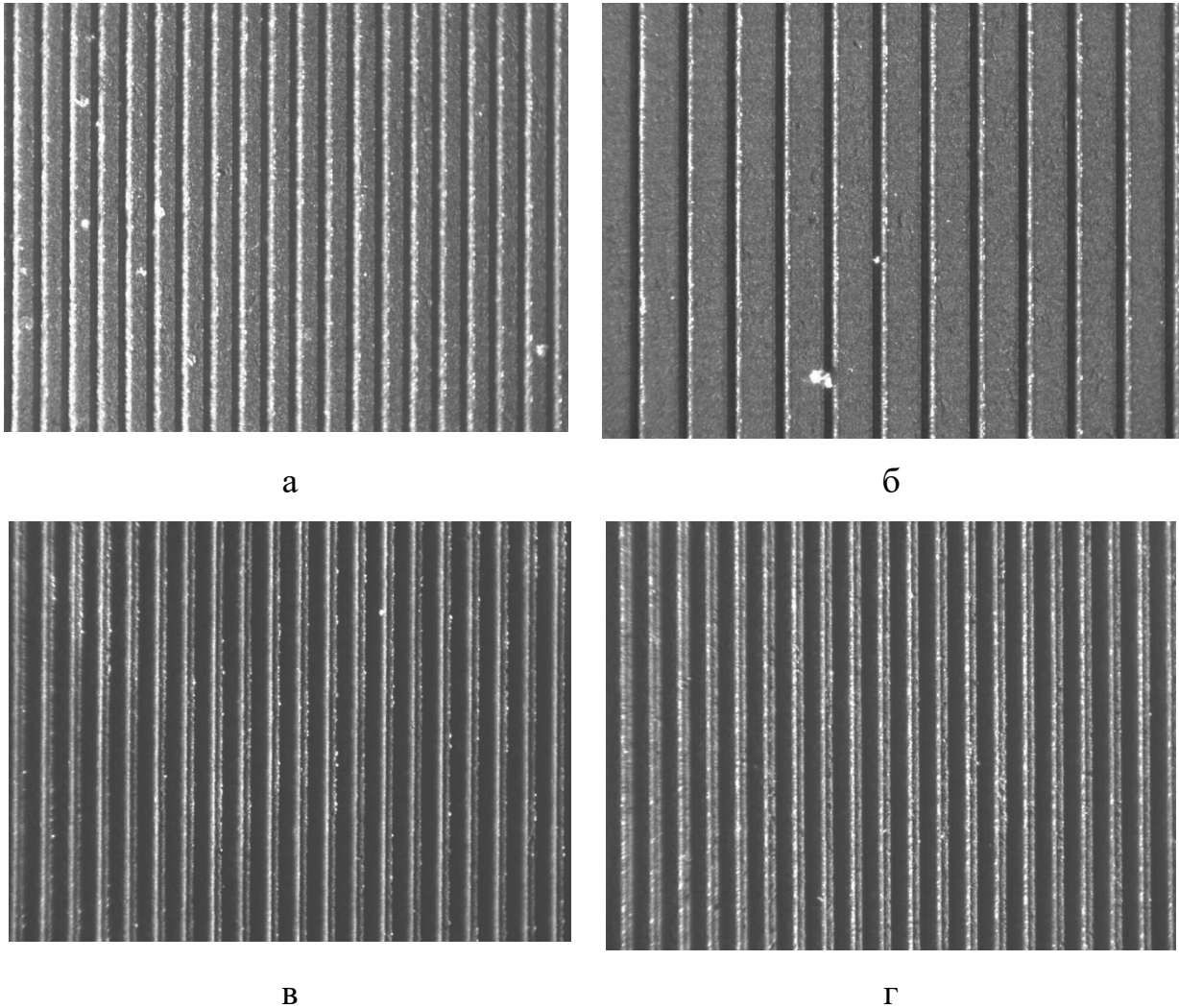


Рисунок 66 – Лінійні текстури на зразках сталі AISI 304. Збільшення в 100 разів.

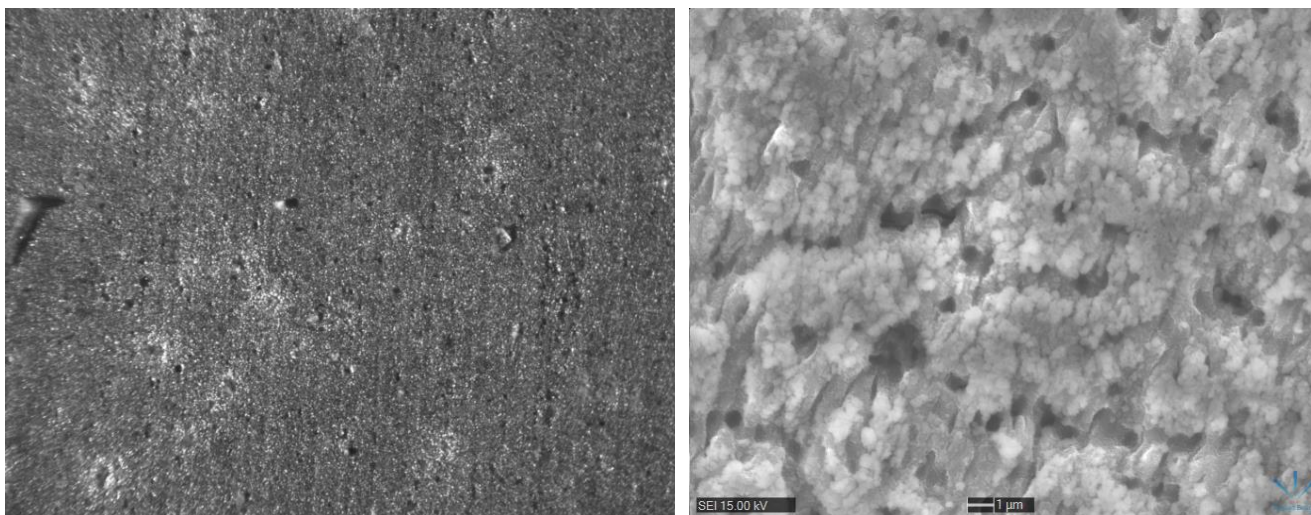
Звертає на себе увагу вплив геометричних параметрів лінійних структур, зокрема при зменшенні доли поверхні, яка припадає на вершини виступів в ряду зразків 65 а – 66 б – 66 в – 66 г відбувається підвищення кутів змочування внаслідок збільшення доли повітря, яке контактує з поверхнею рідини, і відповідно реалізації потенціалу гетерогенного стану Касі.

Поверхні алюмінію 7500 були підготовлені аналогічним до сталевих чином з тією різницею що температура термічної обробки складала 220 °C протягом 90 хвилин, витримка в кімнатному середовищі складає 3 місяці з дати нанесення текстури.

Таблиця 19 – Параметри текстур зразків на поверхні сталі

Текстура	Наявність LIPSS рівня	Період, мкм	Ширина борозди, мкм	Кут змочування водою, °
Рис. 65 а	+	-	-	137
Рис. 66 а	+	60	30	146
Рис. 66 б	+	100	30	140
Рис. 66 в	+	60	45	155
Рис. 66 г	-	60	45	159

Одержана нанотекстура на поверхні оксиду алюмінію є більш крупною ніж у випадку сталевій, а також скоріш фрактальною ніж упорядкованою LIPSS (рис. 67), що може бути пояснено активним окисленням металу та утворенням вторинних кристалів оксиду алюмінію розмірами 250 мкм і вище.



а

б

Рисунок 67 – Періодичні структури на поверхні сталі одержані методом лазерної абляції. а – збільшення 100 разів, б – збільшення 2500 разів.

Поверхню алюмінієвих зразків було текстурована аналогічно до попередньо проілюстрованих текстур на сталі (рис. 68). Зокрема, варіювалися значення періоду структури, ширина борозд та наявність фрактальної структури на поверхні виступів (табл. 20).

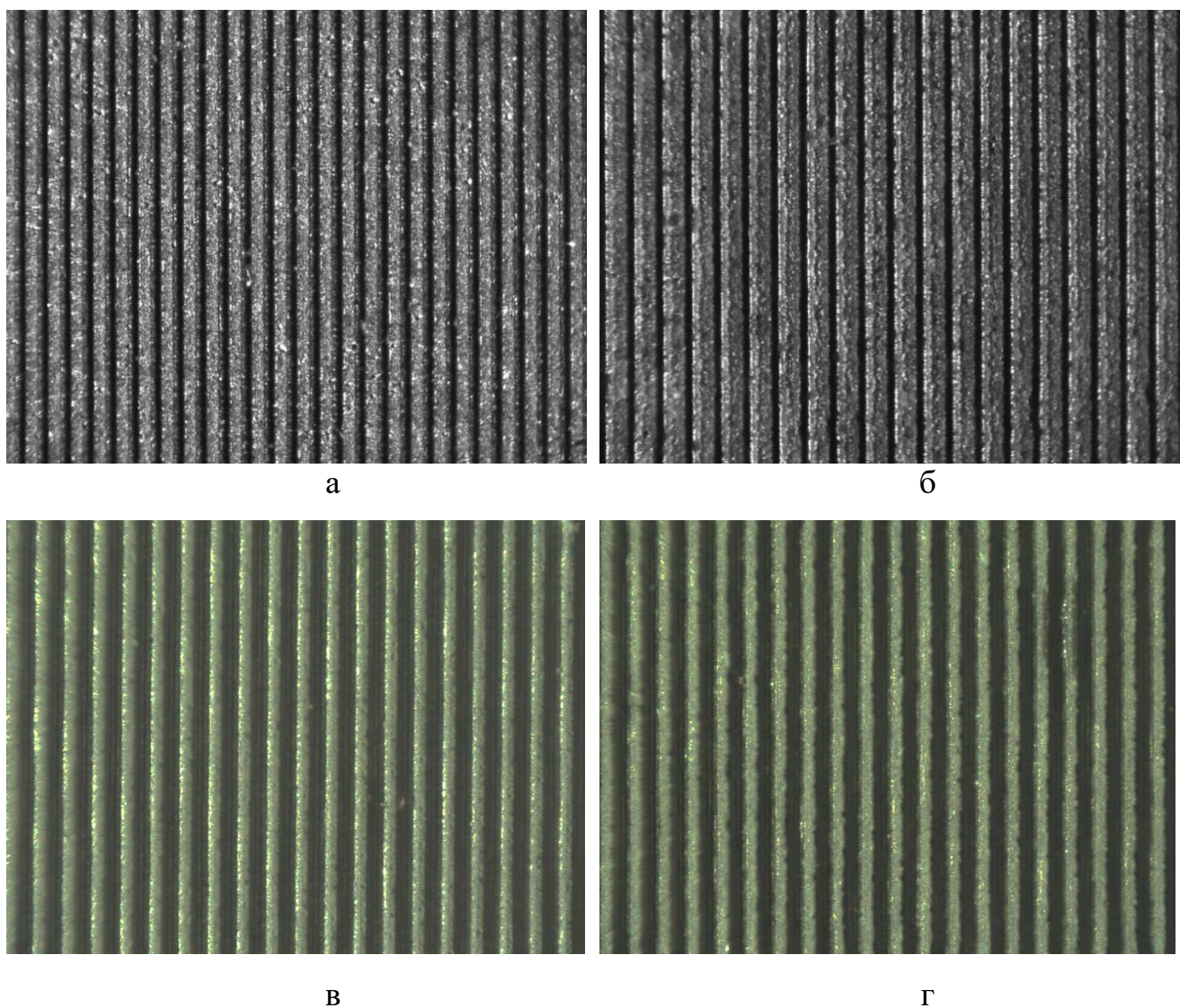


Рисунок 68 – Структура поверхні текстурованих зразків алюмінію 7500 (збільшення в 100 разів)

Початкове значення кута змочування шліфованого алюмінію складає 78° після витримки в атмосферних умовах. При тому що чиста поверхня оксиду алюмінію, як показано в [242] є помірно гідрофільною з кутом змочування близько 50° , що пояснює невисокі значення кута змочування його фрактальної текстури.

Таблиця 20 – Параметри текстур зразків на поверхні алюмінію

Текстура	Наявність LIPSS рівня	Період, мкм	Ширина борозди, мкм	Кут змочування водою, °
Рис. 5.12 а	+	-	-	61
Рис. 5.13 а	+	45	20	126
Рис. 5.13 б	+	57	20	130
Рис. 5.13 в	+	60	45	148
Рис. 5.13 г	-	60	45	159

Для зразків алюмінію в цілому характерні схожі до сталевих закономірності, наприклад, збільшення водовідштовхуючої здатності за рахунок підвищення доли повітря в гетерофазній площині контакту пробної рідини з поверхнею в ряді структур Рис. 68 а – Рис. 68 б – Рис. 68 в.

Вартим уваги при цьому є те що найвище водовідштовхування досягається при наявності лише мікротекстури, а другий шар фрактальної нанорозмірної текстури навпаки знижує водовідштовхування. Це може бути пов'язано, в тому числі з більшою ефективністю модифікації металеві поверхні алюмінію у порівнянні з кристалами його оксиду.

Відмінність у змочуваності структури тим більше очевидна при аналізі залежностей Зісмана – похідних залежності кутів змочування покриттів від поверхневого натягу пробних рідин (рис. 69).

Зразок з розрідженою мікроструктурою (рис. 68. г) має перехід змочування від стану Касі в стан Венцеля при 58 мДж/м^2 при тому що зразки 68 б та 68 в переходять до нього при значеннях поверхневого натягу вже 64 мДж/м^2 .

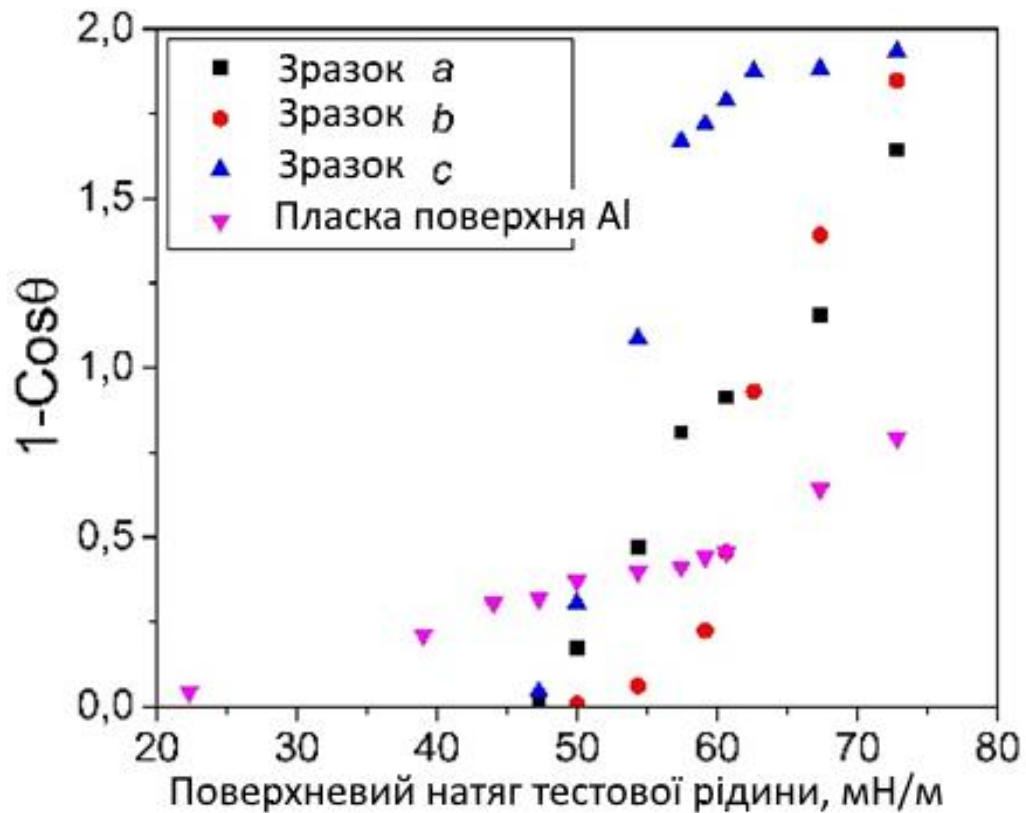


Рисунок 69 – Криві змочування поверхні зразків а, б, в та г (позначення еквівалентні позначенням рис. 68).

Таким чином, показано що текстуровані фемтосекундним лазером зразки алюмінію серії 7500 як в режимі одержання мікротекстури, так і фрактальної нанотекстури здатні до самогідрофобізації з досягненням супергідрофобного стану з кутами змочування водою до 159° . Найбільш ефективним водовідштовхуванням при цьому володіють мікротекстури без додаткового шару фрактальних, що вірогідно, пов'язано зі зниженням координуючої активності алюмінію при підвищенні товщини шару його оксиду на поверхні.

У тому випадку, коли гідрофобізація здійснюється шляхом спрямованої хімічної модифікації ієрархічна структура навпаки виявляється більш ефективною і дозволяє одержувати значення кутів змочування на рівні 160° і вище при умові використання алкоксисиланів та їх фторованих форм в якості гідрофобізуючих агентів. Ефективність водовідштовхування мікроструктурою при цьому поступається фрактальній до 10° .

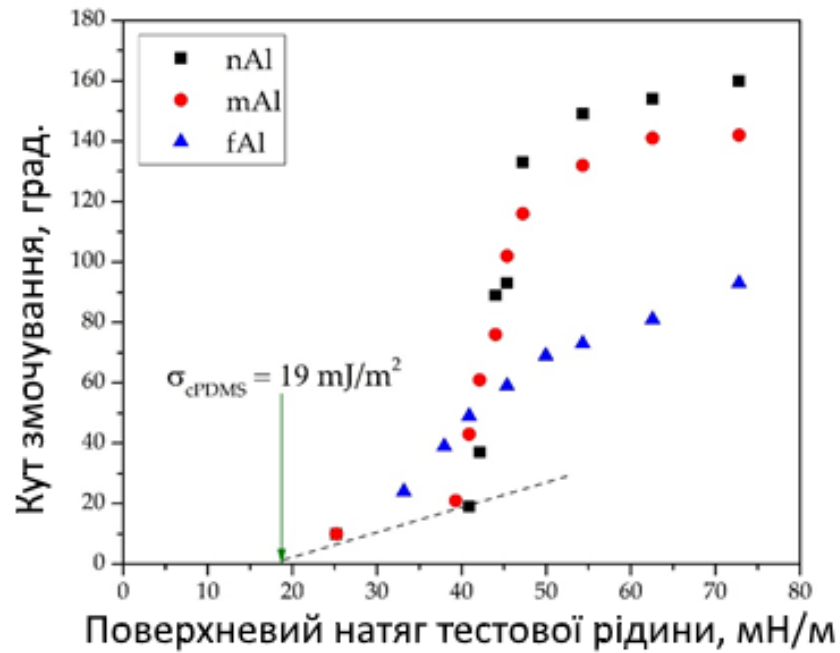
5.4. Прогнозування властивостей змочування текстурованих поверхонь

Враховуючи розглянуте в розділі різноманіття структур, їх відносну упорядкованість та придатність для опису за допомогою класичних теоретичних залежностей, розглянутих в Розділі 1, актуальною задачею є перевірка їх придатності до прогнозування характерних точок кривих змочування, які, в свою чергу є мірою стабільності станів Касі та Венцеля водовідштовхуючих текстур.

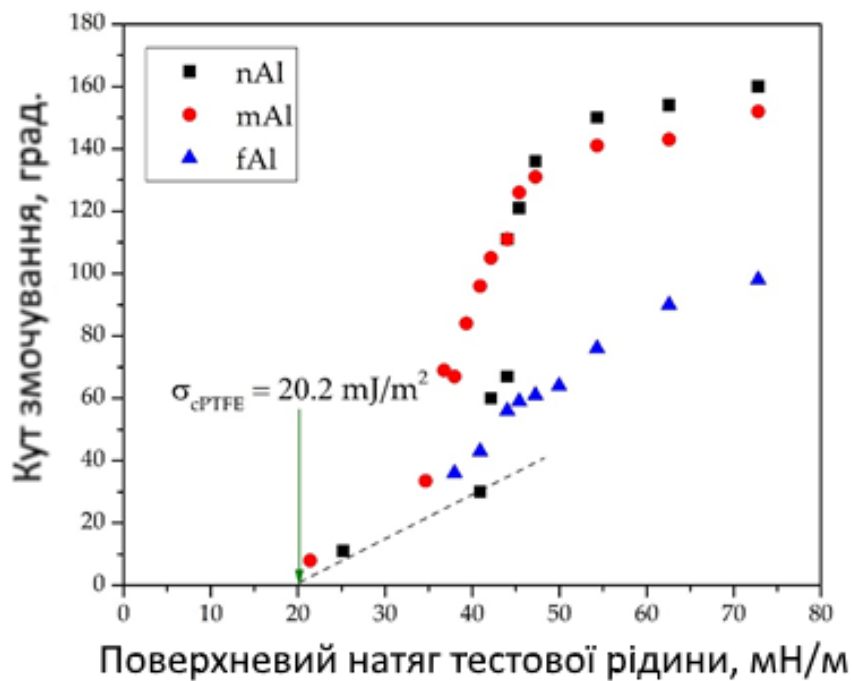
Для визначення типового виду кривих з варіюванням типу текстур та гідрофобізаторів було обрано мікротекстуру наведену на Рис 62. а, та нанотекстуру, наведену на Рис. 64. Було використано також шліфовану поверхню алюмінію в якості референтного зразка. Роль гідрофобізаторів виконували октилтриетоксисилан (ОСТЕО) та його фторована форма (POTS) як найбільш ефективні в сенсі зниження поверхневої енергії з розглянутих раніше.

Залежності статичного кута змочування від поверхневого натягу поверхонь пробними рідинами (рис. 70) мають характерний вигляд: незначне зниження до значень поверхневого натягу досліджуваної рідини на рівні 48 мДж/м^2 , а потім різкий спад. Друга пряма ділянка кривої в діапазоні від 35 до 50 мДж/м^2 після цього падіння може бути екстрапольована на значення критичного поверхневого натягу використаного модифікатора. Також звертає на себе увагу перетин кривих для текстурованих поверхонь з кривою для плоскої поверхні.

Очевидною відмінністю у змочуванні текстурованих поверхонь є наявність гістерезису у порівнянні з пласкими поверхнями, що визначається станами Касі та Венцеля. Останній, при цьому, визначається лише шорсткістю поверхні, яка залишається стабільною в незалежності від поверхневого натягу пробної рідини, тобто крива змочування шорсткої поверхні буде в певному сенсі паралельною до шліфованої. Перехід зі стану Касі до стану Венцеля супроводжується різким падінням кутів змочування, що видно на кривих Рис. 70 при значеннях поверхневих натягів нижче 45 мДж/м^2 .



а



б

Рисунок 70 – Кути змочування текстурованих зразків при умові їх гідрофобізації за допомогою: (а) ОСТЕО; (б) РОТС.

Положення цієї точки переходу, таким чином, є важливою мірою стабільності здатності текстурованих поверхонь до відштовхування рідин, а його

прогнозування – значне практичне значення при проектуванні олео- та амфібобних поверхонь.

5.4.1. Визначення розподілу долей фаз гетерогенного контакту з краплею рідини

В умовах гетерогенного змочування коли поверхня контакту формується між твердим тілом і рідиною наряду з поверхнею рідина-газ для як для врахування внеску кожної з фаз у значення кута змочування може бути використане рівняння Касі-Бакстера для гетерогенних поверхонь із врахуванням того що другою фазою є повітря. Якщо зробити припущення що в рівнянні Касі $f_2 = 1 - f_1$, що, як було показано в роботі [243], може бути зроблене враховуючи прямокутну геометрію елементів мікротекстури (рис. 62 а) що є близьким до теоретичної моделі. В цьому разі, доля фази, яка знаходиться в контакті з рідиною може бути розрахована за рівнянням (38):

$$f_1 = \frac{\cos\theta_{\text{app}} + 1}{\cos\theta_1 + 1} \quad (38)$$

де $\cos\theta_{\text{app}}$ – кут змочування текстурованої поверхні, $\cos\theta_1$ – кут змочування аналогічної пласкої.

Розглянемо результати застосування рівняння 38 використовуючи експериментальні дані змочування, наведені на Рис. 70 Доля змоченої поверхні мікротекстур розрізняється при умові обробки алкоксисилановим модифікатором та його фторованою формою практично на 50 % (табл. 21). Це може пояснюватися відмінностями геометричної конфігурації лінії трьохфазного контакту внаслідок різної сили капілярного відштовхування пор структури, що, в свою чергу обумовлено нижчою власною поверхневою енергією фторованого алкоксисилану.

Разом із цим фрактальна нанорозмірна структура має в 2 та 3 рази знижену площу міжфазного контакту для POTS та ОСТЕО, втім до цього результату

розрахунків слід ставитися з обережністю оскільки геометрія вершин топографічних елементів в цьому випадку не є прямокутною і загалом слід очікувати одержання занижених величин площі контакту.

Таблиця 21 – Характеристики змочування поверхонь

Модифікатор	Кут змочування поверхні, град.			Розрахована за рівн. 38 доля змоченої поверхні	
	Пласка поверхня	Мікро текстура	Нано текстура	Мікротекстура	Нанотекстура
OCTEO	94	144	152	0.21	0.07
POTS	99	160	164	0.14	0.07

Цікавим з практичної точки зору характеристики процесу переходу між станами змочування з розрахунок долі змоченої поверхні в залежності від поверхневого натягу пробної рідини (рис. 71).

Аналізуючи геометричну конфігурацію мікротекстури (рис. 62. а), можна помітити, що поверхня виступів містить залишки шару оксиду алюмінію, що є продуктом анодування. Ці фрагменти, по суті, є вершинами топографічних елементів і контактують з тестовою рідиною. Частка їх площі від загальної площі поверхні зразка становить 12,6%, що відповідає значенню фактора f_1 на рівні 0,126. Якщо припустити, що поверхні контакту є абсолютно плоскими, то в межах похибки це значення відповідає прямолінійній ділянці стабільного стану Кассі для мікротекстури на Рисунку 71 (штрих пунктирна лінія).

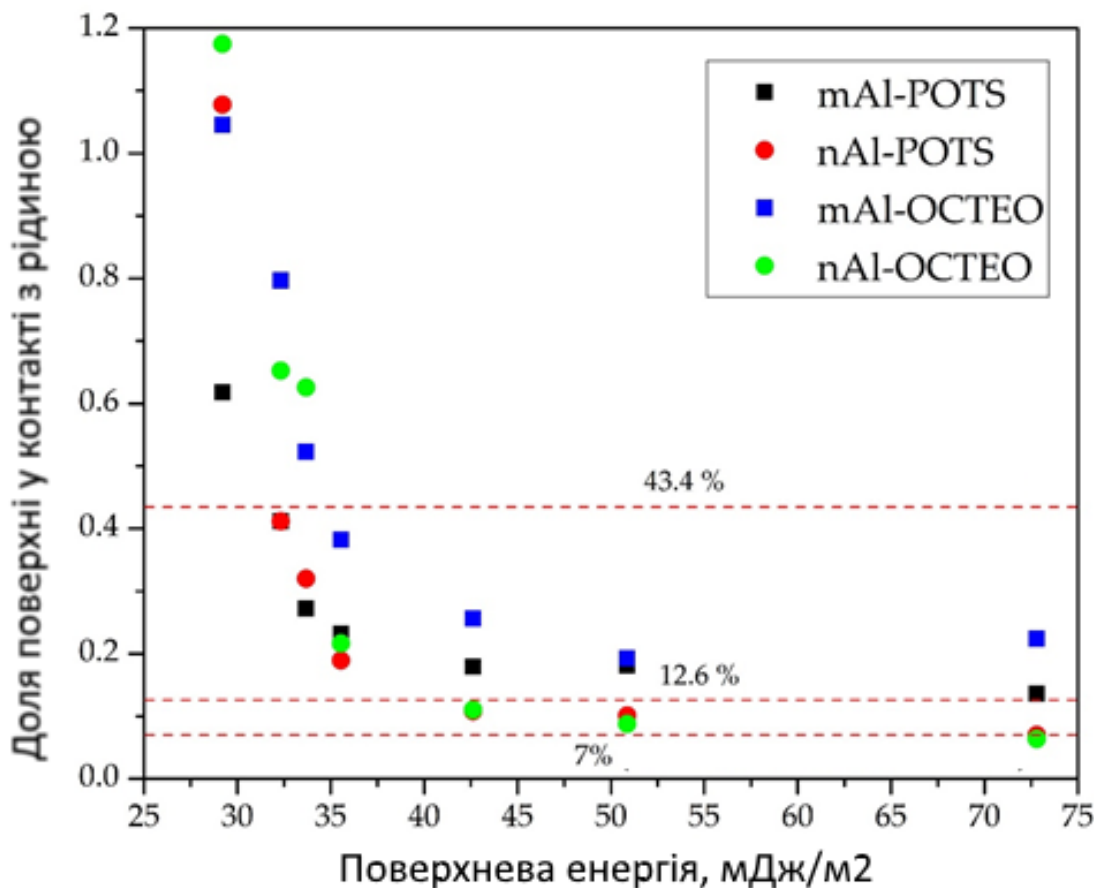


Рисунок 71 – Доля змоченої поверхні зразків f_1 розрахованих у відповідності до рівняння (38) на основі значень кутів змочування.

Для нанотекстурованих зразків значення f_1 складає 0,07 якщо вважати його відповідним ординат прямолінійної ділянки. Однак, як вже було сказано вище, ці значення потребують коректування оскільки геометрія контакту рідини з агрегованими наночастинками відмінна від теоретичної. Такі структури можуть бути потенційно більш стійкими до паро конденсаційного змочування, як це показано в роботі [244].

Оскільки параметр f_1 для нанотекстурованих зразків не можна порівняти з будь-якою простою геометричною моделлю, його значення має головним чином ілюстраційний характер для зазначення підвищеної водовідштовхувальної здатності зразка у порівнянні з мікротекстурою.

З іншого боку, застосування цієї моделі Кассі, з поправками, які будуть враховувати геометрію базових елементів поверхні, може бути ефективним при

дослідженні регулярних текстур, отриманих за допомогою лазерної абляції, анізотропного хімічного травлення кремнієвих поверхонь тощо.

5.4.2. Загальний вигляд кривої Зісмана для текстурованих гідрофобізованих поверхонь

Існуючий теоретичний апарат, починаючи з класичних рівнянь Зісмана, Кассі, Венцеля і закінчуючи більш сучасними роботами, присвяченими термодинамічним умовам стійкості стану Кассі, дозволяє в загальному вигляді визначити характерну форму кривої змочування при зміні поверхневого натягу пробної рідини. Однак, існуючі розбіжності в інтерпретації теоретичних розрахунків та багато критичних робіт вимагають практичної перевірки цих підходів.

Характерний вигляд кривих змочування для текстурованих поверхонь буде включати ряд критичних точок, які визначають їх форму. Очевидно, що в діапазоні поверхневих натягів 50 - 72 мДж/м² на мікро- та нанотекстурованих поверхнях рідина залишається в стані Кассі, а нижче цих значень відбувається перехід в стан Венцеля. Також враховано постулат Зісмана [245] про те, що критична поверхнева енергія дорівнює поверхневому натягу пробної рідини, яка повністю змочує цю поверхню, тобто $\theta = 0^\circ$. Це припущення є основою для визначення координат точки, в якій крива буде точно перетинати вісь абсцис. Для зручності криві змочування нанотекстурованої поверхні були побудовані в стандартних координатах Зісмана (рис. 72). Наявність такого переходу дає можливість встановити екстремальні стани, які будуть визначати характерну форму цілого сімейства таких кривих. До таких екстремальних точок відносяться: А - точка, що відповідає воді як пробній рідині; В і С - початкова і кінцева точки переходу від стану Кассі до стану Венцеля; D - точка повного змочування водовідштовхувального шару (еквівалентна значенню критичного поверхневого натягу в техніці побудови графіків Зісмана).

Для прогнозування положення точки А - кута змочування текстурованих поверхонь водою в даний час існує цілий ряд розвинених теоретичних підходів, які

були розроблені після класичних робіт Кассі і Венцеля, еволюція яких детально описана в роботі [246]. Однак їх точність і застосовність обмежені труднощами в отриманні точних геометричних параметрів статистичних структур. Втім, як було показано вище, при розгляді геометрично правильних мікроструктур вони зберігають достатню точність.

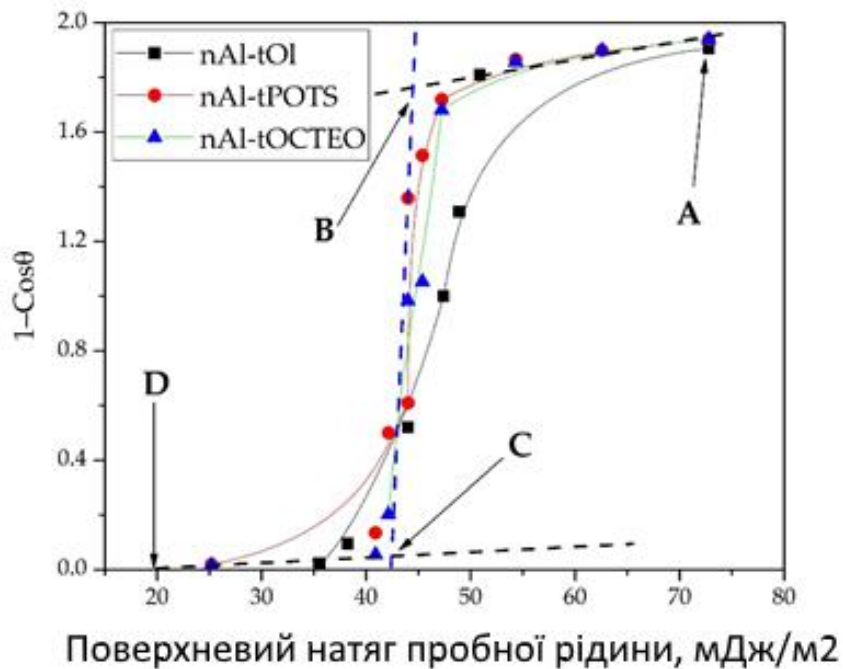


Рисунок 72 – Криві змочування нанотекстурованої поверхні алюмінію в координатах Зісмана, що характеризуються особливими точками: А – змочування водою; В – межа стабільності стану Кассі; С – екстрапольоване повне змочування; D – критичний поверхневий натяг твердого матеріалу поверхні за Зісманом.

Хоча визначення положення точки В мало б суттєве практичне значення з точки зору встановлення стійкості стану Кассі для рідин зі зниженим поверхневим натягом, чіткого алгоритму її визначення досі не сформульовано. Перспективним для його розробки є розгляд умов термодинамічної стійкості станів Венцеля та Кассі, як це було зроблено в роботах [247] та [248] для модельних поверхонь з різними геометричними параметрами структури. Відповідно до диференціального балансу енергії [249] загальний вигляд параметра стійкості можна записати у вигляді (39):

$$\cos\theta_c = \frac{-f_2}{r-f_1}, \quad (39)$$

де θ_c власний критичний кут змочування матеріалу поверхні.

Слід зазначити що в тому випадку якщо $\theta < \theta_c$, переважним є стан Венцеля, а у випадку якщо $\theta > \theta_c$, енергетично вигідним є стан Касі, θ в цьому рівнянні це кут змочування даної тестової рідини на відповідній нетекстурованій поверхні. Значення f_1 , при цьому не еквівалентне виразу $1 - f_2$, як це обгрунтовано в [250] і може навіть бути більшим за 1,0 якщо поверхня змочування достатньо добре розвинена.

Рівняння (39) досить складно практично застосувати до статистичних структур, однак, з певним ступенем похибки, його можна використовувати для отриманої (рис. 62.а) мікроструктури. Розглянемо (табл. 22) стан, в якому досліджувана рідина покриває всю площу поверхні стовпчиків, але простір між ними залишається незмоченим.

Таблиця 22 – Розрахунок θ_c для ідеалізованої мікротекстури.

Відсоток змоченої поверхні вершин виступів	f_2	f_1	r	θ_c розрахункове за рівн. 39	θ_c експериментальне
100	0.52	0.48	1.77	113	93 – 98
26	0.87	0.13	1.39	133	

Таким чином, у випадку розглянутої мікротекстури для стану Касі, згідно з рівнянням (38), власний кут змочування плоскої поверхні повинен бути значно більшим за його експериментально визначені значення. Цей факт можна пояснити

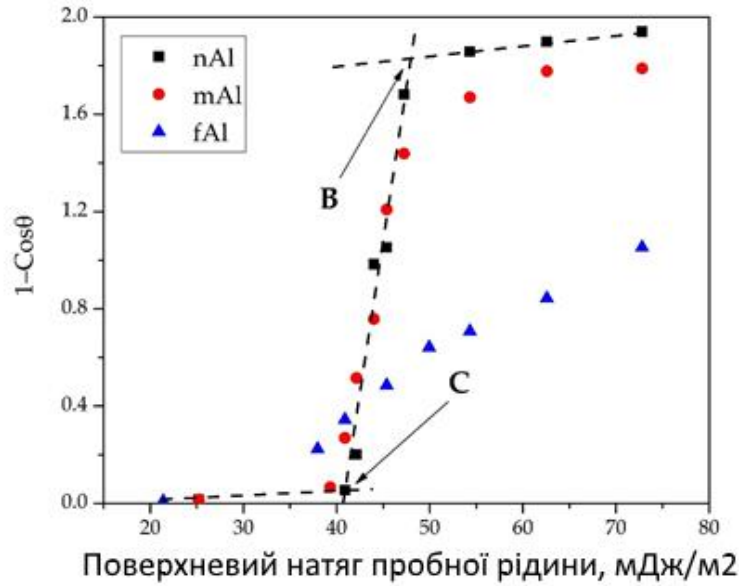
неточністю застосування рівняння (39) до реальних структур, відмінних від моделей. Однак слід враховувати, що мінімальне значення, яке може бути отримане для θ_c , дорівнює 90° . Як видно з експериментальних результатів, представлених на рисунку 70 а,б, кути змочування пробних рідин на відповідних пласких поверхнях значно менші за 90° . При цьому відповідна текстурована поверхня зберігає стабільний стан Кассі, який неможливо передбачити за допомогою критерію θ_c , очевидно, як і у випадку з іншими амфіфобними [251] та омніфобними [252] поверхнями.

Екстраполяція спадаючої частини кривої змочування (В-С) за аналогією з методом Зісмана [253] обумовлює рівність критичної поверхневої енергії та найбільшого поверхневого натягу рідини, яка змочує поверхню повністю, тобто при умові $\theta=0^\circ$. Слід зазначити, що безпосереднє застосування цього методу обмежене, по-перше, наявністю текстури поверхні і, по-друге, наявністю полярної складової використовуваних пробних рідин [254, 255]. Положення точки D для всіх нетекстурованих поверхонь, що більш помітно на Рис. 72, знаходиться на перетині з горизонтальною віссю в точках, близьких до значень критичної поверхневої енергії полімерів, що відповідають модифікаторам: полідиметилсилоксану - 19 - 21 мДж/м² [256] та політетрафторетилену - 20,2 мДж/м² [257].

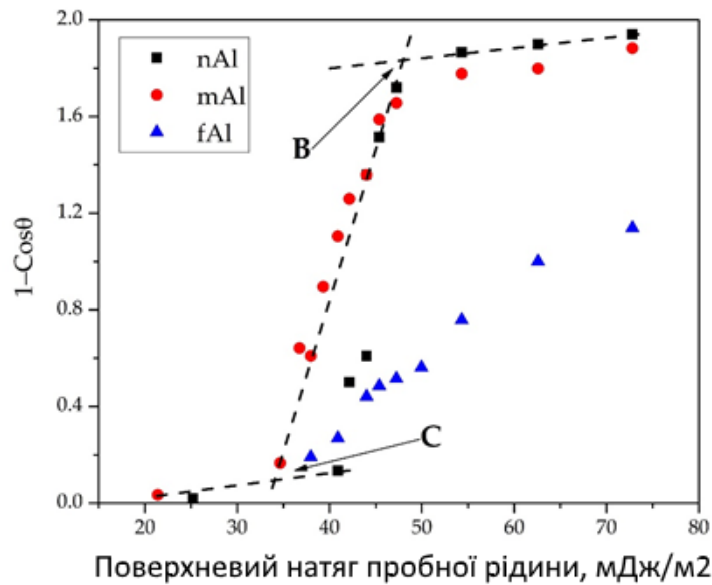
Екстраполяція спадаючої ділянки кривих В - С на Рис. 73 для пласких поверхонь до перетину з горизонтальною віссю дає положення точки С: у випадку ОСТЕО вона становить 39,0 мДж/м² для обох текстур, а у випадку POTS - 39,4 мДж/м² для нанотекстури та 33,2 мДж/м² для мікротекстури. Зменшення кутів змочування у порівнянні з плоскими поверхнями в цій області можна пояснити рівнянням Венцеля [258], яке враховує шорсткість поверхні (40).

$$\cos\theta_{\text{app}} = r \times \cos\theta_0, (40)$$

де $\cos\theta_{\text{app}}$ кут змочування шорсткої поверхні, $\cos\theta_0$ кут змочування відповідної пласкої поверхні, r параметр шорсткості, який являє собою відношення фактичного значення площі поверхні до площі її проекції [259].



(a)



(б)

Рисунок 73 – Криві Зісмана поверхонь після їх обробки а) OSTEО та б) POTS.

За умови повного змочування (41) коли, $\theta_{\text{app}} = 0$, $\cos\theta_{\text{app}} = 1$, тобто

$$r = \frac{1}{\cos\theta_0} \quad (41)$$

Беручи до уваги те що для рідин з поверхневим натягом 39.0 мДж/м^2 ($\cos\theta_{\text{app}} = 1$) спостерігається повне змочування на текстурованих поверхнях, а кут змочування на пласкій поверхні досягає $42 \pm 2^\circ$, використовуючи рівняння 5.4. було розраховано що параметр шорсткості r складає в цьому випадку 1.35 ± 0.042 . Для поверхні модифікованої POTS відповідний кут становить $39 \pm 2^\circ$, тобто параметр шорсткості r дорівнює 1.29 ± 0.036 .

Таким чином, можна зробити висновок, що безпосередні розрахунки за рівнянням Венцеля для досліджуваних систем є досить неточним, отриманий з його допомогою параметр шорсткості в більшості випадків є заниженим, особливо для нанотекстур з очікувано більш розвиненою поверхнею. Цей факт можна пояснити залишком неврахованого ефекту капілярного змочування, швидкість якого для пористих матеріалів і поверхонь описується рівнянням Уошбурна і є досить великою, щоб внести похибку у вимірювання (приклад часової залежності швидкості капілярного змочування можна знайти в роботі [260]).

Встановлено, що на гідрофобізованих мікро- та нанотекстурованих поверхнях алюмінію графік залежності статичного кута змочування від поверхневого натягу пробних рідин має вигляд S-подібної кривої з визначеними точками перегину: А - точка, що відповідає змочуванню водою; В і С - початкова і кінцева точки переходу від стану Кассі до стану Венцеля; D - точка повного змочування (відповідає критичному поверхневому натягу за Зісманом).

Практичний інтерес представляє положення точки В, яка відповідає початку переходу Кассі-Венцеля і, отже, визначає опір поверхні змочуванню рідинами зі зниженим поверхневим натягом. Вона змінюється незначно при переході з мікро до нанорівня організації текстури. Однак положення точки В залежить від типу

модифікатора: для силоксанових гідрофобізаторів вона становить 44 мДж/м^2 , а для олеїнової кислоти - 49 мДж/м^2 .

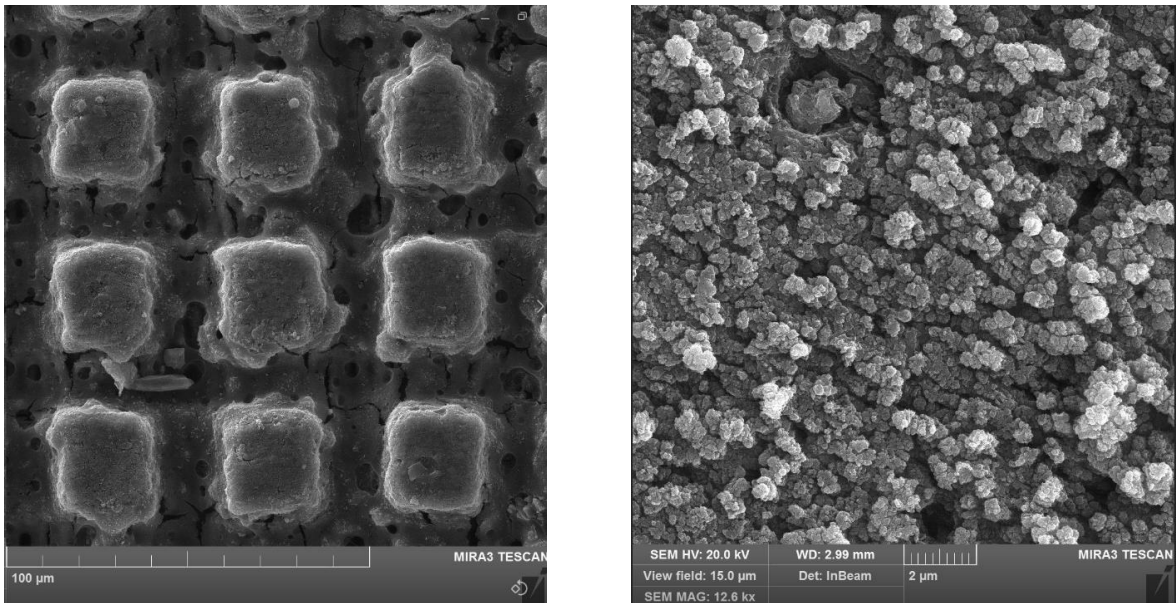
Встановлено, що експериментально отримані значення поверхневого натягу досліджуваної рідини в точці В є заниженими порівняно зі значеннями, передбаченими енергетичним балансом та рівняннями Кассі-Бакстера. Крім того, конфігурація ділянки С - D експериментальної кривої змочування не може бути описана за допомогою рівняння Венцеля.

Однак рівняння Кассі-Бакстера є точним для визначення твердої та газової фракцій поверхні контакту під краплею. У розглянутій мікротекстурі 12% поверхні розділу тверде тіло-рідина, що відповідає проекції площі поверхні вістря структури, забезпечує стабільність стану Кассі при поверхневому натягу пробної рідини вище 44 мДж/м^2 .

5.4.3. Загальний вигляд кривої Оуенса-Вендта для текстурованих гідрофобізованих поверхонь

Наряду зі змінами класичного вигляду прямих в методі Зісмана, що зумовлено переходом змочування зі стану Касі у стан Венцеля і відповідно, складу композитної поверхні контакту краплі тестової рідини з текстурою, змінюються також і класичні прямі в методі Оуенса-Вендта. Ці зміни були проілюстровані в роботі дослідженням змочування мікророзмірної та нанорозмірної текстур на поверхні оксиду алюмінію.

Поверхня мікротекстурованого зразка (рис. 74. а) впорядкована у вигляді патерну колон із квадратним перетином. Період цієї текстури становить 45 мкм , сторона колони - 30 мкм . Наноструктурований зразок (рис. 74. б) являє собою невпорядковану текстуру типу зрощених кристалів із розміром первинного елемента на рівні $150\text{-}200 \text{ нм}$. Отримані зразки потім були оброблені октилтриметилсиланом для зниження поверхневої енергії.



а

б

Рисунок 74 – Структура поверхні зразків: а) мікро – та б) нанотекстура;

Як видно, графіки Оуенса-Вендта для текстурованих поверхонь (рис. 75) не можуть бути апроксимовані прямою, як це зроблено відповідно до класичного підходу, для плоскої поверхні, у якої становить $18,0 \text{ мДж/м}^2$, а - $2,4 \text{ мДж/м}^2$, що корелює з результатами вимірювання [261].

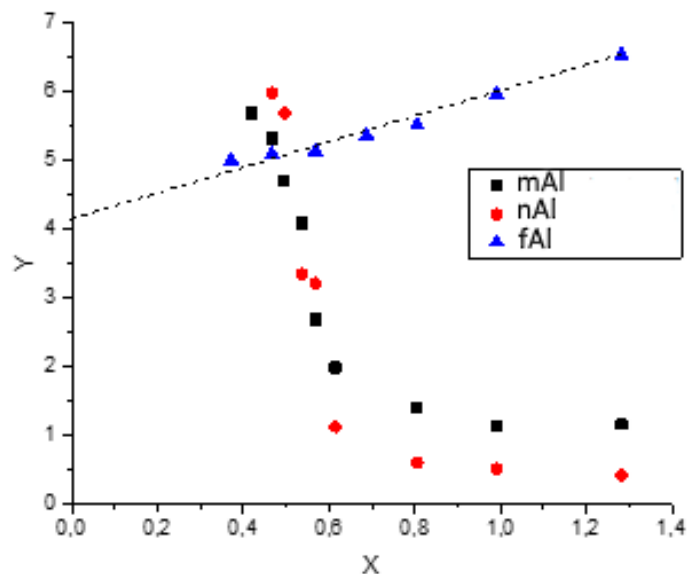


Рисунок 75 – Графіки Оуенса-Вендта для плоскої поверхні оксиду алюмінію (а), для мікро (б) і нанотекстури (в).

Замість цього, криві містять щонайменше два сегменти. Перший (далі у роботі "плато") у діапазоні X вище 0,6, відповідає плато змочування, у якому для наноструктури кут змочування зберігається в межах від 155 до 160 градусів, а мікроструктури - від 140 до 145. Другий - при X нижче 0,6, ймовірно, відповідає переходу станів змочування. Значення Y плато у випадку мікроструктури вищі ніж у наноструктури. Звертає на себе увагу також перетин кривої графіка Оуенса-Вендта з прямою, що відповідає графіку для плоскої поверхні.

З огляду на можливість порівняння якості водовідштовхувальних структур різних рівнів організації, інтерес представляє більш тонка характеристика якості текстур всередині рівня. Далі розглядаються односпрямовані мікротекстури з варіацією періоду і ширини канавок. Поверхня отриманих таким чином зразків характеризується наявністю двох рівнів шорсткості - базові мікророзмірні елементи рельєфу (рис. 76. а) доповнюються субмікронним рівнем (рис. 76. б) на вершинах виступів і в западинах.

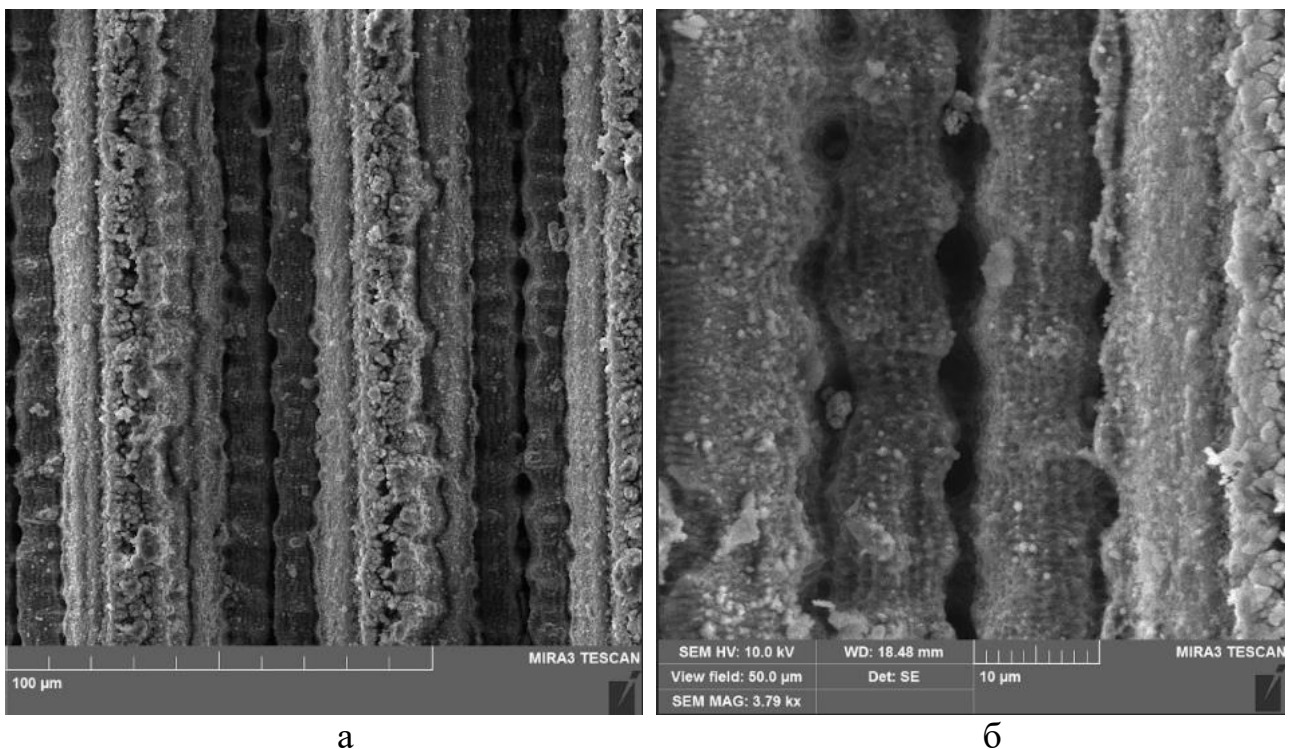


Рисунок 76 – Періодичні текстури зразків: мікронний (а) та субмікронний (б) рівні організації.

Слід зазначити, що наявність другого рівня текстур є звичайним артефактом при використанні фемтосекундного лазера на поверхні металів [262]. При цьому другий рівень текстури утворює кромку на мікроставуках. Характерною особливістю зразка, структура якого наведена на Рис. 76, є доволі невелика ширина виступів (15 μm), що зумовлює злиття утворень по їх краях.

Для порівняння водовідштовхувальної здатності текстур як гідрофобізатор використовували стеаринову кислоту. Її графік Оуенса-Вендта вказує на загальне значення її поверхневої енергії на плоскій поверхні 33,7 мДж/м². При цьому полярна складова - 8,4 мДж/м², а дисперсійна - 25,3 мДж/м². Це частково узгоджується з порядком значень із робіт [263] і [264].

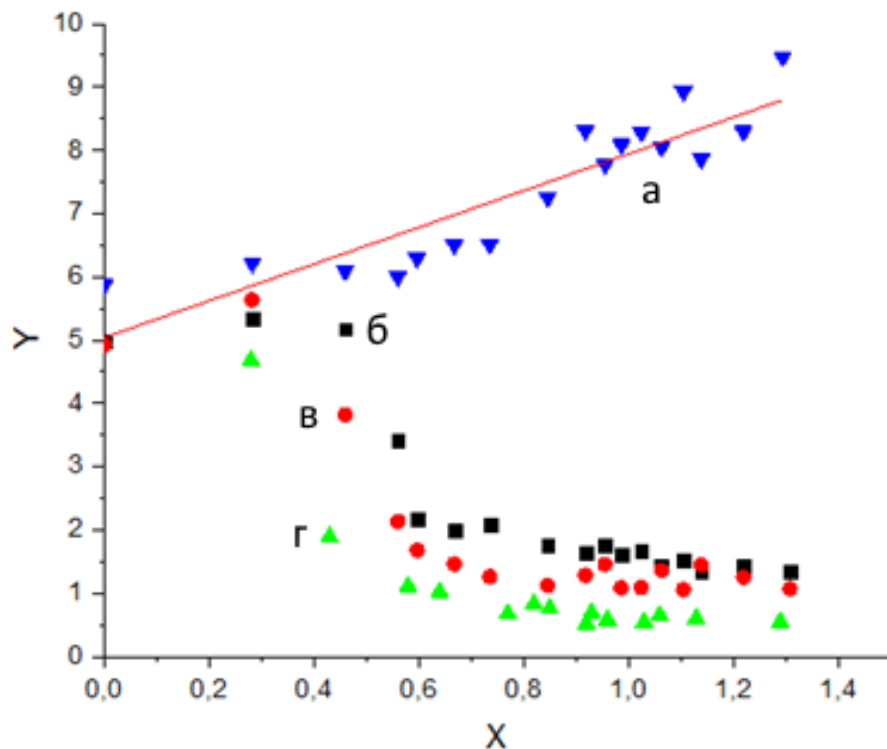


Рисунок 77 – Графіки Оуенса-Вендта для лінійних текстур: а - плоска поверхня алюмінію оброблена стеариноюю кислотою, б – текстура з періодом 57 мкм та шириною западини 20 мкм, в - текстура з періодом 45 мкм та шириною западини 20 мкм і г - текстура з періодом 60 мкм та шириною западини 45 мкм.

Вигляд графіка для текстурованих поверхонь виявляється досить чутливим щодо геометричних особливостей мікротекстури поверхні. Так, при переході від зразків б і в з канавками шириною 20 мкм до зразка е з канавкою шириною 45 мкм спостерігається зниження координат "плато", що відповідає підвищеним значенням кутів змочування. Слід зазначити, що параметр f_2 з рівняння Кассі для зразка г, за умови розгляду його винятково як мікротекстури, становить 0,75, а для в і г 0,44 і 0,35 відповідно.

Оскільки для кожної пробної рідини, особливо під час переходу змочування, фракційний склад композитної поверхні (співвідношення між f_1 і f_2) змінюється, можна сказати, що кожній точці графіка відповідає своя пара полярної і дисперсійної компонент.

Експериментальні криві мають характерне плато, що відповідає стану змочування Кассі композитної поверхні, в якій значну частину займає повітря. Якщо прийняти припущення про те, що в рамках плато кут змочування пробної рідини субстрату залишається постійним за заданої точності вимірювання, а досліджувані поверхні мають зневажливу полярну компоненту, тобто $\sigma_{ts}^p \rightarrow 0$, можна визначити значення σ_{ts}^D (42) цих поверхонь (табл. 23).

$$\frac{\sigma_l(\cos\theta_{app}+1)}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_{ts}^D} \quad (42)$$

де σ_{ts}^D – дисперсійна компонента поверхневої енергії композитної поверхні, $\cos\theta_{app}$ – косинус кута змочування пробною рідиною цієї поверхні; σ_l^D – дисперсійна компонента поверхневого натягу пробної рідини.

Визначені таким чином значення дисперсної компоненти значно нижчі за власну дисперсну компоненту матеріалу σ_S^D . Це може пояснюватися тим, що значна частина контакту краплі з поверхнею припадає на повітря, поверхневий натяг якого приймається рівним нулю. Співвідношення σ_{ts}^D/σ_S^D таким чином може використовуватися як міра ступеня

зниження міжфазного контакту і за своєю суттю пов'язана зі співвідношенням параметрів рівняння Кассі $f_2/(f_2+f_1)$.

Таблиця 23 – Поверхнева енергія текстурованих зразків

Період (мкм)/ западни (мкм)/обробка	σ_{ts}^D	σ_S^D	σ_{ts}^D/σ_S^D , %	Критичне σ_l^p
57/20/стеаринова кислота	1,82	25,3	7,19	9,3
45/20/ стеаринова кислота	1,16	25,3	4,58	9,3
60/45/ стеаринова кислота	0,24	25,3	0,94	9,3
60/45/сквалан	5,61	24,4	22,9	11,0
60/45/POTS	0,11	21,0	0,52	8,0

Загалом, можна зробити висновок, що параметр σ_{ts}^D/σ_S^D , який розглядається, більшою мірою залежить від геометричних особливостей поверхні, ніж від її полярності. Цей параметр, як випливає з рівняння (4), є похідним від значення кута змочування водою і значення дисперсної компоненти поверхневої енергії шару модифікатора.

Другим інформативним параметром графіка є координата початку переходу змочування. У роботі її охарактеризовано значенням полярної компоненти поверхневого натягу пробної рідини σ_l^p , в якій закінчується плато. Координати цієї точки значно чутливіші до типу гідрофобізатора: найстабільнішими з цієї точки зору виявляються поверхні, оброблені POTS. Несподівано хорошу стійкість нарівні з силановими модифікаторами, проявляє стеаринова кислота. Поверхня оброблена скваланом має знижену стійкість до змочування неполярними рідинами.

Тобто, метод Оуенса-Вендта можна використати для оцінки відштовхування рідин текстурованими поверхнями головним чином застосовуючи два значущі параметри. Перший із них σ_{ts}^D/σ_S^D пов'язаний із фракцією площі контакту рідина-тверда поверхня у стані Кассі. Ефективність структури, що відштовхує рідину, зростає зі зменшенням цього параметра. Другий показник - мінімальне значення полярної компоненти поверхневого натягу пробної рідини σ_l^p , за якого починається перехід зі стану Кассі в стан Венцеля. Цей параметр найбільш чутливий до типу модифікатора структури і зменшується при збільшенні його ефективності.

Встановлено, що з періодичних мікротекstur, розглянутих в розділі, найефективнішою є текстура з періодом 60 μm і шириною канавки 45 μm . При цьому факт того що верхня площадка виступу також виявляється текстурованою за рахунок формування артефактної кромки, значно підвищує водовідштовхування. З модифікаторів найефективнішим виявляється фторований POTS, проте показано, що стеаринова кислота, як і інші карбонові кислоти, лише трохи поступаючись водовідштовхувальною здатністю, є доволі перспективною з погляду вартості та екологічності.

Висновки до розділу 5

Показано що на поверхні алюмінію шляхом текстуровання методом абляції фемтосекундним лазером можуть бути одержані мікро-, фрактальні та ієрархічні наноструктури з високою повторюваністю. Ці текстури після хімічної гідрофобізації виявляють водовідштовхуючу здатність на рівні адитивних покриттів, розглянутих в Розділі 4, а саме – значення кутів змочування водою 160° і вище, кутів скочування та гістерезису змочування – нижче 3°.

На основі аналізу властивостей змочування текстурованих поверхонь оброблених рядом гідрофобізаторів встановлено що найбільш ефективними речовинами по відношенню до текстур на поверхні алюмінію є алкоксисилани та

їх фторовані форми :кути змочування мікроструктури перевищують 150° , а фрактальної наноструктури – 160° . Стан Касі в разі використання таких гідрофобізаторів залишається стабільним вище 44 мДж/м^2 . Розглянуті карболанцюгові гідрофобізатори (олеїнова кислота, поліетиленовий віск) забезпечують значення кутів змочування водою на рівні $140\text{-}150^\circ$, а втрата стабільності відбувається при поверхневому натягу пробної рідини нижче 50 мДж/м^2 .

Розглянуто явище самогідрофобізації, яке полягає в самодовільному підвищенні кута змочування алюмінієвих поверхонь після текстурування, термічної обробки та тривалої витримки в атмосфері. Водовідштовхуюча здатність одержаних зразків складає $130\text{-}159^\circ$, а стан Касі зберігається при поверхневому натягу пробних рідин вище 54 мДж/м^2 .

Показано що стійкість одержаних текстурованих поверхонь може бути охарактеризована в рамках підходу Зісмана. При цьому, вид класичного графіку Зісмана змінюється з прямої екстраполюючої лінії на S-подібну криву з характерними точками перегину, зокрема тими, які відповідають за перехід зі стану Касі у стан Венцеля.

Показано, що класичний підхід Оуенса-Вендта в рамках двокомпонентної теорії поверхневої енергії має бути суттєво модифікований для опису композиційних гетерогенних поверхонь, зокрема введено характерні параметри кривих відповідних залежностей σ_{ts}^D/σ_S^D - який описує здебільшого геометричну досконалість текстури (пов'язаний з долею поверхні краплі у стані Касі, яка контактує з повітрям) та σ_l^p , який можна вважати мірою стійкості до змочування поверхні неполярними рідинами.

Показано що класичне рівняння Касі виявляється придатним для опису як долі фаз під час гетерогенного контакту для добре упорядкованих мікроструктур, так і прогнозування кутів змочування текстурованих поверхонь. Однак, існуючий теоретичний підхід для визначення стабільності стану Касі має знижену точність,

що обумовлено складністю характеристики фрактальних наноструктур для використання їх геометричних параметрів при теоретичному моделюванні.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях (Додаток А): [9, 10, 12, 22, 23, 28, 40]

РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ВОДОВІДШТОВХУВАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХОНЬ

Впровадження у практичне застосування водовідштовхуючих текстурованих поверхонь в якості здатних до самоочищення, брудовідштовхування, зниження коефіцієнту тертя при транспортуванні рідин, антиобledenіння тощо [265], потребує врахування характеру зміни їх властивостей в часі під дією факторів зовнішнього середовища, ідентифікації вразливостей та шляхів їх усунення.

Стабільність водовідштовхуючих властивостей текстурованих покриттів в атмосферних умовах є комплексним питанням, що включає в себе стійкість матеріалу до дії широкого спектру агресивних факторів. Відповідно до класифікації агресивних середовищ (наприклад, наведеної в ISO 9223), до таких факторів відносяться вологість, вплив сольового туману (для приморських районів), газів робочого середовища тощо.

Архітектурні ж покриття, які можуть бути продуктом технології водовідштовхуючих текстурованих поверхонь адитивного типу, що експлуатуються в атмосфері міст піддаються порівняно м'якій дії середовища. Її складові включають як ультрафіолетове опромінення, характерне для всіх застосувань матеріалів на відкритому повітрі, дію вологи в статичному режимі і в потоці та дію абразивних частинок у вигляді пилу.

Метою даного розділу є встановлення взаємозв'язку між структурними особливостями, хімічним та компонентним складом адитивних та екстрактивних текстурованих водовідштовхуючих поверхонь та стійкістю їх властивостей в умовах оточуючого атмосферного середовища.

В рамках вирішення цієї комплексної проблеми розглянуто процеси втрати стабільності стану Касі в умовах абразивного зносу потоком частинок, під дією тривалого контакту з водою, під час опромінення ультрафіолетом сонячного спектру, а також під дією комбінації цих факторів.

6.1. Стійкість адитивних текстур до абразивного руйнування

Проблема низької механічної зносостійкості може бути вирішена шляхом поєднання мікророзмірного та нанорозмірного рівнів водовідштовхуючої структури. Відомо [266], що мікрочастинки мають підвищену у порівнянні з наночастинками стійкість до абразивного винесення, тобто забезпечують захист цього рівня який надає водовідштовхувальні властивості за рахунок стану Кассі. Іншим перспективним шляхом підвищення зносостійкості є використання об'ємних гідрофобних поверхонь, які зберігають високогідрофобні властивості після руйнування верхнього шару і розкриття нижніх [267].

Відомі приклади вирішення проблеми втрати механічної міцності для волокнистих матеріалів. Наприклад, використання еластичного полідиметилсилоксанового каучуку модифікованого гідрофобними наночастинками кремнезему і фторованого алкілсиланом [268]. Крім того, в роботі [269] показано, як зносостійкість шарів покриття на волокнах була значно підвищена шляхом включення поліаніліну та фторованого алкілсилану в бавовняну тканину. Втім, водовідштовхуючі покриття для плоских поверхонь з абразивною стійкістю все ще залишаються недостатньо дослідженими, хоча запропоновано ряд специфічних методів для їх одержання: використання методу швидкого випаровування для одержання епоксидних покриттів [270], введення до складу композицій модифікованих наночастинок гідрофобного кремнезему [271] та мезопористого SiO_2 в формі сілікагелю [272].

Для ілюстрації ефективності таких покриттів зазвичай використовуються такі показники як адгезійна міцність за методом гартових або паралельних надрізів, результати тесту Табера, що полягає в тангенціальному стиранні поверхні матеріалу абразивом і навіть у вимірюваннях твердості. Однак, всі ці методи мають загальний недолік – невідповідність умов тестування процесам, які мають місце в

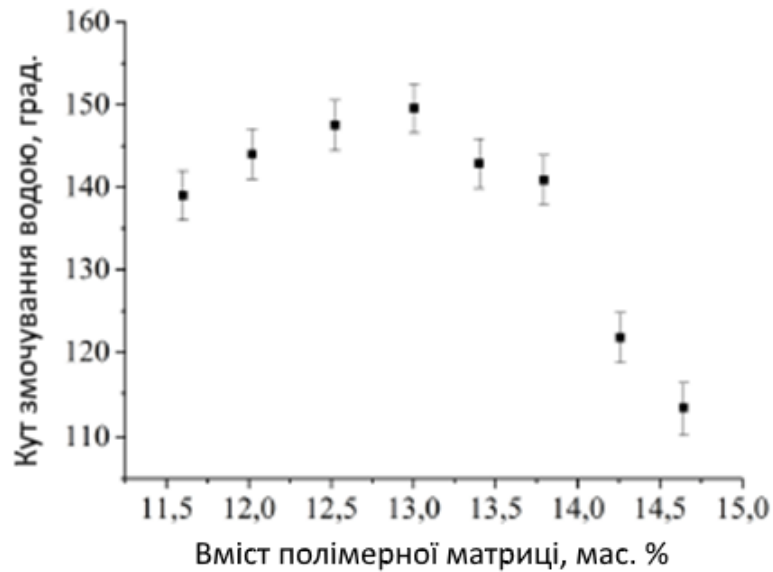
атмосферному зносі покриттів під дією абразивних частинок, що виносяться вітром.

Вирішенням цієї проблеми є використання методу стирання покриттів динамічним потоком абразивних частинок. Наприклад, як показано в роботі [273] для тесту композицій на основі акрилового полімеру, наповнених наночастинками карбонату кальцію в якості абразиву використовувався кварцовий пісок з середнім розміром частинок 200 мкм. Його струмінь спрямовувався на поверхню покриття і через певні інтервали часу визначався статичний кут змочування водовідштовхуючої поверхні. В роботі було показано що композит залишався гідрофобним впродовж стирання його шару, але швидкість виносу шару є достатньо високою у порівнянні з, наприклад, полімерними покриттями.

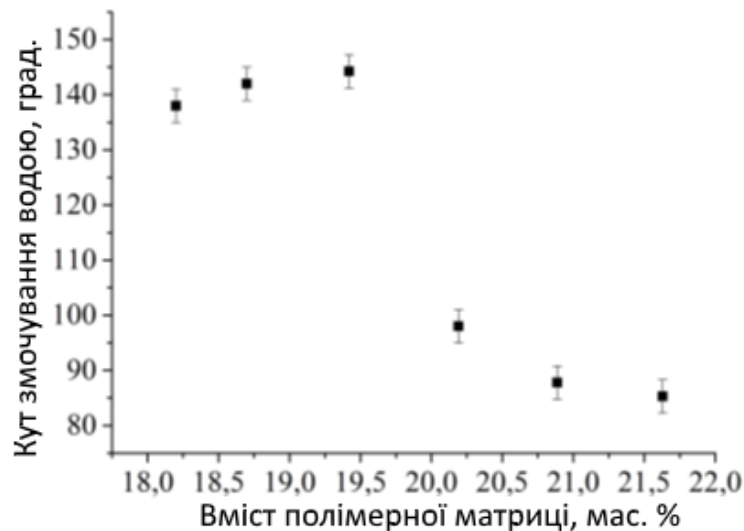
Також показано [274] на прикладі композицій з використанням гідрофобізованої газової сажі, яка являє собою нанорозмірні частинки вуглецю що в ході стирання потоком частинок шар покриття залишає супергідрофобність, однак шар покриття втрачає цілісність за рахунок формування тріщин. Тобто, використання лише нанорозмірної фракції формуючих текстуру елементів не забезпечує стійкості його до стирання. В даному підрозділі досліджується вплив введення мікророзмірних елементів текстури адитивних водовідштовхуючих покриттів на їх зносостійкість під дією потоку абразивних частинок.

Для створення ряду адитивних текстур було використано системи на основі стирол-акрилового плівкоутворювача Neocryl B-880 та дисперсних частинок: нанорозмірного Aerosil R972 з первинними частинками 18 нм і питомою поверхнею 115 м²/г та двох представників мікророзмірної фракції: Omyacarb-2 з середнім розміром частинок 2,4 мкм та питомою поверхнею 1,05 м²/г та Omyacarb-100 з d_{50%}=26,5 мкм та питомою поверхнею 0,1 м²/г. Різниця в розвиненості поверхні дисперсних матеріалів визначала відмінності в критичному ваговому співвідношенні їх до матриці, яке забезпечує одержання структури достатньої для реалізації стану Касі. Зокрема, для нанорозмірного кремнезему вона становила 48 мас. % та 94 і 96 мас. % для дрібного та крупного карбонатів кальцію відповідно.

Абразивну стійкість було визначено на композиціях, які включали всі три види наповнювача: нанорозмірний та дрібний і крупний мікророзмірний (рис. 78).



а



б

Рисунок 78 – Залежність кута змочування адитивних покриттів в залежності від вмісту плівкоутворювача: а - наповнені Aerosil R972, Omyacarb-2 та Omyacarb-100 при ваговому співвідношенні 5,3: 31,6:63,2 відповідно; б – заповнений тією ж системою, але у ваговому співвідношенні 15:26:59

Критичне вагове співвідношення такого трьохфракційного наповнювача і матриці, в основному, визначалося вмістом частинок кремнезему та близьке до

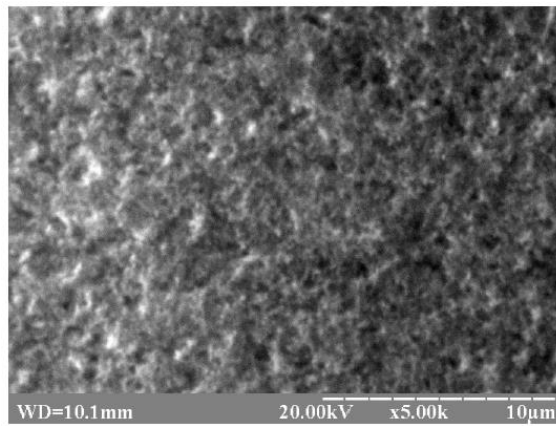
адитивної потреби, яка може бути розрахована на основі індивідуальних критичних концентрацій.

Для визначення впливу фракційного складу наповнювачів на зносостійкість покриттів було виготовлено ряд композицій, склад яких визначався методом сімплекс-граткового планування з урахуванням обмежень по композитах зі зниженою ефективністю (табл. 24). Композиції варіювали за параметрами вмісту нано- та мікророзмірних наповнювачів на двох та трьох рівнях відповідно.

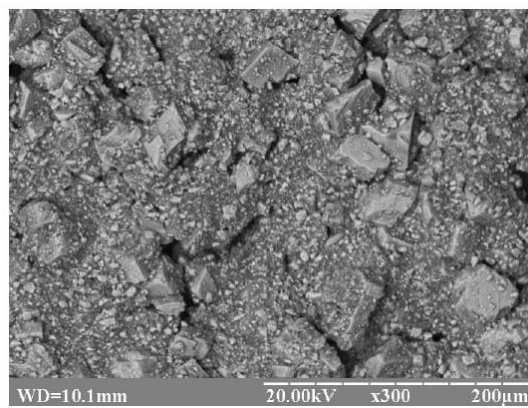
Таблиця 24 – Фракційний склад адитивних композицій

Номер композиції	Вміст наповнювачів, мас. ч			Вміст полімерної матриці, мас. ч
	R 972	Омуасарб-2	Омуасарб-100	
K1	4,6	27,6	55,3	12,5
K2	13,8	23,9	54,3	21,8
K3	13,8	13,8	64,5	21,8
K4	13,8	64,5	13,8	21,8
K5	13,8	0	78,3	19,7
K6	13,8	78,3	0	19,7

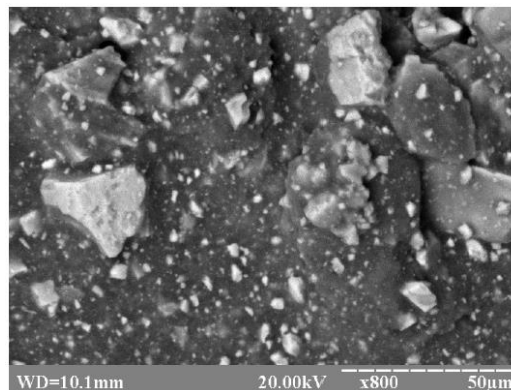
Структура поверхні покриттів, які були отримані відрізнялась розмірами та конфігурацією нерівностей (рис. 79). Наприклад, покриття, що містило лише одну фракцію (Aerosil R972, Рис. 79, а) характеризувалося досить рівномірним рельєфом, утвореним за рахунок агрегування в супер-частинки розміром 0,3- 0,4 мкм; трифракційний склад K1 (рис. 79, б) мав три типи нерівностей. Оскільки мікронаповнювачі практично не утворюють агрегатів, висота нерівностей є практично еквівалентною розмірам їх частинок.



а



б



в

Рисунок 79 – Поверхневі текстури адитивних покриттів: а - двокомпонентна система Neocryl 880 В та Aerosil R972, 52:48 % мас. б - відповідно; склад К1; в - склад К2

Слід зазначити, що при одночасному використанні мікро- та нанофракції за рахунок знаходження частинок останньої на поверхні більш крупних (рис. 79, в), утворюються додаткові елементи рельєфу.

Як видно з Рис. 80, характер зміни кута скочування для покриттів є подібним для всіх композицій. Початок кривої (перша ділянка) характеризувався різким збільшенням цього показника, після чого наявне плато (друга ділянка) і наступне стрімке зростання показника на третій ділянці. Такий характер кривої може бути пояснений винесенням нанорозмірної фракції з поверхневого шару текстури, що відповідає першій її ділянці. Плато відповідає відносно стійкому стану, в якому абразивні частинки взаємодіють з більш абразивно стійким мікросхаром, а перехід до третьої ділянки свідчить про втрату його міцності. Враховуючи це, надалі чисельно стійкість до стирання приймається рівною координаті переходу другої ділянки кривої у третю.

Встановлено, що збільшення вмісту нанорозмірного наповнювача з 4,6 до 13,8 % за масою призвело до збільшення стійкості покриття до стирання майже в шість разів (з 60 до 240 грамів). При збільшенні вмісту Omyacarb-2 до 64 % за масою, стабільність знижувалася до 125 г і до 170 г при збільшенні вмісту крупного наповнювача до 64 % за масою. Повне виключення як дрібної так і крупної фракцій з рецептури більш сильно впливає на зносостійкість.

В той же час стійкість до стирання знизилася до 160 і 75 град, відповідно. В цілому, отриманий результат свідчить про те, що існує певне оптимальне співвідношення вмісту крупної та дрібної фракцій, яке близьке до 2:1 відповідно. В той же час, система є більш чутливою до зміни вмісту крупної мікророзмірної фракції, що свідчить про її визначальну роль у формуванні механічно стійкого рельєфу.

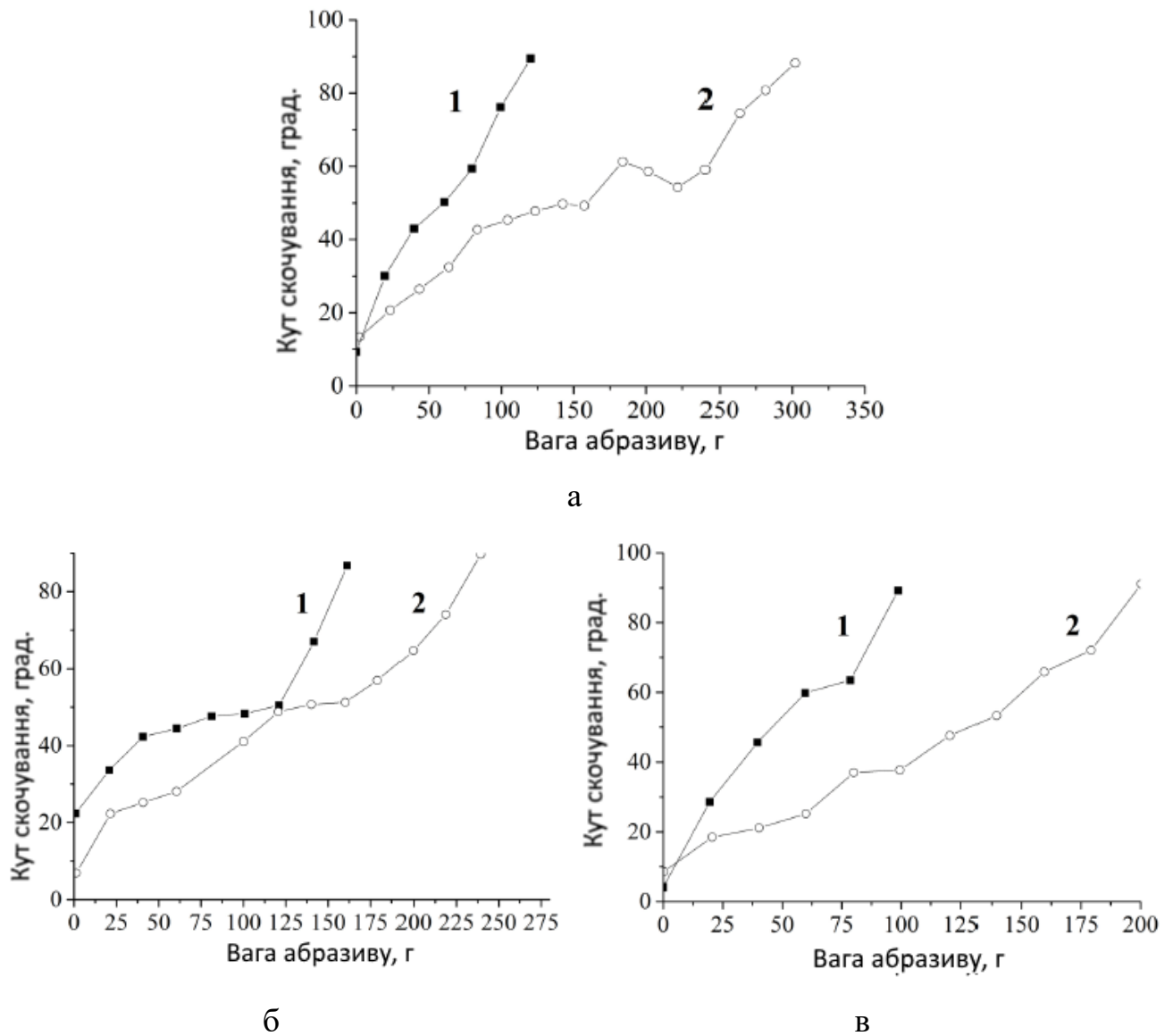
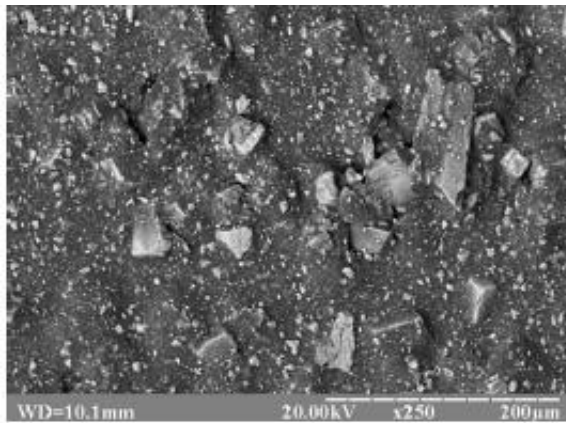


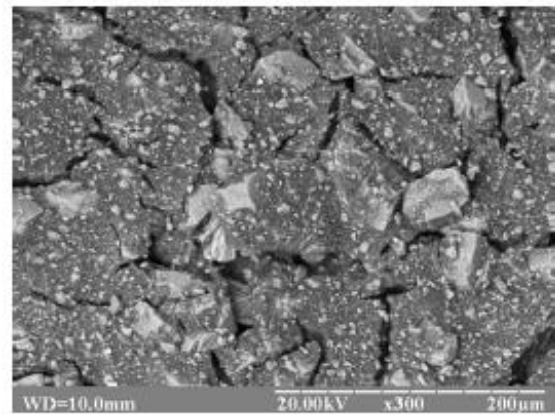
Рисунок 80 – Стирання плівкових композитів:

а – (1 – К1; 2 – К2); б – (1 – К4; 2 – К3); в – (1 – К6; 2 – К5)

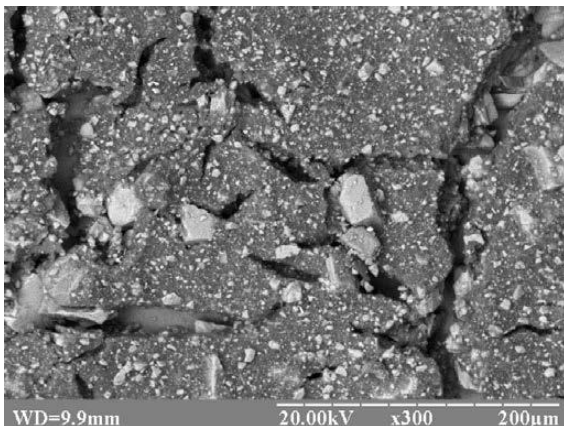
Кінетику руйнування композицій в умовах зношування досліджено на прикладі композиції К2 (рис. 81). Вихідна композиція (рис. 81, а) мала рівномірний рельєф. На початку зношування (абразив в кількості 150 г) на його поверхні з'явилися тріщини шириною 2-8 мкм (рис. 81, б). Збільшення кількості абразиву (до кількості абразиву (до 300 і 400 г) призводило до зростання цих тріщин (рис. 81, в, г) до ширини 16-25 мкм. Далі відбувалася пошарова деламінація ділянок покриттів, оточених тріщинами.



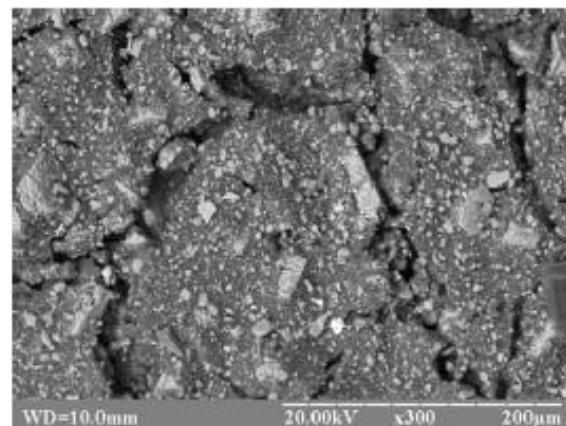
а



б



в



г

Рисунок 81 – Кінетика зношування покриттів: а) початковий склад К2; б) К2 після потоку абразивних частинок 150 г; в) К2 після потоку абразивних частинок масою 300 г; г) - поверхня К2 після потоку абразивних частинок масою 400 г

При визначенні зносостійкості ієрархічних супергідрофобних композицій встановлено, що використання комбінації фракцій дозволяє збільшити в 1,7-2,0 рази (рис. 80) термін служби таких покриттів в абразивних умовах. Варіювання фракційного складу від оптимального співвідношення (для обраних фракцій мікронаповнювачів Отуасarb-2 та Отуасarb-100 воно становило 1:2 за масою відповідно) призвела до стрімкого збільшення показника кута скочування у всіх випадках. Можна припустити, що цей ефект був обумовлений утворенням щільної упаковки частинок наповнювача на поверхні покриття, що досягалося за рахунок використання біфракційних систем [275]. За цих умов фракція дрібнодисперсних

частинок займає вільний об'єм упаковки фракції крупнодисперсних частинок тим самим забезпечуючи більш щільне розташування нерівностей на поверхні (рис. 81, б). Співвідношення середніх розмірів частинок мікрофракцій склало 10:1, що дещо перевищує оптимальне теоретичне співвідношення. Можна стверджувати, що груба фракція відіграє вирішальну роль у формуванні стійкої водовідштовхуючої здатності досліджуваних систем. У випадку, коли вона була замінена на дрібнішу мікрофракцію, абразивна стійкість покриттів різко знижувалась (до 3 разів при повній заміні і до 1,7 разів при заміні на 50 %). Крупна фракція служить своєрідним екраном для поверхні від абразивних частинок.

Очевидно, що характер руйнування композиції зумовлений трьома недоліками досліджуваних систем. Першим з них є недостатня здатність полімерної матриці до релаксації внутрішніх напружень, що проявляється в утворенні тріщин в процесі абразивного зношування. Рішенням цього недоліку в майбутньому могло б бути використання більш еластичного та одночасно більш жорсткого плівкоутворювача ніж стиролакритат, який використовується.

Другий недолік полягає у відсутності механізму для надійного закріплення нанорозмірних частинок на гладких поверхнях грубої мікророзмірної фракції. Можливим рішенням цієї проблеми було б або використання мікронаповнювачів з поверхневою наноструктурою або використання поверхонь з текстурами екстрактивного типу.

Третій недолік полягає в тому, що крупна фракція, як було показано в Розділі 4, суттєво знижує вихідні показники водовідштовхування за рахунок відсутності дії безпосереднього контакту нетекстурованої поверхні з рідиною під час змочування. Його усунення може бути здійснено за рахунок використання частинок волокнистої або лускунчастої форми, які будуть орієнтовані в напрямі нормального до субстрату або розташовуватимуться в стохастичній орієнтації. Подібні системи на основі частинок фільтр-перліту розглянуті в наступному підрозділі.

.6.2. Експлуатаційна стійкість покриттів на основі перлітового відсіву

Як було показано в Розділах 3 та 4, такі матеріали як фільтр-перліт та перлітовий відсів можуть бути використані як елементи мікроструктури водовідштовхуючих покриттів за умови гідрофобної обробки їх поверхні. За рахунок неправильної пласкої форми їх частинок досягається низька щільність їх упаковки, як наслідок - висока пористість та знижена доля поверхневого контакту субстрату з рідиною при змочуванні.

При створенні систем покриттів на основі цього дисперсного матеріалу в якості плівкоутворювача використовували стирол-акриловий полімер. Масовий вміст гідрофобізованого меленого перліту в матриці становив 85 %. На рис. 82. наведено графік Зісмана для цього покриття. Критична поверхнева енергія цієї текстури становить 27 мДж/м^2 , що перевищує очікувані значення для повністю гідрофобізованого шару - близько 21 мДж/м^2 для чистого поліметилсилоксану [276]. Це можна було б пояснити тим, що частинки перліту покриті плівкоутворювачем в зоні контакту з краплею води, однак відомо, що поверхнева енергія поліакрилатів знаходиться в межах $37\text{-}41 \text{ мДж/м}^2$ [277], а полістиролу - $34\text{-}38 \text{ мДж/м}^2$ [278]. Ймовірним поясненням дійсного значення критичної поверхневої енергії покриттів може бути те, що гідрофобізовані частинки змочуються матричним полімером лише в нижній частині шару покриття, а верхня, яка контактує з рідиною в стані Кассі, вкрита лише шаром гідрофобізатора і, відповідно, має знижену енергію.

В ході визначення кутів змочування поверхні методом сидячої краплі має місце контакт краплі як з гідрофобізованими частинками, так і з шаром плівкоутворювача, що призводить до отримання певного середнього показника.

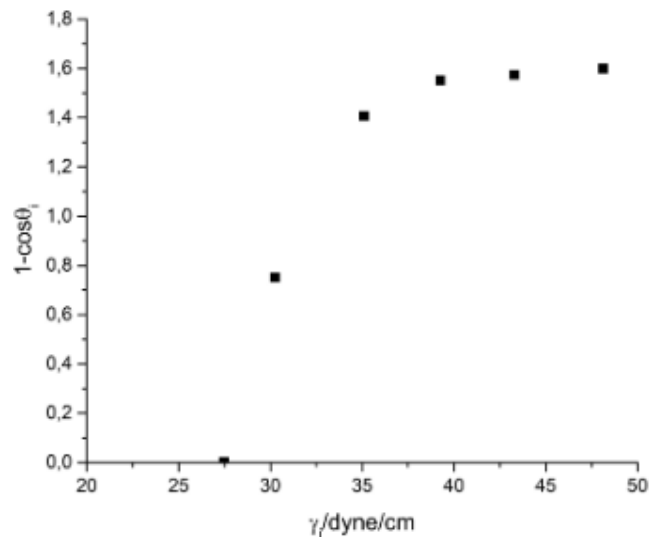


Рисунок 82 –Крива Зісмана для покриття на основі частинок перліту.

Структура поверхні таких покриттів досить неоднорідна (рис. 83): поряд з частинками, орієнтованими майже нормально до поверхні підкладки, присутні також частинки, головна площина яких паралельна їй. Однак умови для плоского контакту краплі рідини з поверхнею фрагментів також відсутні через їх нерівномірність.

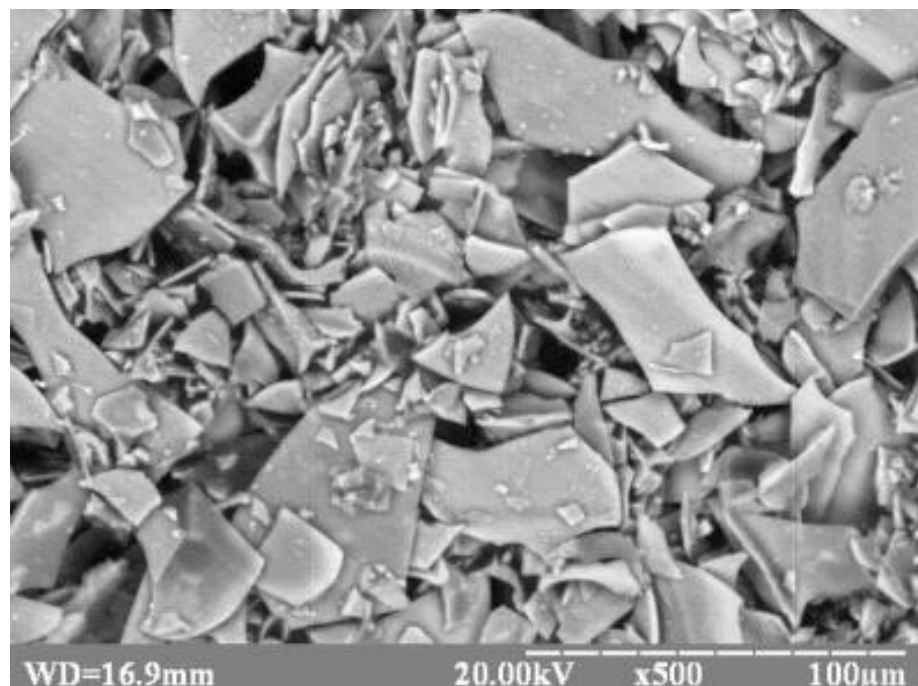


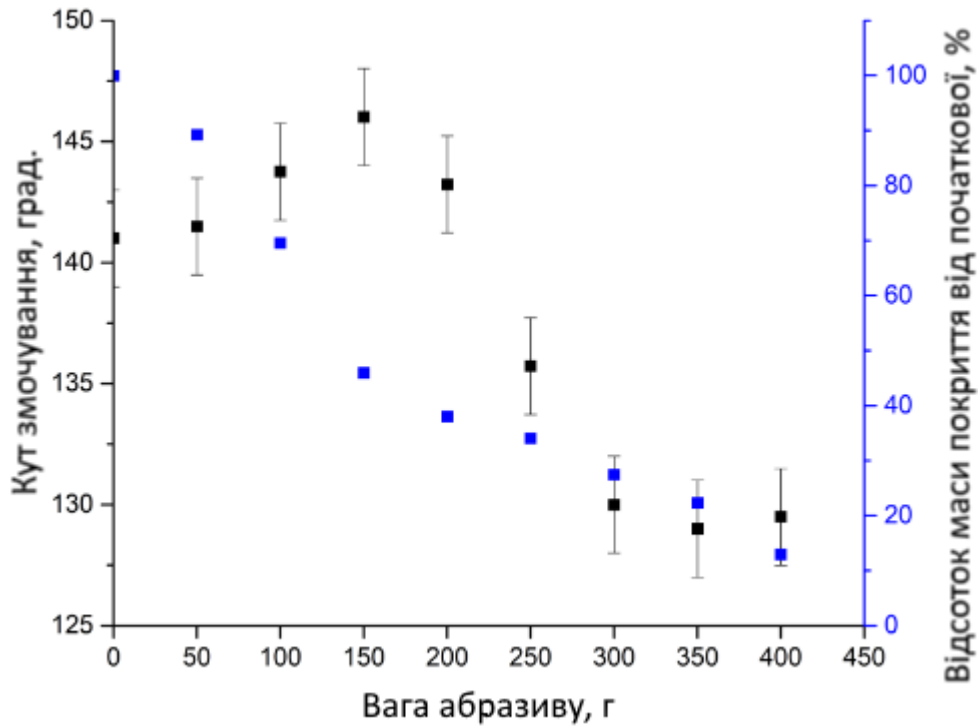
Рисунок 83 – Структура поверхні покриття на основі перлітового відсіву (75 мас. %) та акрилового полімеру (25 мас. %)

Звертає на себе увагу те, що поверхня великих частинок всяна дрібнішими уламками, які утворюють досить стійкий контакт, що, як можна припустити, забезпечується наявністю адгезійного шару полімеру.

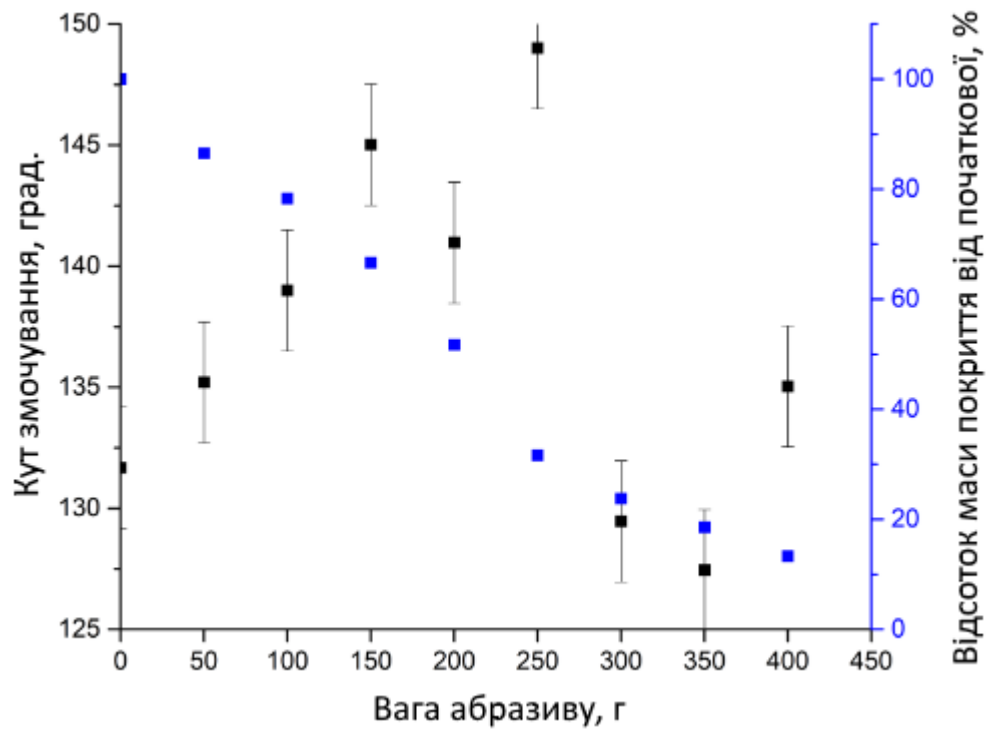
Під час випробування цих систем на стійкість до абразивного зношування, як показано на Рис. 84, значення кута змочування покриттів водою збільшується до певної межі (175 г абразиву для системи, що містить 15 мас. % полімеру (рис. 84. а) та 275 г у випадку вмісту 35 мас. % полімеру (рис. 84. б), після чого починає зменшуватись до початкових значень і нижче. Збільшення кутів змочування до точки екстремуму можна пояснити як забрудненням поверхні мікротекстурованого покриття фрагментами або цілими частинками перліту, так і видаленням частини акрилового плівкоутворювача. Зменшення цього показника після точки екстремуму, в свою чергу, можна пояснити поступовим видаленням мікрочастинок перліту, що формують структуру покриття, це припущення частково підтверджується кореляцією кривих кута змочування і втрати маси покриття.

Довготривала стійкість до дії рідкої води, по суті, включає в себе також стійкість стану Кассі, що забезпечується мікроструктурою поверхні, до дії насиченої водяної пари. Як відомо, це одна з серйозних експлуатаційних проблем супергідрофобних покриттів, яка порушує їх довготривалу стабільність.

При цьому, іноді випускається з уваги той факт що матеріал, з якого складена текстура може також з часом взаємодіяти з рідкою водою. Цей фактор майже нівелюється для керамічних матеріалів, інертних оксидів (включаючи непористий оксид алюмінію, кремнію) та власне самі метали, вкриті захисним непроникним для води шаром оксидів та гідроксидів. Але він є важливим до різноманітних полімерних матриць, що особливо відчутно для таких, які містять в своєму хімічному складі полярні етерні, естерні, альдегідні або кетоніві групи, невикористані під час поліконденсації ОН та оксиранові групи, амідні, уретанові групи, тощо.



а



б

Рисунок 84 – Стійкість покриттів до механічного стирання залежно від вмісту перлітового наповнювача: а - 85 мас. ч.; б - 65 мас. ч.

Враховуючи їх високу спорідненість до молекул води, здатність утворювати водневі зв'язки, а також порівняно високий вільний об'єм полімерів у порівнянні з неорганічними матеріалами, їх здатність поглинати рідку воду суттєво підвищується. Цей процес супроводжується як власне гідрофілізацією самого полімеру, так і збільшенням його в об'ємі, набуханням. Відповідна одночасна зміна полярності та геометрії поверхні суттєво впливає на здатність її відштовхувати рідку воду.

Покриття з вмістом 25 мас. % при дії рідкої води зменшують кут змочування з 138 до 125 градусів після 10 годин експонування (рис. 85). Слід також зазначити, що цей стабілізований кут є вищим за очікуваний кут в стані Венцеля, що свідчить про те, що стан Кассі частково зберігається для деяких фрагментів поверхні. Це є очікуваним наслідком наявності такої неоднорідної структури поверхні з точки зору можливих станів змочування. Отримані залежності, особливо щодо стирання, дозволяють припустити наявність більш ефективної структури покриття з точки зору водовідштовхування, а також перспективної конфігурації міжчастинкових пустот, яка забезпечує збереження стану Кассі при тривалому впливі води.

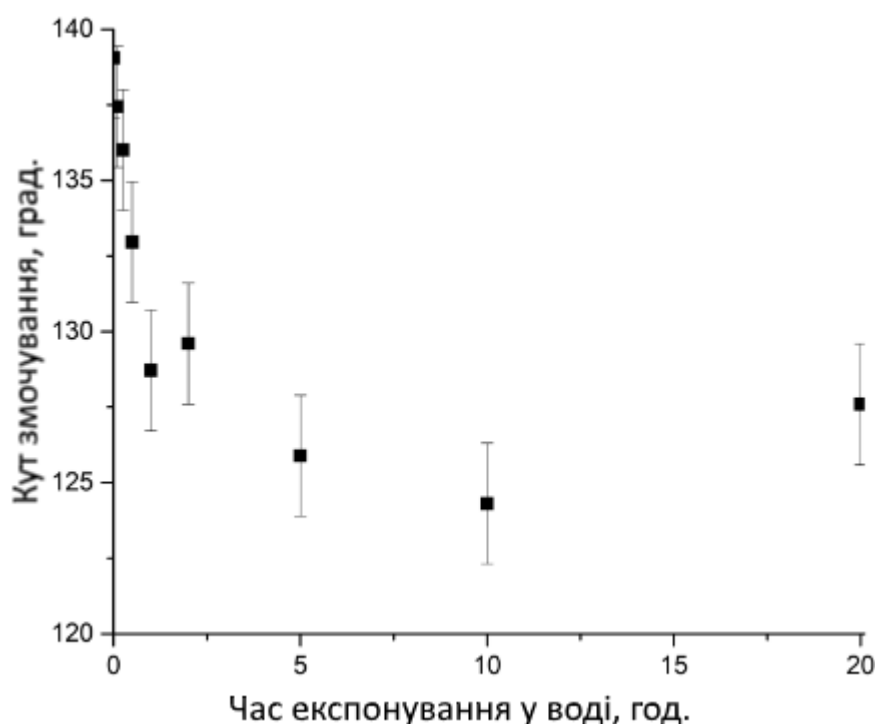


Рисунок 85 –Зміна змочуваності покриттів під дією статичної води

Додатковим ресурсом поліпшення покриттів є вибір зв'язуючого, поверхнева енергія якого спочатку нижче, ніж у використовуваних полімерів. Контакт з поверхнею частинок в цьому випадку може бути забезпечений за рахунок використання обмежених кількостей змочувачів.

Показано, що покриття на основі подрібненого перліту зберігають свої водовідштовхувальні властивості в процесі абразивного зношування, а на початковій стадії руйнування - навіть підвищують внаслідок мінімізації вмісту полімерного зв'язуючого. Максимальне значення кута змочування, отримане при деструкції, становить 152° (при початковому 136°), а стійкість покриття до стирання зростає зі збільшенням кількості зв'язуючого.

Показано, що геометрія поверхні таких покриттів є досить неоднорідною, проте більша частина дрібної фракції лускунчастих частинок орієнтована в напрямку, нормальному до підкладки. Спостерігається екстремальна залежність кутів змочування поверхні водою від кількості абразиву, положення точки екстремуму визначається вмістом зв'язуючого в системі. Встановлено, що при статичній дії води відбувається очікуване зменшення кута змочування поверхні водою за рахунок гідрофілізації, в першу чергу, плівкоутворювача (з 138 до 125°), але повної втрати стану Кассі не відбувається.

6.3. Стійкість водовідштовхування екстрактивних поверхонь до дії ультрафіолетового випромінювання

Агресивні фактори зовнішнього середовища проявляються в залежності від його типу, але вплив ультрафіолетового випромінювання (УФ) обов'язково присутній майже для всіх класів поверхонь, які передбачається використовувати на відкритому повітрі.

Важливість УФ-фактора для високотекстурованих поверхонь обумовлена тим, що високі водовідштовхувальні властивості визначаються притаманною матеріалу гідрофобністю (низькою поверхневою енергією), яка забезпечується відсутністю

на його поверхні полярних груп. Крім того, відомо, що збільшення поверхневої енергії, яке можна простежити за зміною показника кута змочування матеріалу водою, відбувається задовго до погіршення механічної міцності або зміни співвідношення карбонільних/гідроксильних індексів, що виявляються за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Параметри різних мікро- і нанотекстур, отриманих на поверхні нержавіючої сталі після обробки фемтосекундними лазерними імпульсами, наведено в таблиці 25. Варіювання структурних особливостей поверхонь здійснювалося з міркувань необхідності оцінки ефективності додаткового LIPSS рівня текстури на поверхні при формуванні водовідштовхувальних властивостей. Так, був створений зразок, який включав лише цей рівень текстури (Н), різні її комбінації з мікротекстурою (І-К) а також лише мікротекстура (L), аналогічна до (К). Параметри мікротекстури варіювалися з огляду на долю контакту в стані змочування Касі.

Таблиця 25 – Текстурні особливості зразків

Зразок	Мікротекстура		Нанопатерн
“Пласка сталь” (референтний)	–		–
“Н”	–	–	LIPSS
“І”	Період 60 μm	Ширина 30 μm	LIPSS
“J”	Період 100 μm	Ширина 30 μm	LIPSS
“К”	Період 60 μm	Ширина 45 μm	LIPSS
“L”	Період 60 μm	Ширина 45 μm	–

Зразок «Н» містив лише нанорозмірний LIPSS патерн на поверхні з кроком близько 150-250 нм (рис. 86 а). На зразках «І», «J» і «К» спочатку формувалася LIPSS-патерн, ідентичний зразку «Н», і лише потім оброблялися мікроканавки (рис. 86 б-г). Зразки «К» і «L» (рис. 86 в,д) мають ідентичну мікротекстуру з періодом канавок 60 мкм і шириною 45 мкм, але зразок «L» не містить LIPSS-патерну на вершині. Хоча на сколах канавок зразків «L» і «К» також можна

помітити текстуру, досить схожу на LIPSS, але менш впорядковану. Такий малюнок може бути сформований на бічних похилих поверхнях розфокусованою периферійною частиною плям перекриття гаусівського лазерного пучка при поглибленні мікроканалов на останніх проходах. У цьому випадку умови лазерної обробки були близькими до умов, необхідних для формування LIPSS.

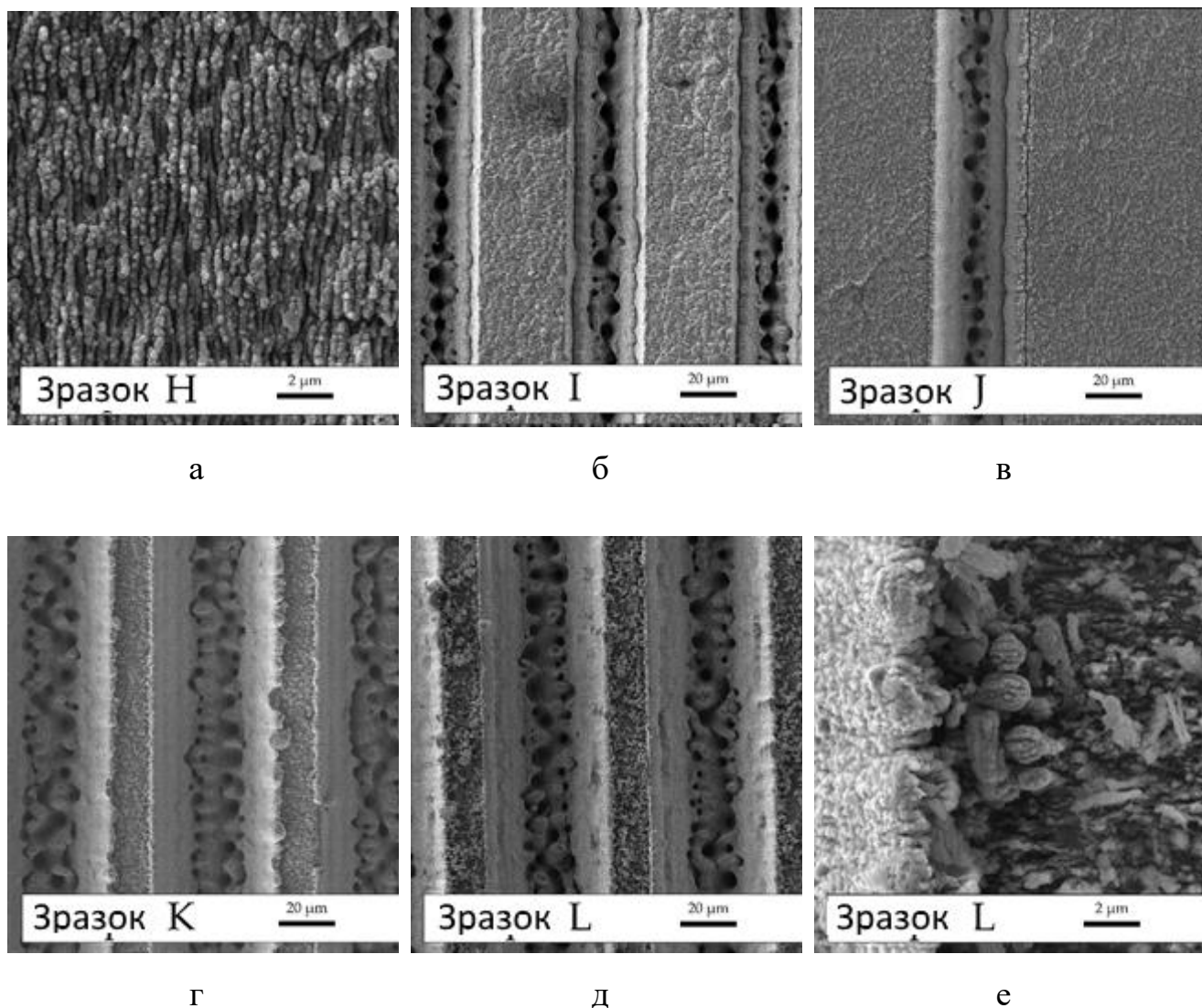


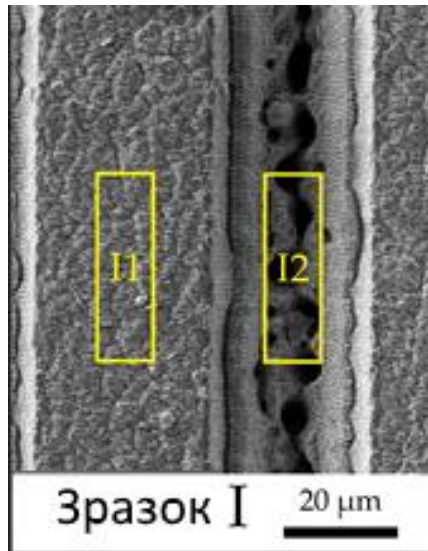
Рисунок 86 - Топографія поверхні зразків (SEM): (а) LIPSS патерн зразка “Н”; (б) LIPSS зразка “І” та мікроканалки шириною 30 μm з періодом 60 μm; (в) LIPSS патерн зразка “J” та мікроканалки шириною 30 μm з періодом 100 μm; (г) LIPSS патерн зразка “К” та мікроканалки шириною 45 μm з періодом 60 μm; (д) мікроканалки шириною 45 μm зразка “L” з періодом 60 μm; (е) кристалоподібна текстура поверхні зразка “L” при великих збільшеннях.

Уздовж стінок канавок спостерігався виступаючий край, особливо виражений у зразках «К» і «L». У верхній частині зразка «L» спостерігалася груба текстура з розміром елементів до ~ 2 мкм (рис. 86 е), яку неможливо було видалити в ультразвуковій ванні.

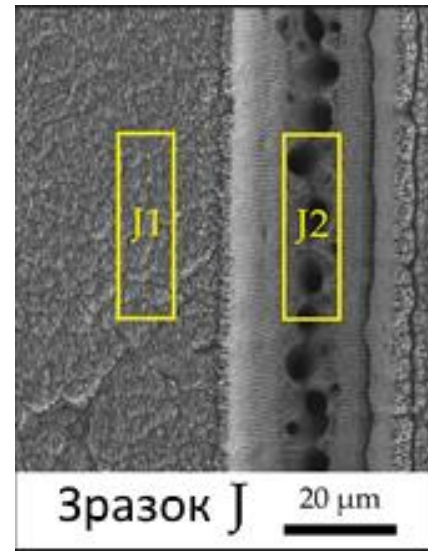
Ця випадкова структура є артефактною та утворена винесеним потоком металу, що конденсувався на плоскій поверхні. Слід відзначити що в тих випадках, коли на поверхні матеріалу був наявний LIPSS-патерн (наприклад, у зразку «К») такі металеві частинки не фіксуються, тобто ця субмікронна текстура перешкоджає конденсації винесених крапель субстрату.

Присутність ліній, що відповідають вуглецю на рентгенофлюорисцентних спектрах поверхні не є неочікуваним фактом, оскільки сталь AISI 304 за своїм стандартним складом містить до 0,08 мас. % вуглецю, однак, за даними РФА – аналізу (рис. 87, табл. 26), на текстурованих поверхнях спостерігався в значній мірі підвищений від 3 до 9 мас % вміст вуглецю, Це може бути пояснено адсорбцією вуглецевмісних речовин з атмосфери, що є наразі найголовнішою гіпотезою причини явища самодовільної гідрофобізації. Для сканування були обрані ділянки у верхній частині текстур «I1 - L1» і в нижній частині мікрозаглиблень «I2 - L2» відповідно.

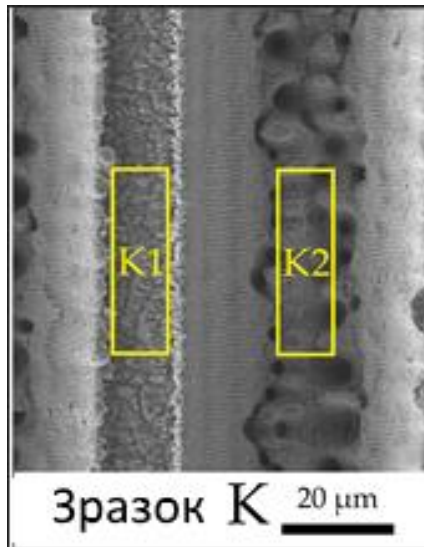
Звертає на себе увагу те, що хоча вміст вуглецю у верхній і нижній частинах текстур був однаковим для більшості зразків, за винятком зразка «L», вміст кисню був значно вищим у верхній частині, особливо для зразка «L». При цьому, верхня частина текстури – продукт формування LIPSS-патернів, що, найбільш вірогідно також призводить до суттєвого підвищення полярності поверхні, в той же час при формуванні мікротекстури, коли густина прикладені енергії лазерного променя значно вища, поверхня металу парадоксально зазнає менш відчутної поляризації. На поверхнях всіх зразків присутні і інші хімічні елементи – силіцій, хром, ферум, які входять до складу марочної сталі.



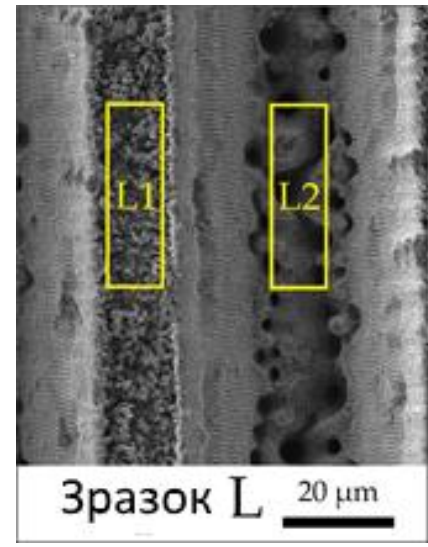
а



б



в



г

Рисунок 87 - Ділянки зразків для РФА аналізу: (а) зразок “Г”; (б) зразок “J”; (в) зразок “К” та (г) зразок “L”.

Відмінності у вмісті кисню, таким чином можна пояснити, окисненням верхньої частини текстурованої поверхні, тоді як хаотична кристалоподібна структура на виступах зразка «L» зазнала значного забруднення спонтанними гідрофобізуючими речовинами.

Таблиця 26 – Рентгенофлюорисцентний елементний аналіз поверхні текстурованих зразків, мас. %

Ділянка	C	O	Si	Cr	Fe	Ni
I1	3.47	13.8	0.27	14.65	59.29	8.52
I2	3.7	4.56	0.32	17.83	64.73	8.86
J1	4.1	15.39	0.33	14.65	57.56	7.96
J2	4.31	4.61	0.38	18.05	64.69	7.97
K1	3.19	15.24	0.59	14.86	58.15	7.98
K2	3.27	3.44	0.18	19.33	66.25	7.53
L1	9.2	21.4	0.7	13.65	47.58	7.47
L2	4.17	3.74	0.28	18.6	67.42	5.79

Окиснення ділянок виступів «I1», «J1», «K1» і «L1» було вищим, ніж на дні канавок, що, можливо, пов'язано з градієнтом поглинання.

Результати вимірювання кутів змочування водою отриманих текстур у порівнянні з еталонною поверхнею (позначеною як плоска сталь - «Flat St») наведені на рис. 88. Кут змочування еталонного зразка становив 72° до і 87° та 95° після обробки стеариною кислотою та ОСТЕО, відповідно.

Текстуровані зразки показали значно вищі водовідштовхувальні властивості. Зокрема, для зразків «K» і «L» було досягнуто супергідрофобний стан з кутом змочування понад 150° . Причому лазерне текстурування дозволило отримати цей стан з усіма типами використаних модифікаторів, а також для самодовільно адсорбованого шару. Примітно, що зразок «L» не містить на верхньому рівні наноструктури LIPSS. У цьому випадку можна припустити, що підвищена водовідштовхувальна здатність була зумовлена формуванням «голчастої» кристалічної текстури на мікророзмірних виступах (рис. 86 е). Найгірші водовідштовхувальні властивості продемонстрував зразок «H», який містив лише LIPSS, тоді як зразки «I» та «J» мали перехідні значення кута.

Після проведення хімічної модифікації поверхонь виявилося що найефективнішим модифікатором у зниженні поверхневої енергії для всіх зразків виявився ОСТЕО. Для зразків «Н», «К» і «L» ефективність стеаринової кислоти була близькою до ефективності самогідрофобізуючого шару. Це не відповідало очікуванням моделі [279], яка описувала більшу неполярність довголанцюгового поглиненого шару кислоти. Зразок «Н» після самогідрофобізації мав навіть більший кут контакту, ніж зі стеариновою кислотою, що може бути пов'язано з більшою кількістю органічного шару. Для зразків «I», «J» і «K» хімічні модифікатори забезпечили вищий контактний кут, тоді як для зразка «K» супергідрофобний стан змочування було досягнуто за допомогою ОСТЕО. Загалом найкращі характеристики продемонстрував зразок «L». Примітно, що використання стеаринової кислоти для зразків «L» і «Н» навіть призвело до незначного зменшення кута змочування.

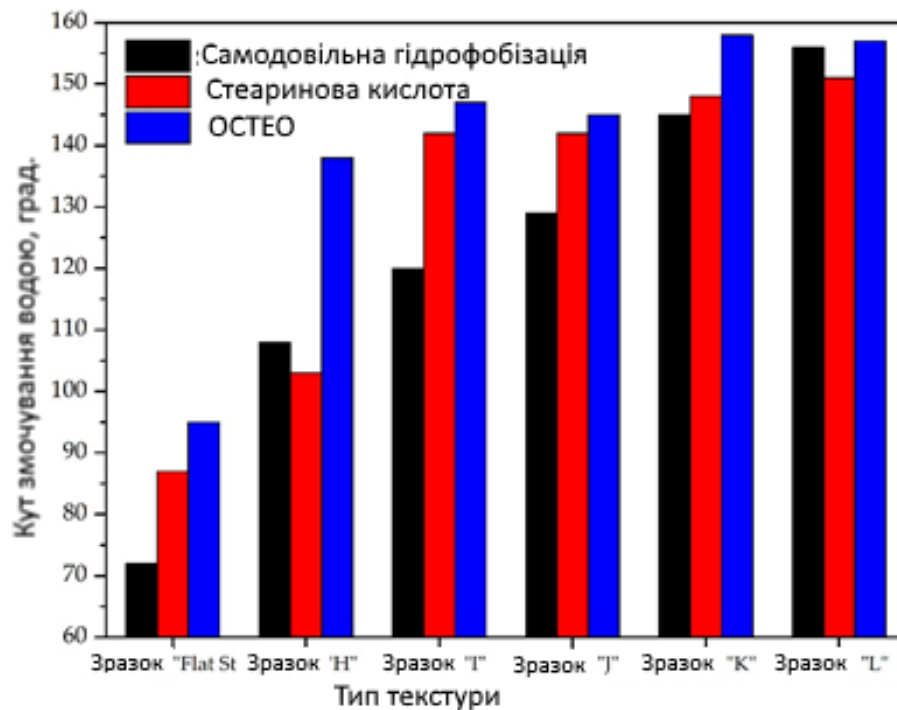


Рисунок 88 - Змочування текстурованих поверхонь до і після обробки порівняно з еталонною пласкою поверхнею (позначеною як «Flat St»).

Таким чином, текстура відіграє вирішальну роль у визначенні максимальних значень кута змочування водою. Зокрема, супутні артефакти на виступах мікротекстури (на зразку «L») забезпечили більший внесок у водовідштовхування, ніж надання рівня організації LIPSS (для зразків «I», «J» і «K»). Це узгоджується з результатами роботи [280] про те, що розмірність ефективних біієрархічних структур може відрізнятися від звичайних мікро- і нанотекстур. Певним чином результат також нагадує про природні супергідрофобні поверхні – листя лотоса, які містять елементи структури схожих розмірностей.

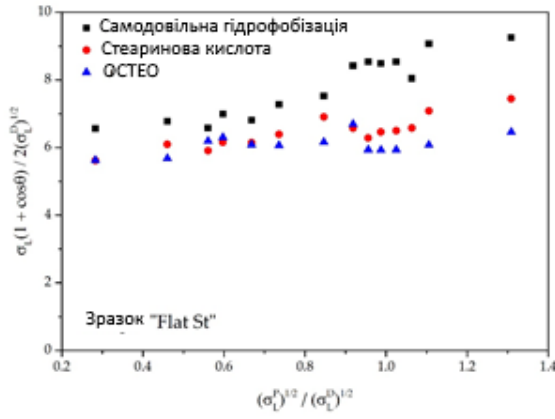
Хімічні модифікатори для зразків «I», «J», «K» і «L» мали подібну ефективність, у більшості випадків перевершуючи самодовільну гідрофобізацію. Це можна пояснити підвищеною полярністю шару самогідрофобізації та його малою товщиною.

Для отримання значень компоненти поверхневої енергії для пласкої еталонної пластини було побудовано графік Оуенса-Вендта (рис. 89 а).

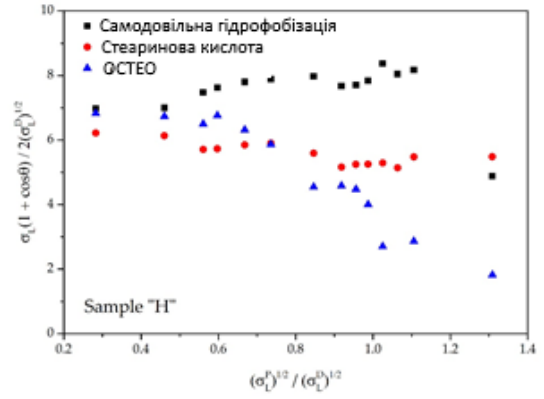
Як видно з таблиці 27, вільна поверхнева енергія зразка після самогідрофобізації була найвищою, а обробка стеариновою кислотою та ОСТЕО дозволила суттєво зменшити це значення.

Тобто, адсорбційний шар, який утворився внаслідок самогідрофобізації або є недостатньо великим щоб екранувати активну поверхню металічного оксиду, або містить в своєму складі відповідні полярні групи.

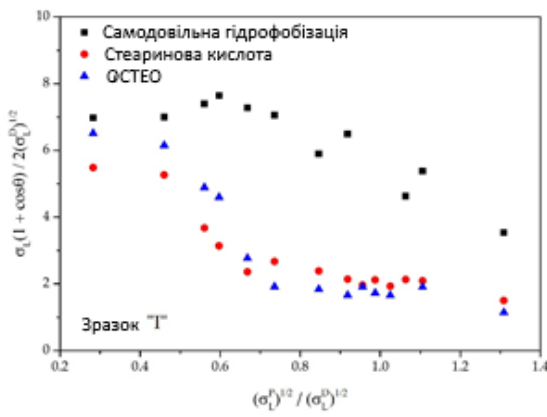
Дані, отримані для стеаринової кислоти, узгоджуються з даними роботи [281]. Примітно, що значення, отримані для обробки стеариновою кислотою та ОСТЕО, були досить близькими. Графіки Оуенса-Вендта для текстурованих поверхонь відхилялися від лінійної форми (рис. 89 б-е).



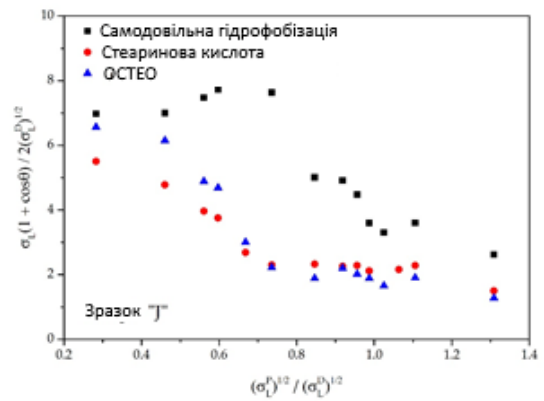
а



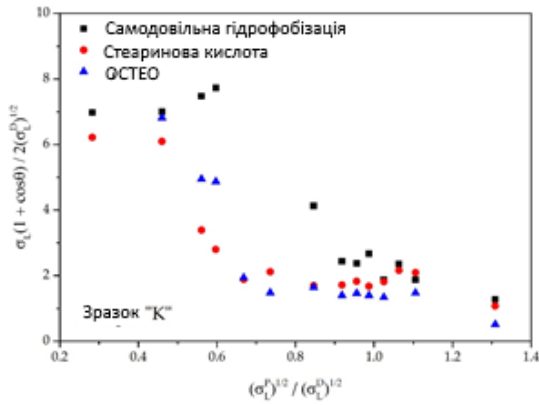
б



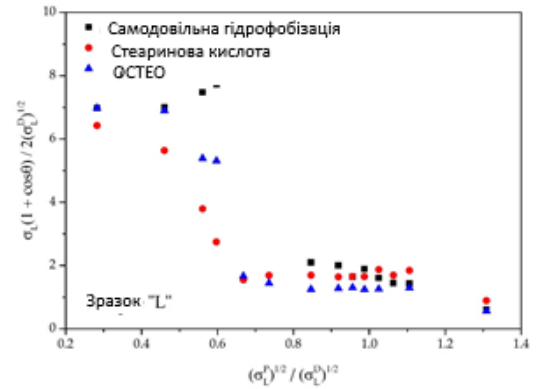
в



г



д



е

Рисунок 89 - Графіки Оуенса-Вендта для еталонної пластини та текстурованих поверхонь: (а) еталонна пластинка; (б) зразок «Н»; (в) зразок «І»; (г) зразок «J»; (д) зразок «K»; і (е) зразок «L».

Це відхилення було тим більш вираженим, чим ефективнішою була модифікація з точки зору зменшення власної вільної поверхневої енергії матеріалу.

Таблиця 27 - Вільна енергія поверхні та її компоненти для еталонної пластини.

Компонента поверхневої енергії	Самодовільна гідрофобізація	Стеаринова кислота	ОСТЕО
σ^D , мДж/м ²	31	25.5	25
σ^P , мДж/м ²	7.2	2.6	1.2
σ , мДж/м ²	38.2	28.1	26.2

Похідний параметр σ_{TS}^D/σ_S^D , що вказує на мінімальну частку дисперсійної взаємодії поверхні текстури порівняно з плоскою поверхнею (табл. 28), по суті є вираженням якості водовідштовхувальних властивостей. Цікаво, що зразок «Н» з одним лише наношаблоном LIPSS мав найвище значення, зразки з комбінацією мікро- та нанотекстури «І» та «J» були посередині, а зразки «К» та «L» показали найнижче значення.

Таблиця 28 - Параметри σ_{TS}^D/σ_S^D текстурованих поверхонь.

Обробка поверхні	Зразок Н	Зразок І	Зразок J	Зразок К	Зразок L
Самодовільна гідрофобізація	0.771	0.402	0.221	0.053	0.012
Стеаринова кислота	0.934	0.088	0.088	0.042	0.031
ОСТЕО	0.132	0.052	0.066	0.011	0.015

У більшості випадків поверхні, оброблені ОСТЕО, демонстрували найбільшу водовідштовхувальну здатність, що, ймовірно, пов'язано з досягненням стану Кассі, який передбачає лише частковий контакт досліджуваної рідини з поверхнею. Спонтанно гідрофобізовані поверхні, навпаки, демонстрували значну частку

поверхневого контакту, що можна пояснити тим, що матеріал поверхні був недостатньо неполярним для досягнення стану Кассі і, таким чином, реалізувався лише стан Венцеля. Це було найбільш очевидно для зразка «Н».

Параметр σ_{LIN}^P характеризує величину полярної компоненти досліджуваної рідини, нижче якої графік Оуенса-Вендта лінеаризується. Отже, чим більше це значення, тим менший опір поверхні змочуванню рідинами з меншим поверхневим натягом, ніж у води. Цікаво, що цей параметр залежить як від структури поверхні і змінюється для досліджених текстур, так і від типу модифікатора. Звідси стає очевидним, що шар самогідрофобізації відрізняється від обробки модифікаторами за здатністю відштовхувати рідини зниженої полярності (табл. 29).

Всі мікротекстуровані зразки, оброблені стеариновою кислотою або ОСТЕО, показали порівнянні характеристики в межах похибки. Поверхня зразка «Н», який містив лише LIPSS текстура, виявилася в 2-3 рази менш стійкою до переходу змочування для рідин з низьким поверхневим натягом.

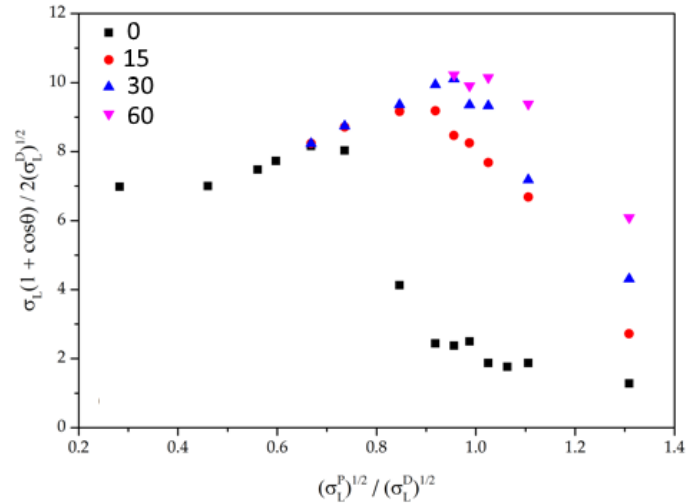
Таблиця 29 - Параметр σ_{LIN}^P текстурованих поверхонь.

Обробка поверхні	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок
	Н	І	J	К	Л
Самодовільна гідрофобізація	33.5	10.6	12.4	14.2	13.8
Стеаринова кислота	16.2	5.2	4.1	5.4	4.9
ОСТЕО	10.3	4.5	4.3	5.7	7.22

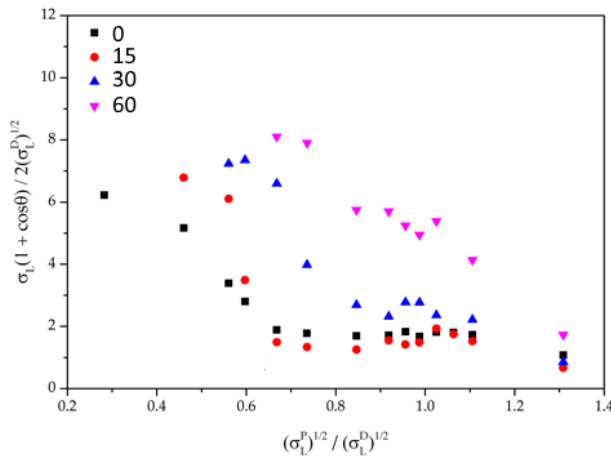
Для порівняння УФ-стабільності водовідштовхувальних властивостей поверхонь, оброблених стеариновою кислотою та ОСТЕО, з поверхнями, отриманими після спонтанної гідрофобізації, було обрано зразок «К» з комбінацією мікро- та нанотекстури. УФ-опромінення призвело до втрати рідиновідштовхувальних властивостей, що видно з рис. 90 за посиленням лінеаризації графіків Оуенса-Вендта зі збільшенням часу експозиції. Причиною

цього, найімовірніше, було фотоокиснення тонких органічних шарів модифікатора, яке, крім лазерної абляції, спричинило також збільшення частки полярних фрагментів молекул, що залишилися на поверхні. Подібний ефект спостерігався і на поверхні титану, де після лазерної обробки та витримки в атмосфері, забрудненій силоксаном, в печі при помірному циклі нагріву відбувався контрольований перехід змочування. Далі зразок повертався до початкового гідрофільного стану за допомогою впливу ультрафіолетового світла, щоб проілюструвати оборотність переходу змочування. Варто згадати загальні тенденції переходу змочування на багатьох поверхнях оксидів металів (ZnO , TiO_2 , Bi_2O_3), які докладно описані в роботі [282]. Гідрофобність зразків знижується після УФ-обробки, що пов'язано з окисненням тонкого абсорбованого органічного шару, але знову відновлюється після витримки на повітрі або термообробки.

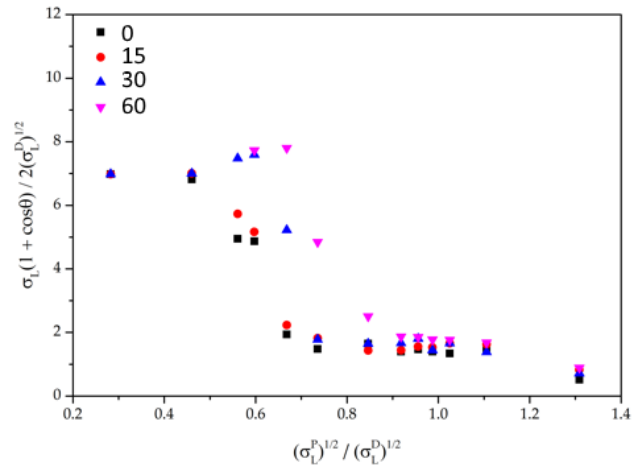
Очевидно, що зразки після самогідрофобізації були менш стійкими до УФ-опромінення, ніж зразки, оброблені стеариною кислотою. Найкращу стійкість показав зразок, оброблений ОСТЕО. Це можна пояснити принципово вищою енергією зв'язку Si-O-Si і Si-C в кремнійорганічних сполуках, ніж зв'язок C-C у вуглеводнях. Крім того, відомо, що кремнійорганічні полімери мають підвищену стійкість до УФ-випромінювання порівняно з поліолефінами [283]. У наших експериментах використання ОСТЕО забезпечило супергідрофобний стан навіть після 60 хв УФ-опромінення, хоча збільшення полярності все ще спостерігатиметься.



а



б



в

Рисунок 90 – Діаграми Оуенса-Вендта для текстурованого зразка сталі під впливом УФ-опромінення з різними модифікаторами: а - спонтанна гідрофобізація; б - обробка стеариноювою кислотою; в - обробка ОСТЕО.

Найбільш наочно ці зміни можна проілюструвати, проаналізувавши похідні параметрів σ_{TS}^D/σ_S^D та σ_{LIN}^P (рис. 91). УФ-опромінення вже в перші 15 хв призводило до збільшення параметра σ_{TS}^D/σ_S^D у випадку самогідрофобізації до 5 разів, а через 60 хв він збільшився в 25 разів (рис. 91 а). Стеаринова кислота як модифікатор

виявилася більш стабільною. Через 15 хв від початку процесу фотодеструкції спостерігалось незначне зниження цього параметра. Згідно з даними [64], це можна пояснити руйнуванням зовнішніх надлишкових шарів модифікатора, слабо орієнтованих до поверхні. Через 60 хв цей параметр збільшується лише в 4 рази від початкового значення. Цей параметр для ОСТЕО показав найкращу стабільність, практично не змінюючись.

Однак збільшення полярності поверхневого шару при використанні ОСТЕО стало очевидним, якщо взяти до уваги зміну σ_{LIN}^P (рис. 91 б). Після 60 хв експозиції вона зростає з 5 до 10 мДж/м². За тих самих умов для зразка, обробленого стеариновою кислотою, ця величина досягла 13 мДж/м², що можна порівняти з початковим значенням після самогідрофобізації. У випадку спонтанної гідрофобізації після години експозиції було досягнуто значення 28 мДж/м².

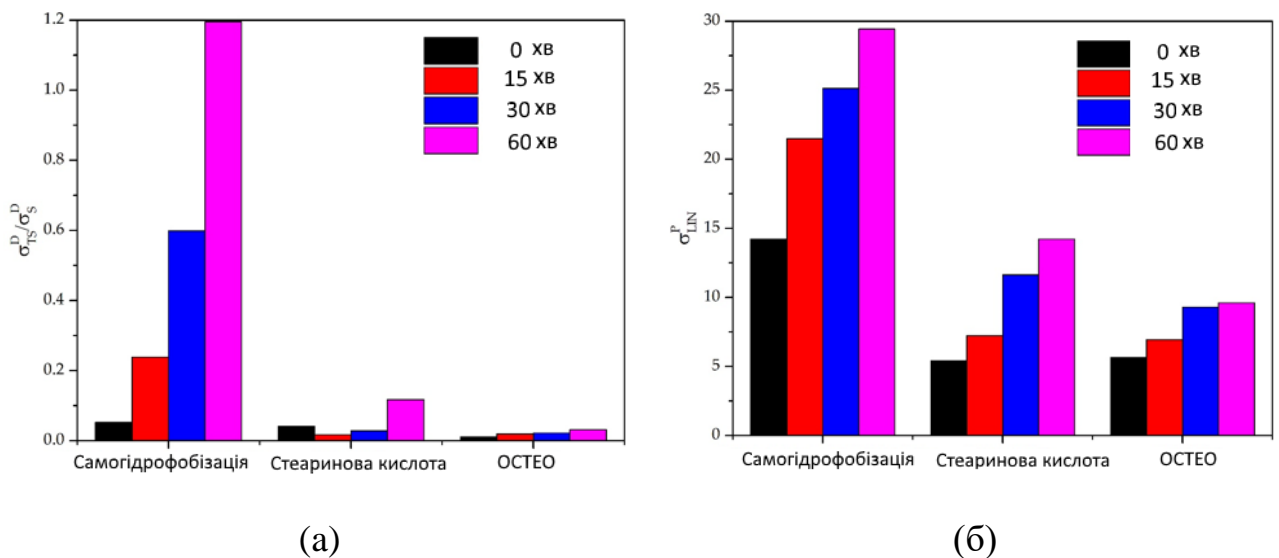


Рисунок 91 – Похідні параметрів графіка Оуенса-Вендта для поверхонь текстурованої поверхні сталі при УФ-опроміненні: а - для параметра $\sigma_{TS}^D / \sigma_S^D$; б - для параметра σ_{LIN}^P .

Так, для всіх досліджуваних поверхонь під впливом УФ-опромінення зростала їхня полярність з погіршенням рідиновідштовхувальних властивостей, у тому числі

водовідштовхувальної здатності. Більше того, стабільність шару, отриманого шляхом спонтанної гідрофобізації, була значно нижчою, ніж отриманого шляхом модифікації навіть такою простою хімічною речовиною, як стеаринова кислота. Цей результат також підтверджується висновками [284] про нестійкість такого шару до факторів навколишнього середовища і, таким чином, ставить під сумнів подальше практичне використання таких поверхонь в умовах тривалого впливу сонячного світла. Для зовнішнього застосування краще підходять силоксанові і, можливо, фторовані модифікатори, які забезпечують більшу довговічність завдяки міцнішим міжатомним зв'язкам, ніж вуглеводневі модифікатори, такі як олеїнова і стеаринова кислоти.

Поява адсорбованого шару після самогідрофобізації також може стати проблемою, якщо після лазерного текстурування планується подальша хімічна модифікація. Цей шар може перешкоджати доступу модифікатора до обробленої поверхні, що вимагає його видалення або нагріванням, як це було зроблено в цій роботі, або більш енергоефективною УФ-обробкою. З іншого боку, без хімічної модифікації адсорбований шар спонтанно оновлюється при контакті з атмосферою після будь-якого очищення, відновлюючи водовідштовхувальні властивості аж до супергідрофобності. Подібні процеси відбуваються у світі комах і рослин, де восковий шар на їхніх поверхнях також може відновлюватися при пошкодженні.

Поява адсорбованого шару після самогідрофобізації також може стати проблемою, якщо після лазерного текстурування планується подальша хімічна модифікація. Цей шар може перешкоджати доступу модифікатора до обробленої поверхні, що вимагає його видалення або нагріванням, як це було зроблено в цій роботі, або більш енергоефективною УФ-обробкою.

З іншого боку, без хімічної модифікації адсорбований шар спонтанно оновлюється при контакті з атмосферою після будь-якого очищення, відновлюючи водовідштовхувальні властивості аж до супергідрофобності. Подібні процеси відбуваються у світі комах і рослин, де восковий шар на їхніх поверхнях також може відновлюватися при пошкодженні.

Показано, що використання похідних параметрів параметрів σ_{TS}^D/σ_S^D та σ_{LIN}^P методу Оуенса-Вендта дозволяє точно порівнювати ступінь рідовідштовхувальної здатності текстурованих поверхонь з різною поверхневою обробкою: від спонтанно сформованих після тривалої витримки на повітрі до хімічної обробки. Це дозволяє відстежувати зміну полярності поверхонь під час їх старіння в умовах ультрафіолетового випромінювання.

Показано, що водовідштовхувальні властивості фемтосекундного лазерного текстурування поверхонь з нержавіючої сталі AISI 304 після спонтанної гідрофобізації є значно менш стійкими до ультрафіолетового опромінення, ніж у поверхонь, оброблених модифікаторами, такими як стеаринова кислота та октилтриетоксисилан.

Також було продемонстровано вирішальну роль топографії поверхні у формуванні відштовхувальних властивостей по відношенню до рідини. Найефективнішою виявилася текстура, що містить мікроканавки шириною 45 мкм з періодом 60 мкм на поверхні зразка «L», який, хоча і не містить LIPSS, але має шар артефактних частинок ~ 2 мкм на поверхні виступів. Сам Нанопатерн LIPSS мав найменш виражені рідиновідштовхувальні властивості, які значно посилювалися завдяки утворенню мікроканалок.

6.4. Стійкість адитивних водовідштовхуючих покриттів до дії ультрафіолетового випромінювання

Стійкість до ультрафіолетового випромінювання тонкошарових текстурованих композитів, окрім власне стабільності полімерної матриці, також залежить від стабільності водовідштовхування за рахунок наявності гідрофобних частинок, закріплених на поверхні. Наночастинки диоксиду титану, що гідрофобізовані з використанням алкоксисиланів, переходять зі стану Кассі до повного змочування за 4 години експозиції [285]. Однак стабільність цієї системи може бути збільшена на порядок після обробки поверхні стеаратом кобальту. Більш стабільний водовідштовхувальний матеріал на основі кремнезему, обробленого

фторсиланами, був розглянутий в роботі [286]. Очевидно, шари гідрофобізаторів на основі кремнійорганічних і фторованих полімерів мають найвищу стійкість в умовах УФ-опромінення у порівнянні з карболанцюговими полімерами [287]. Однак до їх недоліків можна віднести низьку зносостійкість, погані механічні властивості та відносно високу вартість. Одним з можливих рішень може бути використання інших полімерів як армуючих матриць та мікротекстуруючих агентів як більш зносостійкого захисту.

Текстура поверхні формувалася шляхом випаровування розчинника в системах наповнювачів, оброблених полімерним зв'язуючим. Полімери в цих системах відіграють роль плівкоутворювача для дисперсних матеріалів. Ці матеріали були обрані з груп акрилатів: Neocryl B 880 і ацетат-бутират целюлози САВ-381-0,5. Розчини полімерів готували змішуванням 1 г відповідного полімеру з 9 г розчинника: о-ксилолу для Neocryl B 880 та ізопропілового спирту для САВ. Для визначення поверхневої енергії матеріалів на алюмінієву підкладку наносили тонкі 100 мкм покриття. Критична поверхнева енергія Neocryl B 880 становить 27 мДж/м², що є близькою до вказаної в роботі [288] і порівнянною зі значенням стеаринової кислоти, тоді як для САВ поверхнева енергія 33 мДж/м² є найвищою серед матеріалів.

Ефективне співвідношення між полімером та гідрофобізованими дисперсними частинками наповнювачів визначали шляхом визначення кутів змочування експериментальних композитів (рис. 92). Отримані криві містять нахил, що відповідає збільшенню шорсткості поверхні і зростанню кутів змочування, обумовленому станом змочування Венцеля, і плато з максимально можливими значеннями контактного кута, що відповідає стану Кассі. Положення перехідної точки залежить від типу полімеру: у випадку САВ найбільша гідрофобність досягається при більш високих концентраціях (32 мас. % для R972 і 86 мас. % для CaCO₃-tSt), ніж у випадку Neocryl B 880 (6 мас. % і 74 мас. % відповідно). Це можна пояснити структурою полімерних плівок, що утворюються після висихання розчинника. У випадку Neocryl B 880 - це гладкі поверхні, тоді як

СAB дає текстуру надмолекулярних кристалітів [289]. Іншим фактором, що визначає положення переходу від Венцеля до Кассі, є розмір частинок. Нанорозмірні частинки R972, очевидно, мають підвищену питому поверхню і легше утворюють агрегативні структури порівняно з відносно поверхнево-неактивними мікророзмірними частинками CaCO₃-tSt.

Максимальні значення кутів змочування отримані при використанні наночастинок: 148° і 124° для Neocryl B 880 і CAB відповідно. Мікрочастинки забезпечують лише 134° і 122° для Neocryl B 880 і CAB відповідно. Таким чином, високі гідрофобні властивості можуть бути досягнуті при вмісті полімеру вище цієї критичної концентрації. Однак, покриття з низьким вмістом полімеру є крихкими і механічна міцність гірша, тому було прийнято рішення використовувати композити з меншим вмістом полімеру, але близьким до критичної точки.

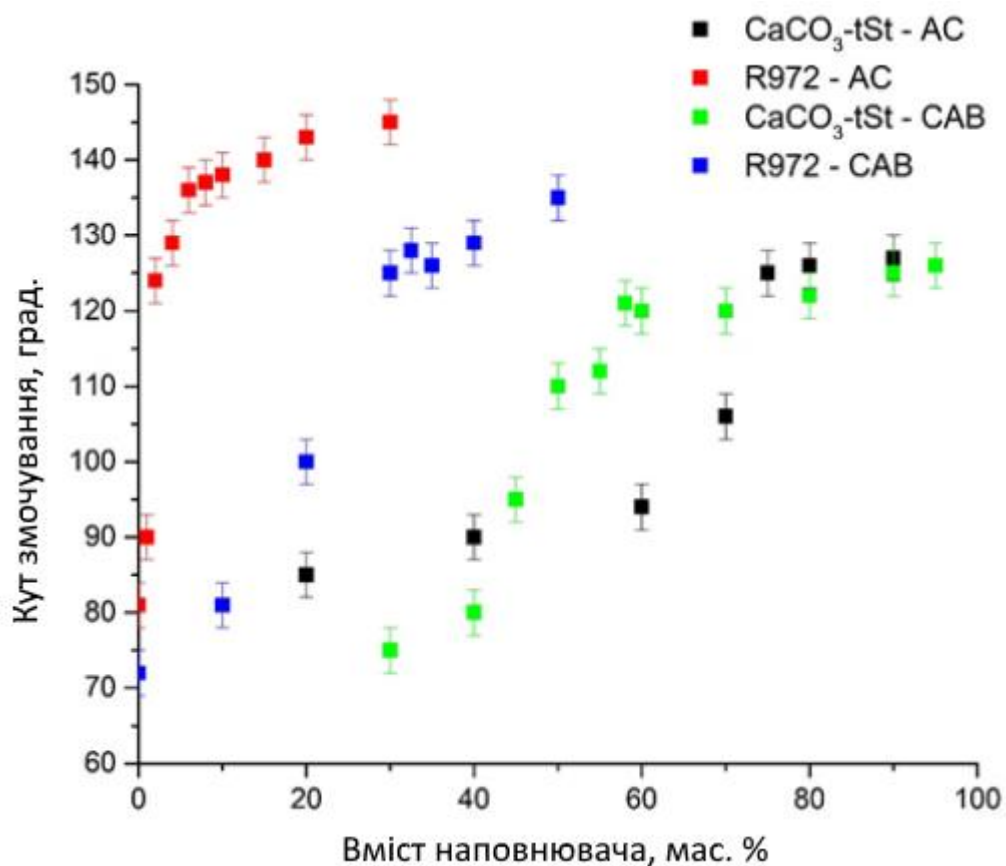


Рисунок 92 –Змочування текстурованих композитів

Вихідна структура поверхні покриттів на основі CaCO_3 -tSt та Aerosil R972 (рис. 93) має стохастичний та ієрархічний характер. Система на основі карбонату кальцію складається з крупнодисперсних частинок, інкрустованих більш дрібними субмікронного діаметру. Система на основі кремнезему має більш рівномірний гранулометричний склад, а другий рівень ієрархічної структури складається з агрегатів частинок.

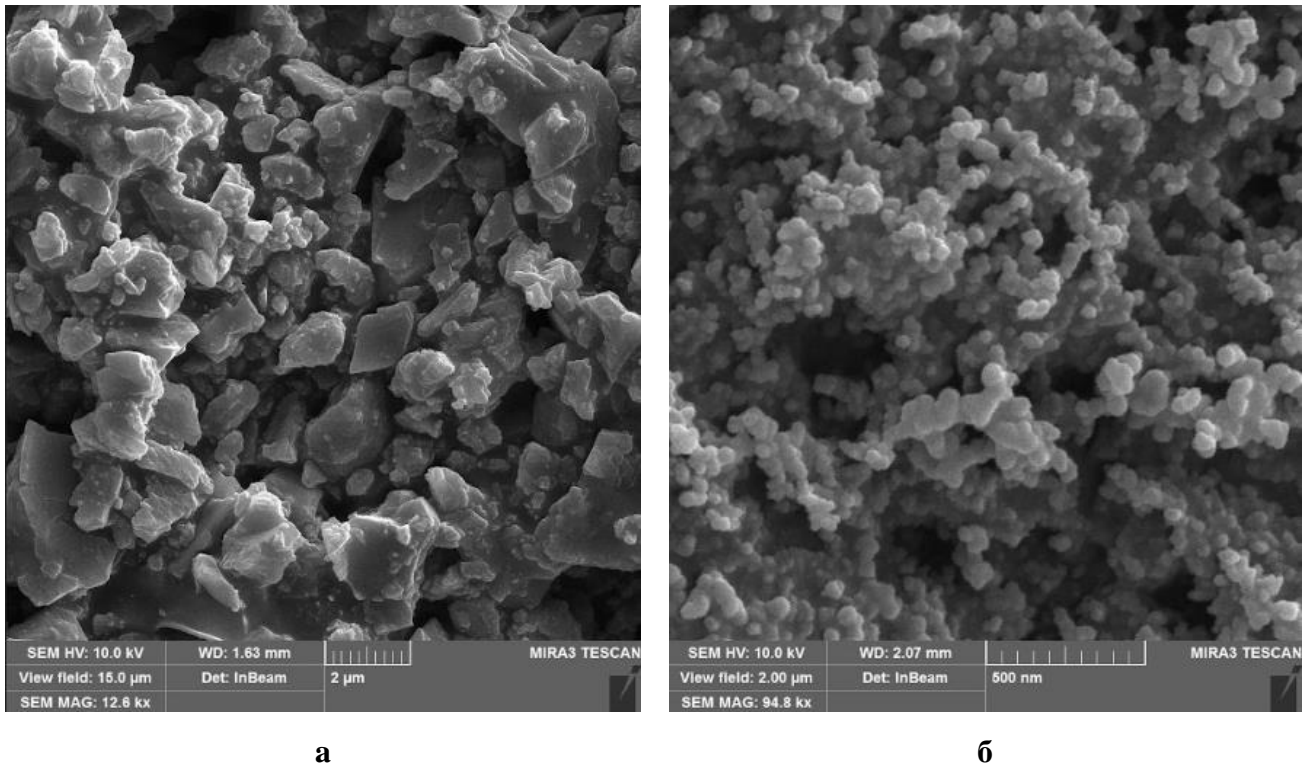


Рисунок 93 – Структура поверхні текстур адитивних покриттів: (а) 90% CaCO_3 -tSt + 10% Neocryl B 880 та (б) 37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880

Відомо, що основні зміни, які відбуваються на поверхні полімерів під час УФ-опромінення зумовлені перебіганням окислювальних реакцій, що призводять до утворення полярних груп в структурі макромолекул [290]. Порівняльний аналіз УФ-стійкості Neocryl B 880 і САВ показує, що в умовах випробувань значення кута змочування водою мають тенденцію до зниження на десятки градусів протягом першої години випробувань і навіть сягають межі повної гідрофільності (рис. 94).

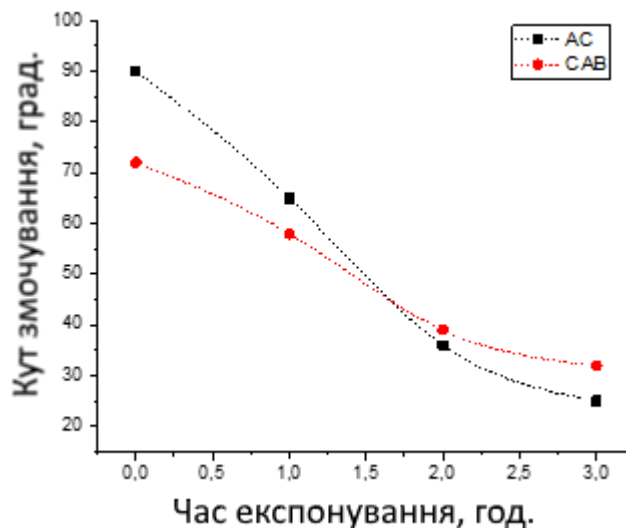


Рисунок 94 – Зміна кутів змочування плівкоутворювачів в ході УФ опромінення

Таке зниження кутів змочування є наслідком гідрофілізації поверхні за рахунок поверхневого окиснення з подальшим утворенням полярних груп, що видно з Рис. 95, де показано поступове збільшення кількості карбоксильних груп (смуга розтягування C=O при 1731 см^{-1}) в тонкій 4 мкм плівці полімеру Neocryl В 880. Ця смуга поглинання на початку процесу окислення присутня у вигляді плеча при основному піці структурних карбоксильних груп, який має координати 1712 см^{-1} , але вже після 30 хв відділяється у самостійний пік. Це свідчить про порівняну кількість карбоксильних груп, що утворилися в ході окиснення з кількістю початкових структурних. Відзначимо, що збільшення інтенсивності карбоксильної смуги супроводжується зменшенням смуги валентних коливань аліфатичного зв'язку C-H (при 2950 см^{-1}), що вірогідно може бути поясненим конверсією цих груп в карбоксильні в ході комплексного процесу окиснення полімеру в УФ-середовищі.

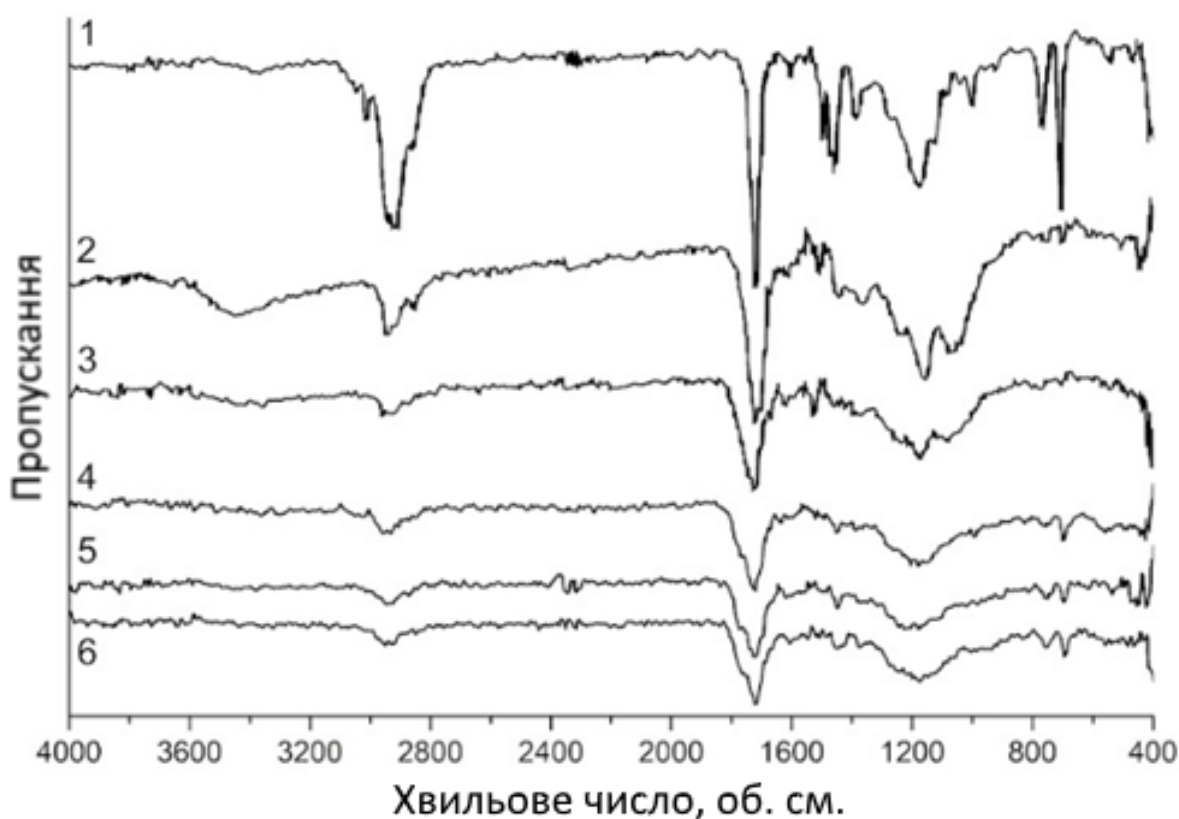


Рисунок 95 – ІЧ спектри акрилового полімеру під час старіння: 1 – вихідний; 2 – після 10 хв опромінення; 3 – 20 хв; 4 – 30 хв; 5 – 45 хв; 6 – 60 хв.

Тонкий шар модифікатора на поверхні текстуроутворюючих наповнювачів також є вразливим до дії УФ-випромінювання (рис. 96). Шар стеаринової кислоти адсорбований на носії CaCO_3 починає розкладатися внаслідок поверхневого окислення вже через 4 цикли, а через 10 циклів матеріал повністю втрачає свої гідрофобні властивості. З іншого боку, шар гідрофобізатора диметилдихлорсилану на поверхні наночастинок кремнезему є стабільним протягом більше 16 циклів. Стабільність подібних матеріалів до окислювальної дії УФ-випромінювання зазначається в роботі [291], де комплекс таких частинок і полідиметилсилоксанового зв'язуючого залишався стабільним протягом більше 72 годин випробувань. Таким чином, можна констатувати, що шар модифікатора на поверхні значно стійкіший до УФ-випромінювання, ніж карболанцюгові полімерні плівкоутворювачі, і можна очікувати, що світлова деструкція

водовідштовхувальних композицій почнеться з деструкції високомолекулярної фази.

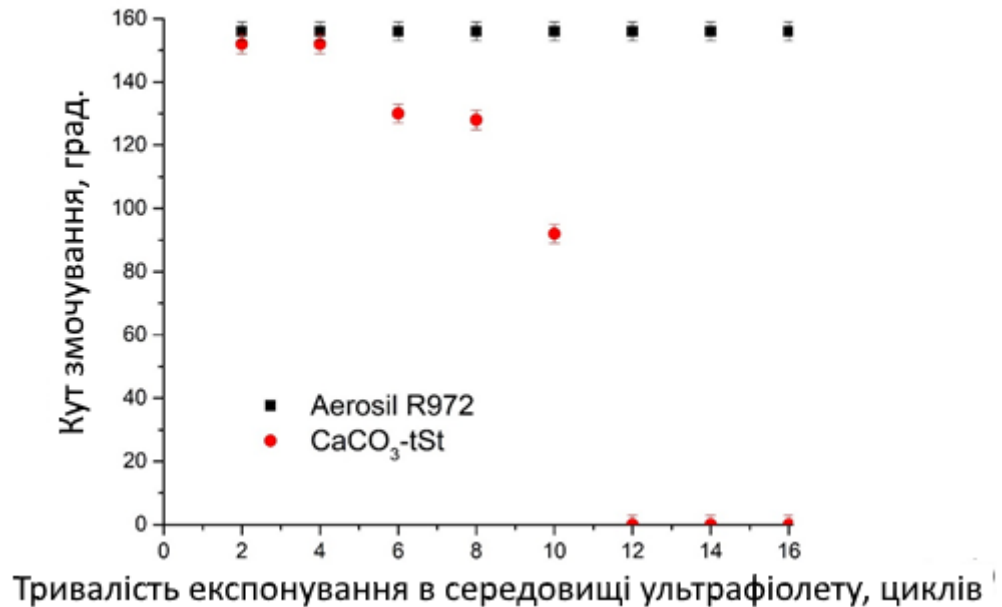


Рисунок 96 –Змочування дисперсних матеріалів водою під впливом УФ-випромінювання

Деструкція водовідштовхувальних покриттів під дією УФ-випромінювання відбувається зі швидкістю близької до швидкості фотодеструкції плівок з чистого полімеру. Через годину експозиції покриття на основі САВ повністю змочуються. Полімер Neocryl B 880 є більш світлостійким (табл. 30): композити на його основі, наповнені 35,7 мас. ч. R972 та 90 мас. ч. CaCO₃-tSt, зберігають високі гідрофобні властивості після 2 циклів випробувань і не є повністю змоченими після 4 циклів. Збільшення вмісту полімеру призводить до зниження стійкості до ультрафіолетового випромінювання (до 75% CaCO₃).

Таблиця 30 – Характеристика УФ-стійкості покриттів з визначенням кутів змочування водою.

Позначення зразків	Час витримки, циклів				
	0	1	2	4	8
37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880	140°	120°	66°	59°	0°
32% R972 + 68% CAB	75°	68°	0°	0°	0°
75% CaCO ₃ -tSt + 25% Neocryl B 880	120°	82°	46°	0°	0°
90% CaCO ₃ -tSt + 10% Neocryl B 880	140°	134°	110°	58°	0°
57,5% CaCO ₃ -tSt + 42,5% CAB	120°	80°	0°	0°	0°

Полімерна матриця є найбільш вразливою частиною композиційного покриття до УФ-опромінення. Як видно з Рис. 97, відповідні полярні карбоксильні групи (плече при 1731 см⁻¹) з'являються вже через 30 хв кондиціонування в умовах опромінення.

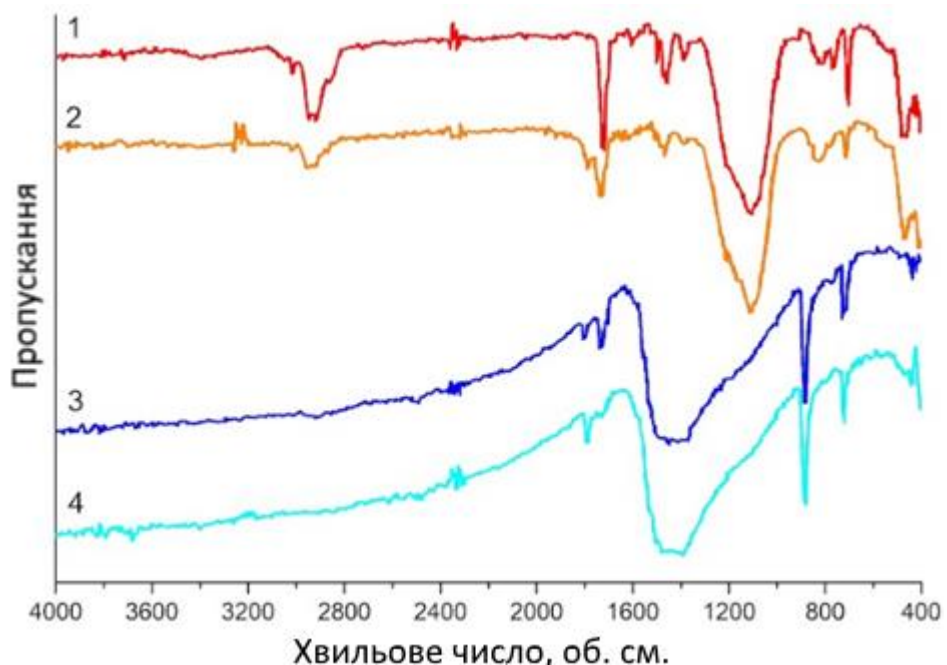


Рисунок 97 – Початкові та оброблені протягом 30 хв ІЧ спектри композицій:
1,2 – 37,5% R972 + 62,5% АС; 3,4 - 90% CaCO₃-tSt + 10% АС відповідно

Оскільки поява цього плеча відбувається практично за той же час опромінення, можна судити що наявність наночастинок впливає на процес розкладу високомолекулярної матриці незначно.

Додавання до складу композиції УФ-стабілізатора типу просторово-екранованих амінів (HALS) призводить до зміни кінетики зростання карбонільного індексу (рис. 98 б) у порівнянні з вихідним акриловим полімером. Перш за все, зростання відбувається більш плавно з рівномірним нахилом, але, як не дивно, значення карбонільного індексу через 2 год є вищими, ніж у випадку чистого полімеру (рис. 98 а). Проте характер зміни ІЧ-спектрів продуктів деструкції залишається близьким до такого у чистого полімеру і обмежується, загалом, появою плеча при 1740 см^{-1} . Це можна пояснити накопиченням неактивних карбоксилвмісних продуктів дезактивації радикалів і, по суті є рисою саме цього класу ультрафіолетових стабілізаторів.

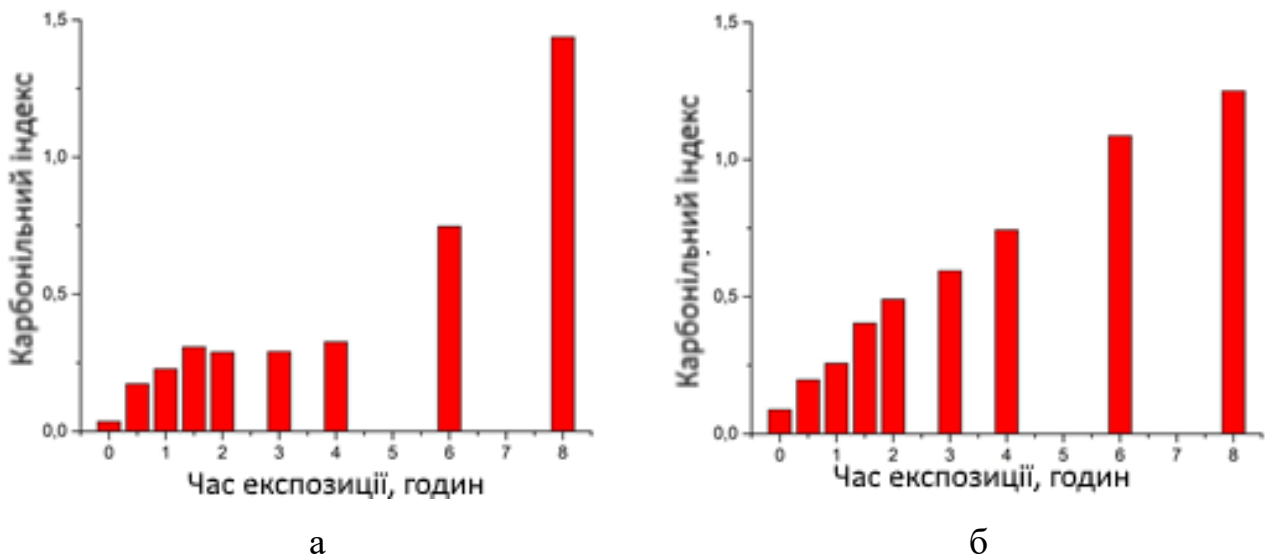
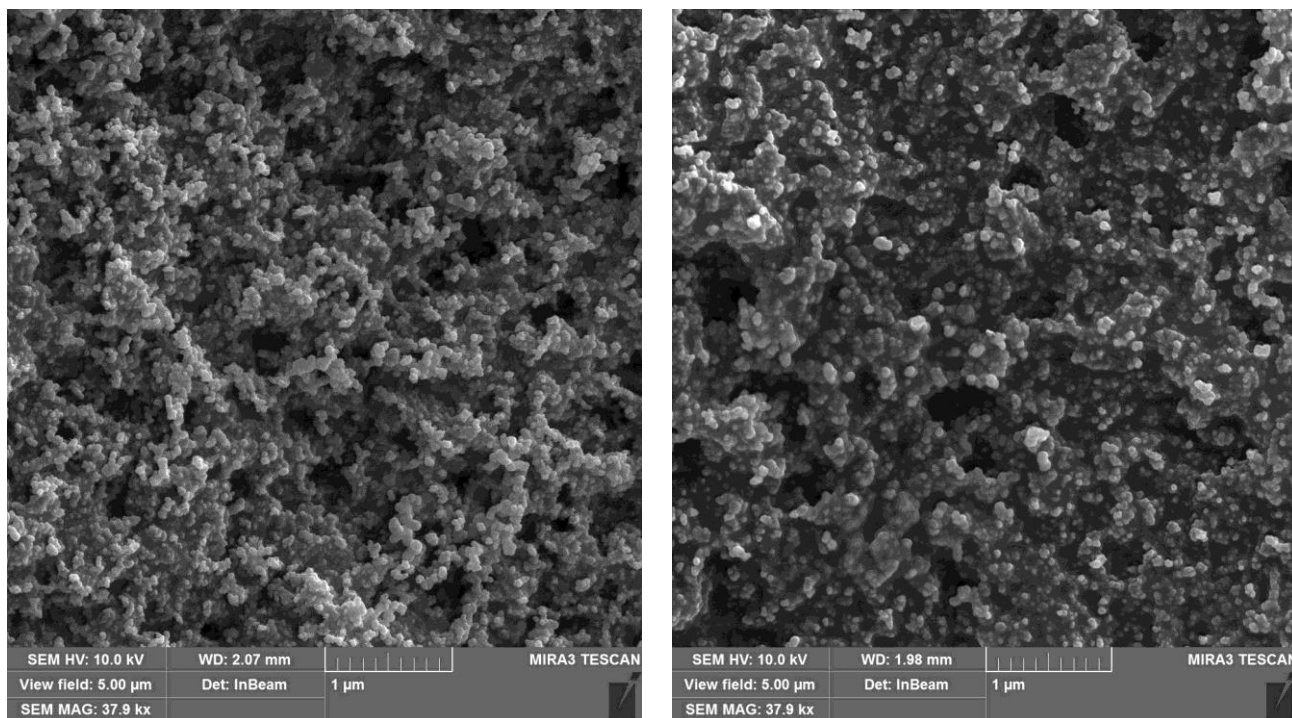


Рисунок 98 – Зростання карбонільного індексу під час експозиції адитивних покриттів в уф опроміненні а) АС; б) АС + 6 % уф стабілізатора HALS

Додавання навіть невеликих кількостей наночастинок кремнезему забезпечує поверхневу пористість тонких покриттів (рис. 99) шляхом формування масивів субмікронних агрегованих виступів і розподілених між ними повітряних кишень.

Після ультрафіолетового опромінення полімерна фаза, яка відіграє роль плівкоутворювача, значною мірою поглинається абляцією, що може спричинити відшарування окремих частинок або їхніх масивів під час штучного старіння. Поряд з цим, можна припустити, що певна частка полімеру АС екранується шаром частинок.



а

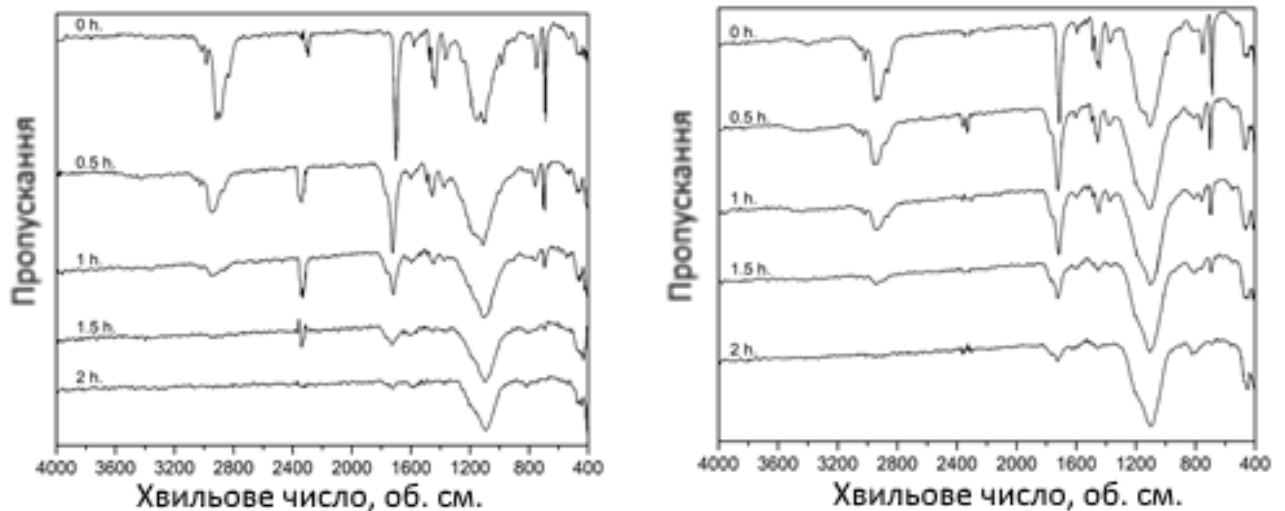
б

Рисунок 99 – Структура адитивного покриття, що складається з АС + 15 мас. % Aerosil R972 до (а) та після (б) УФ опромінення.

Фото абляція полімеру під дією ультрафіолету призводить до зміни вагового співвідношення між частинками неорганічного кремнезему (з характерною смугою Si-O при 1100 см^{-1}) та органічним акрилом з вищезазначеними смугами (рис. 100). Можна відзначити, що спектр композиту з 7 % мас. наповнювачем (рис. 100. а) стає рівним спектру композиту з 15 % мас. наповнювачем (рис. 100. б) після 0,5 години опромінення.

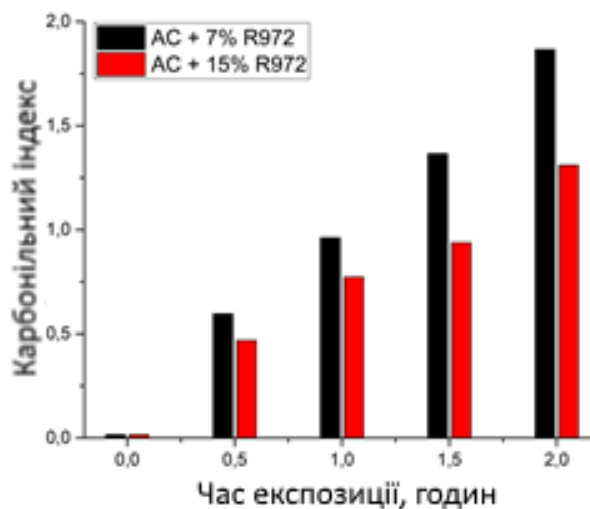
Швидкість процесу в цьому випадку навіть вища, ніж у випадку чистого полімеру, що можна пояснити захопленням незв'язаних частинок. Однак у випадку ступеня наповнення 15 мас. % швидкість абляції знижується.

Характер зміни карбонільного індексу обох тонких плівок ближчий до характеру зміни карбонільного індексу при використанні добавки HALS, ніж у випадку чистого полімеру, і видно, що збільшення вмісту наночастинок до 15 % мас. знижує значення карбонільного індексу майже на 30 % (рис. 100 в).



а

б



в

Рисунок 100 – Фотоокислення полімеру АС наповненого частинками Aerosil R972 під ультрафіолетом: а) ІЧ спектри тонких плівок з 7 мас. % наночастинок; б - ІЧ спектри тонких плівок з 15 мас. % наночастинок; в – карбонільний індекс плівок.

Для оцінки стійкості матеріалу до фоторуйнування було використано показник швидкості фотоабляції (табл. 31). Як видно з рис. 101, зменшення товщини зразка можна апроксимувати прямою лінією з певним нахилом, що дорівнює швидкості абляції. Відхилення форми лінії на кінцевих стадіях руйнування, особливо у випадку більш тонких покриттів, ймовірно, спричинене впливом поверхневого залишку.

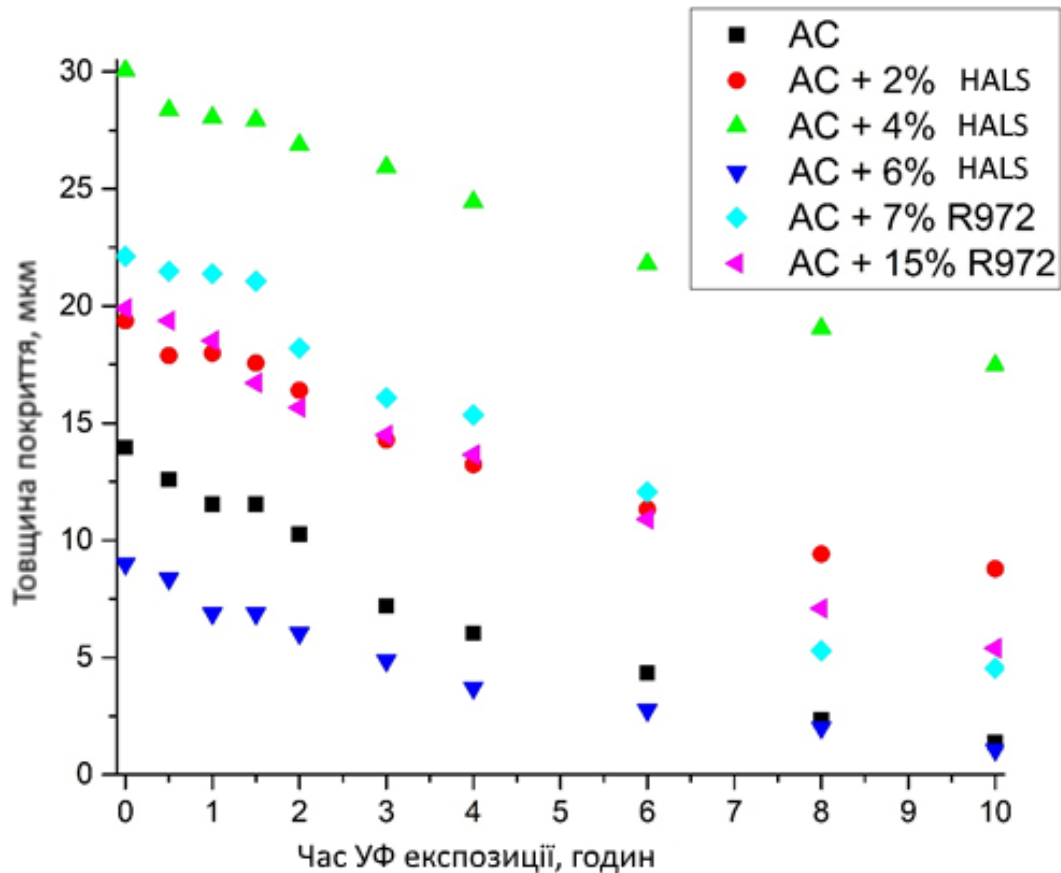


Рисунок 101 – Зміна товщини акрилових композицій під час уф-опромінення

Як можна побачити з табл. 31, найбільш ефективною концентрацією добавки УФ-абсорбера HALS є 6 мас. %, що забезпечує зниження швидкості абляції майже в 1,7 рази. Наночастинки в концентрації 7 % мас. навіть збільшують швидкість втрати товщини покриття, але за навантаження 15 % мас. їх додавання забезпечує ефект УФ-екранування.

Таблиця 31 - Швидкість абляції зразків

Зразок	Абляція, мкм/год.
АС	1,29
АС + 2% HALS	1,10
АС + 4% HALS	1,25
АС + 6% HALS	0,77
АС + 7% R972	1,74
АС + 15% R972	1,20

Значення кута змочування виявляється більш чутливим до перебігу процесів окислення, ніж ІЧ-спектроскопічні вимірювання. Так, очевидно (табл. 32), що будь-який рівень добавки HALS інгібує фотодеструкцію. Значення кута змочування водою різко зменшується після 1 години експозиції чистого АС до 40°, але всі плівки з HALS залишаються на рівні вище 75°.

Таблиця 32 Кут змочування плівок наповнених наночастинками та уф-адсорбером під час фотостаріння

Зразок	Кут змочування водою, °								
	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6	8
АС	88	85	40	35	26	10	21	12	0
АС + 2% HALS	78	87	82	67	6	44	20	10	0
АС + 4% HALS	87	86	76	72	30	42	29	18	0
АС + 6% HALS	86	81	86	77	42	38	26	9	15
АС + 7% R972	89	48	41	28	5	0	0	0	0
АС + 15% R972	82	71,5	43	16	0	0	0	0	0

На противагу цьому, зменшення кута змочування у випадку композиції АС - R972 є ще більш різким, ніж у випадку чистого полімеру, і починається вже після 0,5 години експозиції.

Можна припустити, що зниження УФ-стійкості в цьому випадку може бути пояснене текстурою поверхні за наявності наночастинок. Повітряні кишені структури відіграють роль капілярів з гідрофілізованими внутрішніми стінками, що зумовлює позитивний капілярний натяг і всмоктування рідини зонда за рахунок ефекту Уошберна. З іншого боку, шар, який піддається окисненню у випадку присутності частинок, набагато тонший, ніж у випадку їх відсутності, і його товщина може бути грубо оцінена за міжчастинковою відстанню в приблизно 5 нм. Це означає, що менша питома кількість полімеру піддається впливу ультрафіолету і деградація такого тонкого шару відбувається майже миттєво. Продукти такого процесу є гідрофільними через наявність додаткових С=О груп, ймовірно, продуктів окислення бутилових бічних груп. Це робить поверхню частинок значно більш змочуваною водою.

Описаний механізм викриває основну складність на шляху до створення самовідновлювальних водовідштовхувальних покриттів, дія яких могла б бути заснована на поступовій абляції плівкоутворювача з оголенням гідрофобізованих поверхонь формуючих структуру поверхні елементів частинок. А саме утворення тонкого гідрофілізованого шару продуктів фотоокислення. Частково, це могло б бути подолано за рахунок використання інгібіторів старіння, наприклад розглянутих просторово екранованих амінів.

6.5. Стійкість водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів в умовах статичної дії води

Враховуючи, що полімери, особливо полярні, мають високу спорідненість до молекул води та здатні її поглинати за рахунок сорбції та молекулярної дифузії [292], водовідштовхувальні властивості покриттів з їх використанням та

довготривала стабільність цих властивостей у вологих або підводних умовах з часом можуть погіршуватися, а значення кутів змочування - знижуватися.

Зразки композиційних покриттів і чистих полімерів для випробування на водостійкість готувалися методом занурення алюмінієвих субстратів. Кінцева товщина шарів одержаних після випаровування розчинника становила 120 мкм.

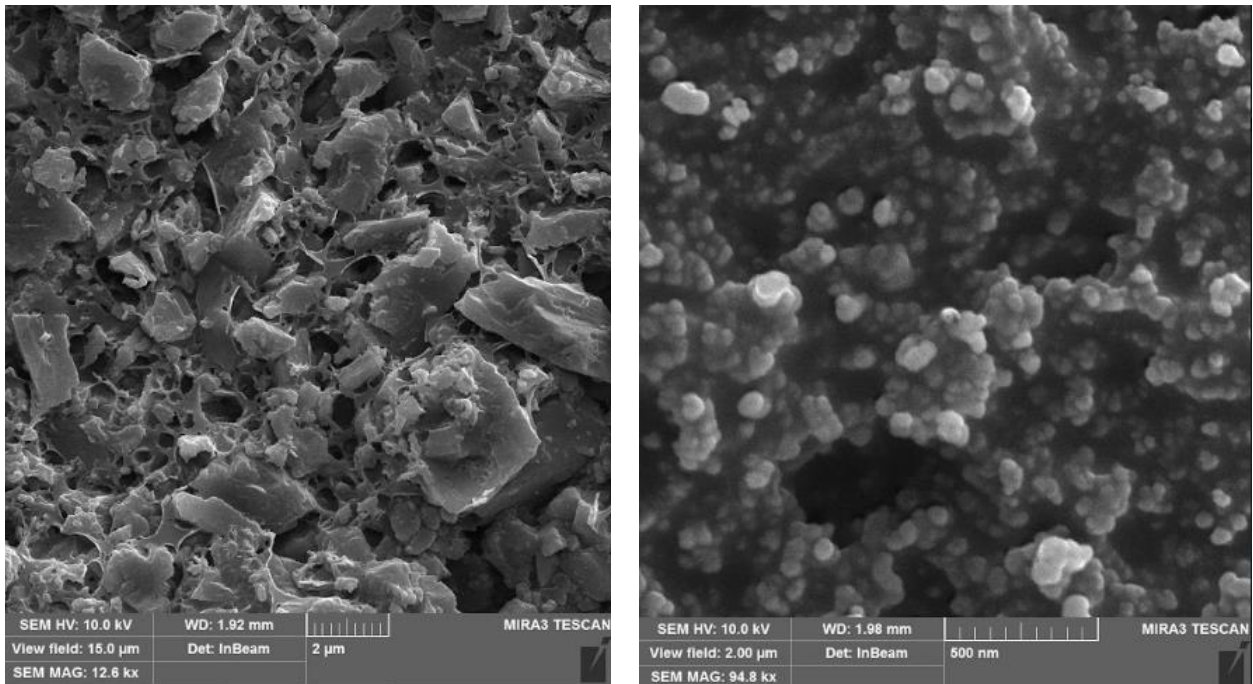
Тривала витримка чистих полімерів у воді (табл. 33) призводить до зниження кутів змочування водою їх плівок на 6° та 12° для ацетатного і стирол-акрилового полімерів відповідно. Початкові значення цього параметру відновлюються після сушіння покриттів на субстратах протягом 6 годин при 70°C . Композиційні покриття втрачають стан Кассі внаслідок взаємодії полімерного шару з водою через 1 годину для нанорозмірного кремнезему і майже не змінюються для мікророзмірного карбонату кальцію. Однак останній є більш стабільним у довгостроковій перспективі і характеризується значеннями кута змочування 102° після 32 годин випробувань.

Підвищення вмісту полімерного плівкоутворювача з 10 до 25 мас. % майже не впливає на ступінь погіршення водовідштовхуючих властивостей покриттів: 35° та 38° після витримки у воді протягом 32 годин відповідно. Зниження вмісту формуючого текстуру нанорозмірного наповнювача призводить до відповідного зменшення втрати водовідштовхуючої здатності покриттів – з 50° до 15° для концентрацій 37,5 та 32 мас. % відповідно. Таку велику різницю можна пояснити тим що перша композиція знаходиться в надкритичному стані вмісту наповнювача, відповідно є трьох фазною з наявністю певного об'єму повітряних пор, які заповнюються водою в ході сорбції. Пористість другої, вочевидь є меншою, оскільки полімерної матриці виявляється достатньо для заповнення міжчастинкового простору.

Таблиця 33 – Кут змочування покриттів після витримки в дистильованій воді.

Позначення зразків	Тривалість витримки у воді, годин						
	0	0,5	1	2	4	8	32
37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880	140°	140°	137°	120°	116°	113°	90°
32% R972 + 68% CAB	75°	69°	60°	60°	60°	60°	60°
75% CaCO ₃ -tSt + 25% Neocryl B 880	120°	119°	118°	102°	100°	86°	85°
90% CaCO ₃ -tSt + 10% Neocryl B 880	140°	125°	117°	117°	117°	115°	102°
57,5% CaCO ₃ -tSt + 42,5% CAB	120°	120°	114°	115°	103°	88°	81°
CAB	72°	72°	74°	70°	68°	65°	68°
Neocryl B 880	90°	82°	73°	50°	50°	50°	50°

Можна припустити, що після змочування полімеру адгезія до обробленої поверхні наповнювача зменшується і вода може концентруватися на границях між полімером і частинками. Частково це припущення можна перевірити, дослідивши структуру таких покриттів (рис. 102. а): певна доля частинок карбонату кальцію була втрачена поверхнею, що призвело до утворення добре виражених порожнин. Покриття на основі наночастинок гідрофобізованого кремнезему (рис. 102. б) поводить себе аналогічно, але структура стає більш гладкою, ніж початкова, ймовірно, за рахунок збільшення в об'ємі полімерної складової, вміст якої в цих композиціях на 53 мас. % вищий ніж у тих, які створено на основі карбонату кальцію.



а

б

Рисунок 102 – Поверхня (а) 90% CaCO₃-tSt + 10% Neocryl B 880 та (б) 37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880 після 8 годин занурення у воду.

Факт виносу частинок з поверхні покриття підтверджується тим, що у відповідності до даних рентгенофлуорисцентного аналізу (табл. 34) для зразків після експонування в дистильованій воді спостерігається підвищення вмісту вуглецю.

Тим не менш, сформована текстура зберігає необхідну для підтримки слабкого стану Кассі конфігурацію, оскільки після просушування кути змочування обох композицій становлять вище 120°.

Таблиця 34 – Елементний склад поверхні покриттів за даними рентгенофлюорисцентного аналізу

Елемент	Елементний складу в ат. % у зразку:			
	90% CaCO ₃ -tSt + 10% Neocryl B 880		37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880	
	Вихідне покриття	Після витримки 8 год. у воді	Вихідне покриття	Після витримки 8 год. у воді
C	43	51	77	73
O	42	37	18	18
Ca	15	12	-	-
Si	-	-	5	9

Таким чином, можна зробити висновок, що структуроутворювачі є найбільш вразливою частиною таких адитивних водовідштовхувальних покриттів.

6.6. Стійкість водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів в умовах дії комбінації деструктивних факторів

В реальних умовах експлуатації матеріалів має місце поєднання комплексу деструктивних факторів, які можуть або посилювати свою дію за рахунок разнорідності вразливостей композиту, або навпаки знижувати інтенсивність за рахунок інгібування дії одного з факторів продуктам впливу на композит іншого. Тому дослідження найбільш розповсюдженого комплексу – динамічної дії води та впливу світла ультрафіолетового спектру є актуальним для прогнозування експлуатаційної стійкості та довговічності супергідрофобних покриттів.

Для дослідження комбінованого впливу потоку води та УФ-опромінення на алюмінієвих субстратах було одержано покриття товщиною 200 мкм, субстрати розміщувалися на обертовому циліндрі, який на 1/3 від свого діаметру занурювався

в циркулюючу охолоджуючу воду. Тертя потоку води в цьому випадку можна розглядати як додатковий деструкційний фактор для поверхні покриття.

В цих умовах полімер Neocryl B 880 виявляється більш стійким ніж САВ: повне змочування першого досягається через 8 циклів, а другого – через 2 (табл. 35). Особливої уваги заслуговує той факт що адитивні покриття з виключно нанорозмірними текстуруючими елементами є значно менш стійкими в умовах випробування. Наявність мікророзмірної фракції значно підвищує стійкість покриттів в умовах випробування: як для покриттів на основі САВ так і Neocryl B 880 з мікророзмірною фракцією при умові наповнення близького до критичного після 8 циклів експозиції та повільного підвищення гідрофільності спостерігається зростання водовідштовхуючої здатності. Це могло б бути пояснено розкриттям нижніх шарів після видалення окисненого верхнього.

Таблиця 35 – Характеристика руйнування покриттів під дією УФ-опромінення та потоку води з визначенням кутів контакту з водою

Позначення зразків	Тривалість витримки зразків в потоці води, циклів					
	0	1	2	4	8	16
37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880	140°	110°	70°	60°	0°	0°
32% R972 + 68% САВ	75°	70°	40°	0°	0°	0°
75% CaCO ₃ -tSt + 25% Neocryl B 880	120°	119°	112°	105°	90°	125°
90% CaCO ₃ -tSt + 10% Neocryl B 880	140°	136°	130°	100°	90°	87°
57,5% CaCO ₃ -tSt + 42,5% САВ	120°	120°	105°	100°	92°	120°
САВ	72°	70°	0°	0°	0°	0°
Neocryl B 880	90°	69°	62°	65°	0°	0°

Поверхня зразка з 90 мас. % кальциту та 10 мас. % Neocryl B 880 (рис. 103 а) містить більше порожнин, ніж у випадку лише експонування у воді. Це може бути пов'язано з поганою адгезією частинок до поверхневого покриття, що дозволяє їм легше відриватися в потоці води, залишаючи на поверхні більшу частину окисленої полімерної частини.

При цьому плівки залишкового полімеру між частинками також не видно, як це було при дії статичної води (пор. з Рис. 103 а) за рахунок їх УФ-абляції. Це припущення додатково підтверджується результатами рентгенофлуорисцентного дослідження (табл. 34): при сумісній дії вода + УФ вміст вуглецю суттєво зменшується, а вміст кисню збільшується як для композитів на основі карбонату кальцію, так і на основі кремнезему.

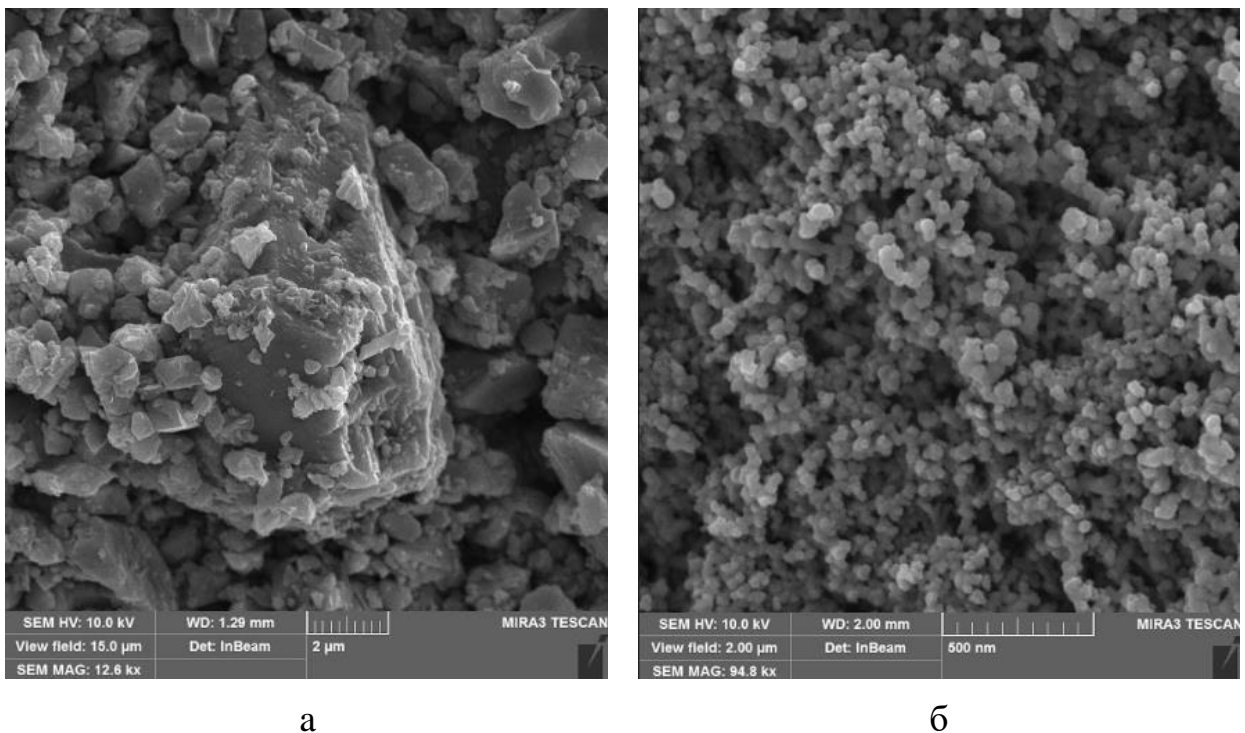


Рисунок 103 – Поверхня (а) 90% CaCO₃-tSt + 10% Neocryl B 880 та (б) 37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880 після 16 (а) та 6 (б) циклів опромінення УФ та динамічної дії води

Структура поверхні покриття на основі кремнезему (рис. 103. б) також змінюється за рахунок абляції полімерної фракції.

Для пояснення феномену підвищення кута змочування деяких зразків покриттів можна використати наступну модель. Полімерна матриця є найбільш вразливою складовою композиційного покриття порівняно з модифікованим шаром частинок, тобто швидкість її руйнування в умовах випробувань є вищою. Змочування з часом зменшує міцність контакту частинок з полімерною матрицею що обумовлює їх вимивання. Це, разом з тертям обумовленим динамічною течією води, призводить до того, що частинки видаляються з поверхні, змінюючи текстуру, і в кінцевому підсумку втрачають здатність забезпечувати стійкий стан Кассі. Матриця продовжує руйнуватися, і внутрішні шари частинок виходять на поверхню покриття. Ця свіжа поверхня частинок і дає початок водовідштовхувальним властивостям (табл. 36).

Таблиця 36 – Хімічний склад поверхні зразків за даними рентгенофлюорисцентного аналізу

Елемент	Елементний складу в ат. % у зразку:			
	90% CaCO ₃ -tSt + 10% Neocryl B 880		37,5% R972 + 62,5% Neocryl B 880	
	Вихідне покриття	16 циклів комплексного тесту	Вихідне покриття	16 циклів комплексного тесту
C	43	25	77	40
O	42	55	18	39
Ca	15	20	-	-
Si	-	-	5	21

Варто зазначити, що цей механізм працює, коли покриття містить достатню кількість полімерної фази і не витрачається занадто швидко, як у випадку зі зразком з 90 мас. ч. кальциту і 10 мас. ч. Neocryl B 880, де швидкість відриву частинок настільки висока, що утворення метастабільної текстури неможливе. Окислення

поверхні полімеру і збільшення вмісту полярних груп є додатковим фактором, який необхідно враховувати, оскільки при цьому знижується власний кут змочування поверхні водою.

Використання описаного механізму відкриває можливість розробки об'ємних гідрофобних композитів, здатних зберігати високі гідрофобні властивості в складних умовах навколишнього середовища. Ефективність таких систем може бути покращена за рахунок вибору полімерів, стійких до ультрафіолетового випромінювання та механічних навантажень, а також використання частинок, які мають початково ієрархічну нано- та мікроструктуру і збільшений розмір частинок. Подальший контроль швидкості деградації матриці може бути забезпечений за рахунок використання нанорозмірних фотокаталізаторів [293]. Покриття з такими властивостями можуть бути отримані на чистих нанорозмірних текстуроутворюючих частинках наповнювачів або їх агрегатах з використанням значно більш стабільних полімерних сполук. Використовувані текстуроутворюючі частинки можуть бути замінені іншим матеріалом, придатним для гідрофобізації поверхні і має необхідну геометрію, наприклад, відходами виробництва, такими як червоний шлам [294], мелена зола-виносу [295] і т.д.

Таким чином, показано, що об'ємні співвідношення частинка/матриця, при яких покриття зберігає стан Кассі, визначаються в першу чергу розміром частинок наповнювача. Нанорозмірний діоксид кремнію та мікророзмірний карбонат кальцію в акриловому полімері мають критичний вміст полімеру 6 та 88 мас відповідно.

Встановлено, що при УФ-опроміненні деструкція полімерних матеріалів з утворенням на поверхні полярних функціональних груп відбувається зі значно більшою швидкістю, ніж руйнування обробного шару на поверхні гідрофобізованих частинок. При цьому силоксановий модифікатор є найбільш стабільним, що підтверджується даними досліджень [296-297].

Занурення у воду проявляється у втраті текстуроутворюючих частинок з верхнього шару покриттів, що призводить до збільшення вмісту полімеру на поверхні і зниження стабільності стану за Кассі.

В умовах комплексної дії потоку води та УФ-опромінення відбувається вимивання текстуроутворюючих частинок разом з деструкцією полімеру. Це призводить до майже двократного погіршення стабільності водовідштовхувальних властивостей. При цьому текстури на основі наночастинок менш стійкі до агресивних факторів, ніж текстури, сформовані мікрочастинками, що також підтверджено авторами роботи [298].

Запропоновано механізм руйнування органо-мінеральних покриттів, текстура яких сформована шляхом наповнення полімерних матриць дисперсними частинками, який базується на балансі швидкостей деструкції полімеру, відриву частинок внаслідок тертя водного потоку та деградації обробленого поверхневого шару. Цей механізм був покладений в основу розробки серії об'ємних водовідштовхувальних покриттів в наступному розділі.

6.6. Водовідштовхуючі адитивні покриття зі здатністю до відновлення за рахунок механічної активації

Використання адитивних покриттів на основі комбінації мікро- та нанопоповнювачів відкриває можливості до одержання поверхонь, які здатні до відновлення водовідштовхуючих властивостей шляхом втрати поверхневого шару та відкриття наступного механічним шляхом. Цей принцип було реалізовано на прикладі композиції (табл. 37) з стирол-акрилатним плівкоутворювачем та комплексом формуючих текстуру елементів, який включав наночастинки диоксиду кремнію, гідрофобізованого диметилдихлорсиланом та мікророзмірними частинками карбонату кальцію двох фракцій з поверхневою обробкою поліметилгідридсилоксаном, Носієм в композиції виступав розчинник полімеру –

ксилол, а після диспергування в його середовищі зразки наносилися на поверхню скляного субстрату методом пневматичного напилення товщиною 200 мкм.

Таблиця 37 – Склад водовідштовхувальної композиції зі здатністю до самовідновлення

Компонент	Вміст, мас. %
Neocryl B 880	6,0
CaCO ₃ d _{50%} =25 мкм	75,4
CaCO ₃ d _{50%} =3 мкм	14,0
SiO ₂ d _{50%} =25 нм	4,0
УФ стабілізатор HALS	0,6

Початкові значення кутів змочування склали 155°, гістерезис змочування знаходився в межах 5-7°, а кут скочування був лише 3-4°, що дає підстави вважати одержане покриття супергідрофобним [299]. Після експонування покриттів в умовах опромінення УФ світлом протягом 4 циклів за стандартом ASTM D 4329 значення кута змочування впало до 116°, а після 5 циклу – до 76°, відповідно кут скочування підвищився до 90° (рис. 104), а гістерезис – до 53°.

Для відновлення водовідштовхуючої здатності покриттів було проведено механічне видалення верхнього шару за допомогою мікрофібри. З метою встановлення товщини шару покриття, який треба видалити для відновлення початкового рівня властивостей, товщина залишкового шару покриття фіксувалася після кожного циклу стирання за якого в середньому видалялося по 5-7 мкм поверхні композиту (рис. 105). Після стирання поверхня кожен раз обдувалася стисненим повітрям щоб уникнути контамінації уламками видаленої структури.

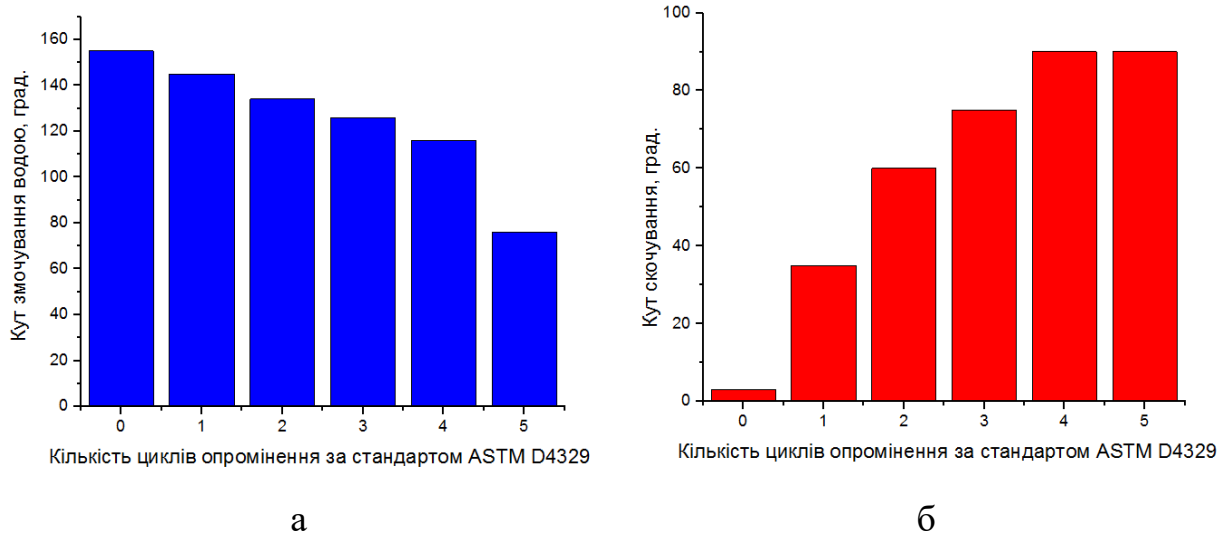


Рисунок 104 – Зміна водовідштовхування об'ємних супергідрофобних покриттів під час уф-опромінення: а – кута змочування; б – кута скошування.

Значення кута змочування покриття після такого механічного відновлення склали 158° , скошування – 5° , а гістерезису – до 6° . При цьому, середня товщина шару, який необхідно видалити складає 25-30 мкм, тобто є порівняною з розміром частинок крупнішої мікророзмірної фракції.

Встановлення, що в умовах експлуатації в якості архітектурного стінового покриття в промисловій атмосфері, ця композиція втрачає супергідрофобність після 3-4 місяців експлуатації. Надалі вона зберігає водовідштовхування (кут змочування вище 90°) ще протягом 6 місяців, після чого її верхні шари гідрофілізуються. Шар покриття товщиною 150-180 мкм може забезпечувати, таким чином, тривалість сталої супергідрофобності протягом приблизно 2 років, після чого воно має бути нанесено повторно. В якості звичайного водовідштовхуючого фасадного покриття воно може слугувати до 3 років. Основним призначенням покриттів такого типу можуть бути системи захисту фасадів від бруду та пилу, в тому числі контамінацій з міської або промислової атмосфер, оскільки окрім звичайного для супергідрофобних поверхонь самоочищення в струмені води (дощу), можуть бути оновлені механічно, а також мають порівняно невелику собівартість.

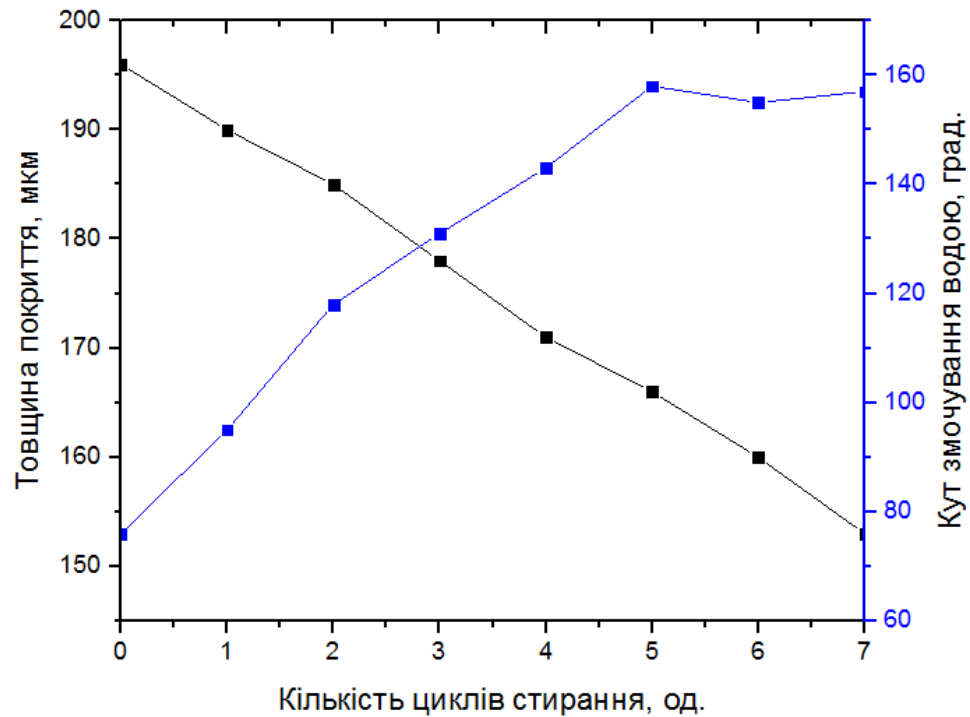


Рисунок 105 – Кінетика відновлення водовідштовхування під час механічного стирання верхніх шарів покриття

Таким чином, показано, що за рахунок використання збіднених на плівкоутворювач композитів, до складу яких входять мікро- та нанорозмірні елементи текстури можливо одержати покриття що виявляють супергідрофобні властивості та здатні до відновлення за рахунок видалення поверхневого шару.

В перспективі, на основі даної технології можливо одержання поверхонь здатних до самовідновлення в атмосферних умовах, для чого повинна бути вирішена проблема контрольованого розкладу полімерного плівкоутворювача, наприклад за рахунок дії ультрафіолету [300], що потребуватиме вирішення проблеми утворення полярних продуктів деструкції [301] або передбачення механізму самовідновлення [302].

Висновки до розділу 6

В розділі розглянуто зв'язок між структурними особливостями текстурованих водовідштовхуючих поверхонь та стійкістю їх властивостей в умовах оточуючого атмосферного середовища, зокрема під дією води, ультрафіолетового випромінювання, зносу абразивними частинками та дії комплексу факторів.

Показано, що абразивна стійкість водовідштовхуючих адитивних покриттів може бути забезпечена за рахунок наявності наряду з нанорозмірною мікророзмірної фракції, наприклад псевдокубічних частинок карбонату кальцію діаметром 25 та 4,7 мкм, які при масовому співвідношенні 2,5:1 виявляють синергічний ефект підвищення зносостійкості в 5 разів у порівнянні з композицією лише на основі наночастинок. На основі потрійної системи цих наповнювачів розроблено супергідрофобну композицію здатну до відновлення за рахунок механічного стирання поверхневого шару з показниками кута змочування 158° , скочування – 5° , а гістерезису змочування – до 6°

Вперше показано що покриття на основі гідрофобізованого перлітового відсіву виявляють близькі до супергідрофобних водовідштовхуючі властивості, є стійкими до стирання та зберігають підвищені значення кутів змочування – $140-150^\circ$ протягом всього процесу механічної деструкції.

Досліджено процеси деструкції текстурованих адитивних покриттів в умовах дії ультрафіолетового опромінення. Показано, що найбільш вразливим компонентом таких систем є полімерні матриці стирол-акрилатного та ацетобутиратного типів, в той час як силанові шари гідрофобізаторів на поверхні частинок залишаються стабільними.

Вперше показано, що в умовах статичної дії води відбувається набрякання полімерних матриць адитивних покриттів, що призводить до втрати частини формуючих рельєф неорганічних гідрофобізованих частинок та, відповідно, зниження стабільності стану Касі, що виражається в падінні значень кута

змочування на $35 - 45^\circ$. Дане погіршення водовідштовхування є певною мірою оборотним і після висихання значення кутів змочування відновлюються до рівня на $10 - 12^\circ$ нижче від початкових.

Встановлено що в умовах дії комбінації деструкційних факторів: потоку води та ультрафіолетового випромінювання відбувається більш виражене винесення формуючих текстуру елементів з поверхні покриттів ніж в статичних умовах та абляція залишкових полімерних структур. Вперше показано, що для композицій на основі мікронізованого кальциту після 8 циклів випробування спостерігається підвищення водовідштовхуючих властивостей за рахунок відновлення поверхні.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях (Додаток А): [3, 8, 11, 12, 20, 26, 27, 39]

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-прикладну проблему створення стійких структур супергідрофобних поверхонь методами адитивного нанесення органомінеральних покриттів та екстрактивною фемтосекундною лазерною абляцією.

1. Критичний аналіз існуючих підходів одержання водовідштовхувальних поверхонь, які використовують стан Касі показав що подолання недоліків сучасних водовідштовхуючих покриттів, а саме – низької масштабованості та зниженої стійкості до факторів оточуючого середовища може бути здійснено використанням двох основних підходів: формування на поверхнях адитивних покриттів на основі полімерних матриць і високодисперсних оксидних, силікатних і карбонатних наповнювачів та створення екстрактивних структур методом фемтосекундної лазерної абляції;
2. Для вирішення проблем масштабованості та підвищеної собівартості водовідштовхуючих структур обрано екстрактивну технологію фемтосекундної лазерної абляції та адитивну - пневматичного нанесення органомінеральних покриттів. Розроблено метод дослідження змочуваності текстурованих поверхонь, який є чутливим до переходу між станами змочування Касі та Венцеля на основі модифікованих підходів Зісмана та Оуенса-Вендта. Удосконалено методи дослідження стійкості супергідрофобних поверхонь до дії агресивних факторів зовнішнього середовища.
3. Запропоновано підхід до вибору мікро- та нанорозмірних дисперсних оксидних, силікатних і карбонатних наповнювачів як елементів структури адитивних покриттів та модифікації їх поверхні. Показано що основою для формування нанорівня текстур можуть бути частинки диоксиду кремнію - продукти синтезу Стобера та пірогенного синтезу з розміром в межах 30 - 1400 нм, оброблені диметилдихлорсиланом для досягнення значень поверхневої енергії 23,5 мДж/м². Показано що формування мікрорівня текстур з показниками кута змочування до 150° можливе при використанні дисперсних частинок кальциту,

оксиду алюмінію, перлітового відсіву та валоризованих відходів – фільтр-перліту і червоного шламу. Показано, що використання кермнійорганічних модифікаторів типу гідридсилоксанів та алкоксисиланів забезпечує підвищення кутів змочування на $10-15^\circ$ у порівнянні з аналогічними структурами, обробленими традиційними вуглеводневими модифікаторами – олеїною та стеариною кислотами.

4. Науково обґрунтовано формування водовідштовхуючих властивостей у покриттів з ієрархічною структурою на основі акрилатної та ацетобутиратної матриць при умові надкритичного вмісту дисперсних текстуруючих елементів: кальциту, оксидів алюмінію і кремнію, силікатів. Показано що значення їх критичної концентрації визначається розвиненістю поверхні та кристалічністю матриці. Стан супергідрофобності (кут змочування водою вище 155° , скочування до 4° та гістерезису до 10°) на таких адитивних поверхнях досягається при умові одночасного використання мікро- і нанорозмірних частинок;
5. Показано що ефективні водовідштовхуючі текстури сформовані на поверхні сталі та алюмінію фемтосекундною лазерною абляцією мають розмір первинних елементів 20-30 нм, ієрархічну структуру та кут змочування в діапазоні $155-165^\circ$ після модифікації сіліційорганічними та фтор-сіліційорганічними сполуками. Показано що перехід від карболанцюгових до кремнійорганічних модифікаторів дозволяє підвищити стабільність стану Касі на $8-10$ мДж/м² (до 48 мДж/м²).
6. Встановлено закономірності втрати водовідштовхуючих властивостей текстурованих поверхонь під дією агресивних середовищ: абразивного зношування в потоці частинок, дії статичної та динамічної води, ультрафіолету, рідин з поверхневим натягом нижче 72 мДж/м². Обґрунтовано необхідність профілювання складу покриттів в залежності від типу основного деструкційного фактору. Так, при дії потоку абразивних частинок ефективним буде підвищення вмісту плівкоутворювача з високою ударною в'язкістю, при дії ультрафіолетового випромінювання – навпаки, зниження кількості матриці та підвищення вмісту нанофракції текстуруючих елементів, при статичній дії води – підбір найменш гігроскопічної матриці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. De Freitas, V. P., & Delgado, J. (2013). Durability of building materials and components. In *Building pathology and rehabilitation*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37475-3>
2. Della Volpe, C., Maniglio, D., Brugnara, M., Siboni, S., & Morra, M. (2004). The solid surface free energy calculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 434–453. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.049>
3. Narayanaswamy, N., & Ward, C. A. (2019). Specific Surface Area, Wetting, and Surface Tension of Materials from N₂ Vapor Adsorption Isotherms. *Journal of Physical Chemistry. C*/Journal of Physical Chemistry. C, 123(30), 18336–18346. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02804>
4. Charfeddine, I., Majesté, J., Carrot, C., & Lhost, O. (2021). Surface tension and interfacial tension of polyolefins and polyolefin blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(14). <https://doi.org/10.1002/app.51885>
5. Latthe, S. S., Terashima, C., Nakata, K., & Fujishima, A. (2014). Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of Lotus leaf. *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual*, 19(4), 4256–4283. <https://doi.org/10.3390/molecules19044256>
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. An essay on the cohesion of fluids. (1805). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
8. Pashley, R. M., & Israelachvili, J. N. (1981). A comparison of surface forces and interfacial properties of mica in purified surfactant solutions. *Colloids and Surfaces*, 2(2), 169–187. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80006-6](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80006-6)
9. Girifalco, L. A., & Good, R. J. (1957). A theory for the estimation of surface and interfacial energies. i. Derivation and application to interfacial tension. *Journal of Physical Chemistry*, 61(7), 904–909. <https://doi.org/10.1021/j150553a013>

10. Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M., & Ueda, Y. (1999). The lowest surface free energy based on $-CF_3$ alignment. *Langmuir*, 15(13), 4321–4323. <https://doi.org/10.1021/la981727s>
11. Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y. C., & Barthlott, W. (2009). Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter*, 5(7), 1386. <https://doi.org/10.1039/b818940d>
12. Wenzel, R. N. (1936). Resistance Of Solid Surfaces To Wetting By Water. *Industrial and Engineering Chemistry/Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
13. Wenzel, R. N. (1949). Surface roughness and contact angle. *the Journal of Physical & Colloid Chemistry/Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 53(9), 1466–1467. <https://doi.org/10.1021/j150474a015>
14. Cassie, A. B. D., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
15. Choi, W., Tuteja, A., Mabry, J. M., Cohen, R. E., & McKinley, G. H. (2009). A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.027>
16. Roach, P., Shirtcliffe, N., & Newton, M. (2008). Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 4(2), 224–240. <https://doi.org/10.1039/b712575p>
17. Quéré, D. (2005). Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics*, 68(11), 2495–2532. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/11/r01>
18. Chow, R. (1983). On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 137, 1–29. <https://doi.org/10.1017/s002211208300227x>
19. Reyssat, M., & Quéré, D. (2009). Contact angle hysteresis generated by strong dilute defects. *the Journal of Physical Chemistry. B*, 113(12), 3906–3909. <https://doi.org/10.1021/jp8066876>

20. Gleiche, M., F. L., & Fuchs, H. (2000). Nanoscopic channel lattices with controlled anisotropic wetting. *Nature*, 403(6766), 173–175. <https://doi.org/10.1038/35003149>
21. Herminghaus, S. (2000). Roughness-induced non-wetting. *Europhysics Letters*, 52(2), 165–170. <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00418-8>
22. 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>
23. Marmur, A. (2003). Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? *Langmuir*, 19(20), 8343–8348. <https://doi.org/10.1021/la0344682>
24. Wolansky, G., & Marmur, A. (1999). Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1–3), 381–388. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(99\)00098-9](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00098-9)
25. Brandon, S., Haimovich, N., Yeger, E., & Marmur, A. (2003). Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(1), 237–243. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00285-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00285-6)
26. Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avci, Y., & Mert, O. (2003). Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface. *Science*, 299(5611), 1377–1380. <https://doi.org/10.1126/science.1078365>
27. Levkin, P. A., Švec, F., & Fréchet, J. M. J. (2009). Porous Polymer Coatings: a Versatile Approach to Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1993–1998. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801916>
28. Kijlstra, J., Reihs, K., & Klamt, A. (2002). Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1–3), 521–529. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00089-4)
29. Krasovitski, B., & Marmur, A. (2005). Drops Down the Hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate. *Langmuir*, 21(9), 3881–3885. <https://doi.org/10.1021/la0474565>

30. Patankar, N. A. (2010). Hysteresis with Regard to Cassie and Wenzel States on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 26(10), 7498–7503. <https://doi.org/10.1021/la904286k>
31. Chen, W., Fadeev, A. Y., Hsieh, M., Öner, D., Youngblood, J. P., & McCarthy, T. J. (1999). Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples. *Langmuir*, 15(10), 3395–3399. <https://doi.org/10.1021/la990074s>
32. Öner, D., & McCarthy, T. J. (2000). Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16(20), 7777–7782. <https://doi.org/10.1021/la000598o>
33. Krumpfer, J., & McCarthy, T. J. (2010). Contact angle hysteresis: a different view and a trivial recipe for low hysteresis hydrophobic surfaces. *Faraday Discussions*, 146, 103. <https://doi.org/10.1039/b925045j>
34. Law, K. (2021). Contact Angle Hysteresis on Smooth/Flat and Rough Surfaces. Interpretation, Mechanism, and Origin. *Accounts of Materials Research*, 3(1), 1–7. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00051>
35. Chen, Y. L., Helm, C. A., & Israelachvili, J. N. (1991). Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 95(26), 10736–10747. <https://doi.org/10.1021/j100179a041>
36. Johnson, R. E., & Dettre, R. H. (1964). Contact angle hysteresis. In *Advances in chemistry series* (pp. 112–135). <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch007>
37. Lafuma, A., & Quéré, D. (2003). Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2(7), 457–460. <https://doi.org/10.1038/nmat924>
38. Quéré, D. (2008). Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, 38(1), 71–99. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>
39. Patankar, N. A. (2004). Mimicking the Lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir*, 20(19), 8209–8213. <https://doi.org/10.1021/la048629t>
40. Patankar, N. A. (2004a). Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. *Langmuir*, 20(17), 7097–7102. <https://doi.org/10.1021/la049329e>

41. Nosonovsky, M., & Bhushan, B. (2008). Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 20(22), 225009. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/22/225009>
42. Butt, H., Liu, J., Koynov, K., Straub, B. B., Hinduja, C., Roismann, I., Berger, R., Li, X., Vollmer, D., Steffen, W., & Kappl, M. (2022). Contact angle hysteresis. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 59, 101574. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101574>
43. Anantharaju, N., Panchagnula, M. V., Vedantam, S., Neti, S., & Tatić-Lučić, S. (2007). Effect of Three-Phase contact line topology on dynamic contact angles on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 23(23), 11673–11676. <https://doi.org/10.1021/la702023e>
44. Extrand, C. W. (1998). A thermodynamic model for contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 207(1), 11–19. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5743>
45. Extrand, C. W. (2002). Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces. *Langmuir*, 18(21), 7991–7999. <https://doi.org/10.1021/la025769z>
46. Makkonen, L. (2017). A thermodynamic model of contact angle hysteresis. *Journal of Chemical Physics Online/the Journal of Chemical Physics/Journal of Chemical Physics*, 147(6). <https://doi.org/10.1063/1.4996912>
47. Johnson, R. E., & Dettre, R. H. (1964b). Contact Angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface. *Journal of Physical Chemistry*, 68(7), 1744–1750. <https://doi.org/10.1021/j100789a012>
48. Nosonovsky, M., & Bhushan, B. (2005). Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Microsystem Technologies*, 11(7), 535–549. <https://doi.org/10.1007/s00542-005-0602-9>
49. Zhang, J., Xu, B., Zhang, P., Cai, M., & Li, B. (2023). Effects of surface roughness on wettability and surface energy of coal. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1054896>

50. Zhang, J., Xue, L., & Han, Y. (2004). Fabrication gradient surfaces by changing polystyrene microsphere topography. *Langmuir*, 21(1), 5–8. <https://doi.org/10.1021/la047584t>
51. Ge, H., Song, Y., Jiang, L., & Zhu, D. (2006). One-step preparation of polystyrene colloidal crystal films with structural colors and high hydrophobicity. *Thin Solid Films*, 515(4), 1539–1543. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.022>
52. Synytska, A., Ionov, L., Dutschk, V., Stamm, M., & Grundke, K. (2008). Wetting on Regularly Structured Surfaces from “Core–Shell” Particles: Theoretical Predictions and Experimental Findings. *Langmuir*, 24(20), 11895–11901. <https://doi.org/10.1021/la8010585>
53. Raj, R., Enright, R., Zhu, Y., Adera, S., & Wang, E. N. (2012). Unified model for contact angle hysteresis on heterogeneous and superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 28(45), 15777–15788. <https://doi.org/10.1021/la303070s>
54. Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N., & Tsujii, K. (1996). Super-Water-Repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12(9), 2125–2127. <https://doi.org/10.1021/la950418o>
55. Cottin-Bizonne, C., Barentin, C., & Bocquet, L. (2012). Scaling laws for slippage on superhydrophobic fractal surfaces. *Physics of Fluids*, 24(1). <https://doi.org/10.1063/1.3674300>
56. Synytska, A., Ionov, L., Grundke, K., & Stamm, M. (2009). Wetting on Fractal Superhydrophobic Surfaces from “Core–Shell” Particles: A Comparison of Theory and Experiment. *Langmuir*, 25(5), 3132–3136. <https://doi.org/10.1021/la803120d>
57. Jopp, J., Gröll, H., & Yerushalmi–Rozen, R. (2004). Wetting behavior of water droplets on hydrophobic microtextures of comparable size. *Langmuir*, 20(23), 10015–10019. <https://doi.org/10.1021/la0497651>
58. Campos, R., Guenther, A. J., Meuler, A. J., Tuteja, A., Cohen, R. E., McKinley, G. H., Haddad, T. S., & Mabry, J. M. (2012). Superoleophobic Surfaces through Control of Sprayed-on Stochastic Topography. *Langmuir*, 28(25), 9834–9841. <https://doi.org/10.1021/la301480s>
59. Whitehouse, D., & Archard, J. F. (1970). The properties of random surfaces of significance in their contact. *Proceedings of the Royal Society of London. Series*

- a, *Mathematical and Physical Sciences*, 316(1524), 97–121. <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0068>
60. Greenwood, J. A., & Williamson, J. (1966). Contact of nominally flat surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series a, Mathematical and Physical Sciences*, 295(1442), 300–319. <https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0242>
61. Vinogradova, O. I., & Yakubov, G. E. (2006). Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 73(4). <https://doi.org/10.1103/physreve.73.045302>
62. Kunert, C., & Harting, J. (2008). Simulation of fluid flow in hydrophobic rough microchannels. *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, 22(7), 475–480. <https://doi.org/10.1080/10618560802238234>
63. Herminghaus, S. (2012). Wetting, spreading, and adsorption on randomly rough surfaces. *the European Physical Journal. E, Soft Matter and Biological Physics/the European Physical Journal. E, Soft Matter*, 35(6). <https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12043-8>
64. Long, J., Hyder, M., Huang, R. Y. M., & Chen, P. (2005). Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 118(1–3), 173–190. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.004>.
65. Kusumaatmaja, H., & Yeomans, J. M. (2007). Modeling contact angle hysteresis on chemically patterned and superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 23(11), 6019–6032. <https://doi.org/10.1021/la063218t>.
66. Eral, H. B., Mannerje, D. J. C. M. '., & Oh, J. M. (2012). Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science/Colloid & Polymer Science*, 291(2), 247–260. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2796-6>
67. Extrand, C. W., & Kumagai, Y. (1995). Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(2), 515–521. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1130>.

68. De Gennes, P. G. (1985). Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3), 827–863. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.57.827>.
69. Bormashenko, E., Bormashenko, Y., Whyman, G., Pogreb, R., Musin, A., Jager, R., & Barkay, Z. (2008). Contact Angle Hysteresis on Polymer Substrates Established with Various Experimental Techniques, Its Interpretation, and Quantitative Characterization. *Langmuir*, 24(8), 4020–4025. <https://doi.org/10.1021/la703875b>.
70. 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).
71. Bormashenko, E., Pogreb, R., Whyman, G., & Erlich, M. (2007). Cassie–Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: Is the dynamic Cassie–Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair? *Langmuir*, 23(12), 6501–6503. <https://doi.org/10.1021/la700935x>.
72. Xiu, Y., Zhu, L., Hess, D. W., & Wong, C. (2007). Hierarchical silicon etched structures for controlled Hydrophobicity/Superhydrophobicity. *Nano Letters*, 7(11), 3388–3393. <https://doi.org/10.1021/nl0717457>.
73. Rothstein, J. P. (2010). Slip on superhydrophobic surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42(1), 89–109. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-121108-145558>.
74. Xiu, Y., Zhu, L., Hess, D. W., & Wong, C. (2008). Relationship between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Physical Chemistry. C/Journal of Physical Chemistry. C*, 112(30), 11403–11407. <https://doi.org/10.1021/jp711571k>.
75. Bhushan, B., Jung, Y. C., & Koch, K. (2009). Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions - Royal Society. Mathematical, Physical and Engineering Sciences/Philosophical Transactions - Royal Society. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1894), 1631–1672. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0014>.

76. Kouediatouka, A. N., Ma, Q., Liu, Q., Mawignon, F. J., Rafique, F., & Dong, G. (2022). Design Methodology and Application of Surface Texture: A review. *Coatings*, 12(7), 1015. <https://doi.org/10.3390/coatings12071015>
77. Heidari, G., & Hosseini, S. (2021). Electrochemical fabrication of superhydrophobic and superoleophilic coating: applications in corrosion-resistant surfaces and oil cleanup. *Bulletin of Materials Science/Bulletin of Materials Science*, 44(4). <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02538-8>
78. Saji, V. S. (2020). Superhydrophobic surfaces and coatings by electrochemical anodic oxidation and plasma electrolytic oxidation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 283, 102245. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102245>
79. Nicolas, M. (2008). Fabrication of superhydrophobic surfaces by electropolymerization of thiophene and pyrrole derivatives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(3–4), 365–377. <https://doi.org/10.1163/156856108x295446>
80. Zhang, D., Wang, L., Qian, H., & Li, Y. (2015). Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *JCT Research*, 13(1), 11–29. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6>
81. Nguyen, T. P. N., Dufour, R., Thomy, V., Senez, V., Boukherroub, R., & Coffinier, Y. (2014). Fabrication of superhydrophobic and highly oleophobic silicon-based surfaces via electroless etching method. *Applied Surface Science*, 295, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.166>
82. Huang, Y., Sarkar, D., & Chen, X. G. (2015). Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. *Applied Surface Science*, 356, 1012–1024. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.166>
83. Kumar, S., Elangovan, S., Mohanraj, R., & Narayanan, V. (2021). Significance of continuous wave and pulsed wave laser in direct metal deposition. *Materials Today: Proceedings*, 46, 8086–8096. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.041>

84. Raman, A., Jayan, J. S., Deeraaj, B., Saritha, A., & Joseph, K. (2021). Electrospun Nanofibers as Effective Superhydrophobic Surfaces: A Brief review. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101140. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101140>
85. Nuraje, N., Khan, W. S., Lei, Y., Ceylan, M., & Asmatulu, R. (2013). Superhydrophobic electrospun nanofibers. *Journal of Materials Chemistry. A*, 1(6), 1929–1946. <https://doi.org/10.1039/c2ta00189f>
86. M. Zhu, W. Zuo, H. Yu, W. Yang, Y. Chen (2006). Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material, *Journal of Materials Science*, 41, 3793–3797, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5910-z>.
87. A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen (2007). Designing superoleophobic surfaces, *Science*, 80, 318, 1618–1622, <https://doi.org/10.1126/science.1148326>.
88. Aljumaily, M. M., AlSaadi, M. A., Das, R., Hamid, S. B. A., Hashim, N. A., AlOmar, M. K., Alayan, H. M., Новиков, М. А., Alsalhy, Q. F., & Hashim, M. A. (2018). Optimization of the synthesis of superhydrophobic carbon nanomaterials by chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21051-3>
89. Hu, C., Yang, Z., Sun, Q., Ni, Z., Yan, G., & Wang, Z. (2020). Facile Preparation of a Superhydrophobic iPP Microporous Membrane with Micron-Submicron Hierarchical Structures for Membrane Distillation. *Polymers*, 12(4), 962. <https://doi.org/10.3390/polym12040962>
90. Liu, J., Xiao, X., Shi, Y., & Chen, W. (2014). Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation. *Applied Surface Science*, 297, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.053>
91. Wang, J., & Chen, H. (2020). Fabrication of a superhydrophobic surface by a template-assisted chemical deposition method. *Materials Express*, 10(8), 1346–1351. <https://doi.org/10.1166/mex.2020.1739>
92. Hashjin, R. R., Ranjbar, Z., Yari, H., & Momen, G. (2022). Tuning up sol-gel process to achieve highly durable superhydrophobic coating. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102282. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102282>

93. Wang, Y., Ge-Zhang, S., Mu, P., Wang, X., Li, S., Qiao, L., & Mu, H. (2023). Advances in Sol-Gel-Based Superhydrophobic Coatings for Wood: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(11), 9675. <https://doi.org/10.3390/ijms24119675>
94. Swain, B., Pati, A. R., Mallick, P., Mohapatra, S., & Behera, A. (2021). Development of highly durable superhydrophobic coatings by One-Step Plasma Spray methodology. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30(1–2), 405–423. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01132-4>
95. Pathreker, S., Chando, P., Chen, F., Biria, S., Li, H., Finkelstein, E. B., & Hosein, I. D. (2021). Superhydrophobic polymer composite surfaces developed via photopolymerization. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(9), 4661–4672. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00744>
96. Xu, L., Karunakaran, R. G., Guo, J., & Yang, S. (2012). Transparent, Superhydrophobic Surfaces from One-Step Spin Coating of Hydrophobic Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2), 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/am201750h>
97. Lin, J., Lin, F., Liu, R., Li, P., Fang, S., Ye, W., & Zhao, S. (2020). Scalable fabrication of robust superhydrophobic membranes by one-step spray-coating for gravitational water-in-oil emulsion separation. *Separation and Purification Technology*, 231, 115898. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115898>
98. Liu, M., Li, M., Xu, S., Han, Y., & Sun, H. (2020). Bioinspired superhydrophobic surfaces via Laser-Structuring. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00835>.
99. J.A. Syed, S. Tang, X. Meng (2017). Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application, *Scientific Reports*, 7, 1–17, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04651-3>.
100. Y. Zhao, Y. Tang, X. Wang, T. Lin (2010). Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy, *Applied Surface Science*, 256, 6736–6742, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.082>.

101. D. Qi, N. Lu, H. Xu, B. Yang, C. Huang, M. Xu, L. Gao, Z. Wang, L. Chi (2009). Simple approach to wafer-scale self-cleaning antireflective silicon surfaces, *Langmuir*, 25, 7769–7772, <https://doi.org/10.1021/la9013009>.
102. Wisdom, K. M., Watson, J. A., Qu, X., Liu, F., Watson, G. S., & Chen, C. (2013). Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(20), 7992–7997. <https://doi.org/10.1073/pnas.1210770110>
103. Latthe, S. S., Sutar, R. S., Kodag, V. S., Bhosale, A. K., Kumar, A. M., Sadasivuni, K. K., Xing, R., & Liu, S. (2019). Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications. *Progress in Organic Coatings*, 128, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.008>
104. Jin, Z., Hui, M., Pan, L., Liu, H., & Cheng, L. (2021). Superhydrophobic Self-Cleaning Hierarchical Micro-/Nanocomposite Coating with High Corrosion Resistance and Durability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(11), 4111–4121. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09059>
105. Santos-Simón, M., Ferrario, J., Benaduce-Ortiz, B., Ortiz-Zarragoitia, M., & Marchini, A. (2024). Assessment of the effectiveness of antifouling solutions for recreational boats in the context of marine bioinvasions. *Marine Pollution Bulletin*, 200, 116108. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116108>
106. Rasitha, T., Sofia, S., Anandkumar, B., & Philip, J. (2022). Long term antifouling performance of superhydrophobic surfaces in seawater environment: Effect of substrate material, hierarchical surface feature and surface chemistry. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129194. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129194>
107. Wen, S., Wang, P., & Wang, L. (2021). Preparation and antifouling performance evaluation of fluorine-containing amphiphilic silica nanoparticles. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 611, 125823. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125823>

108. M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg (2016). Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*, 1, 15003, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>.
109. H. Sojoudi, M. Wang, N.D. Boscher, G.H. McKinley, K.K. Gleason (2016). Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces, *Soft Matter*, 12 (7), 1938–1963, <https://doi.org/10.1039/C5SM02295A>.
110. S. Ozbay, C. Yuceel, H.Y. Erbil (2015). Improved icephobic properties on surfaces with a hydrophilic lubricating liquid, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (39), 22067–22077, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07265>.
111. R.C. Little, R.J. Hansen, D.L. Hunston, O.-K. Kim, R.L. Patterson, R.Y. Ting (1975). The drag reduction phenomenon. Observed characteristics, improved agents, and proposed mechanisms, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 14 (4), 283–296, <https://doi.org/10.1021/i160056a001>.
112. Ge, H., Liu, Y., & Liu, F. (2023). Up to Date Review of Nature-Inspired Superhydrophobic Textiles: Fabrication and Applications. *Materials*, 16(21), 7015. <https://doi.org/10.3390/ma16217015>
113. Saeed, A., Rehan, Z., Zhan, D., Zahid, M., Hu, Q., Haider, A. A., Tahir, S., Xu, W., & Liu, J. (2023). A facile approach for making superhydrophobic cotton fabric membrane for oil water separation. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 678, 132478. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132478>
114. Kao, L., Lin, W., Huang, C., & Tsai, P. (2023). Fabrication of robust and effective Oil/Water separating superhydrophobic textile coatings. *Membranes*, 13(4), 401. <https://doi.org/10.3390/membranes13040401>
115. Park, S., Kim, J., & Park, C. H. (2015). Superhydrophobic Textiles: Review of theoretical definitions, fabrication and functional evaluation. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 10(4), 155892501501000. <https://doi.org/10.1177/155892501501000401>

116. Chen, F., Quy, N. X., Kim, J., & Hama, Y. (2021). Investigation on Aesthetic and Water Permeability of Surface Protective Material under Accelerated Weathering. *Materials*, 14(22), 6896. <https://doi.org/10.3390/ma14226896>
117. Sun, T., Feng, L., Gao, X., & Jiang, L. (2005). Bioinspired Surfaces with Special Wettability. *Accounts of Chemical Research*, 38(8), 644–652. <https://doi.org/10.1021/ar040224c>
118. Li, X., Reinhoudt, D. N., & 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>
119. Shirtcliffe, N., McHale, G., Atherton, S., & Newton, M. (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>
120. Liu, K., Yao, X., & Jiang, L. (2010). Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3240. <https://doi.org/10.1039/b917112f>
121. Nguyen-Tri, P., Tran, H. N., Ouellet-Plamondon, C., Tuduri, L., Vo, D. N., Nanda, S., Mishra, A., Chao, H., & Bajpai, A. (2019b). Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in Organic Coatings*, 132, 235–256. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.042>
122. Ebert, D., & Bhushan, B. (2016). Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant surfaces using deep reactive ion etching on PDMS substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 481, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.035>
123. Brock, T., Groteklaes, M., & Mischke, P. (2010). *European Coatings Handbook*. William Andrew Pub.
124. Ellinas, K., Tserepi, A., & Gogolides, E. (2018). Superhydrophobic Fabrics with Mechanical Durability Prepared by a Two-Step Plasma Processing Method. *Coatings*, 8(10), 351. <https://doi.org/10.3390/coatings8100351>

125. 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>
126. 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>
127. Sebastian, D., Yao, C., & Lian, I. (2018). Abrasion resistance of superhydrophobic coatings on aluminum using PDMS/SiO₂. *Coatings*, 8(11), 414. <https://doi.org/10.3390/coatings8110414>
128. Kim, H., Nam, K., & Lee, D. Y. (2020). Fabrication of Robust Superhydrophobic Surfaces with Dual-Curing Siloxane Resin and Controlled Dispersion of Nanoparticles. *Polymers*, 12(6), 1420. <https://doi.org/10.3390/polym12061420>
129. Budinski, K. G. (1997). Resistance to particle abrasion of selected plastics. *Wear*, 203–204, 302–309. [https://doi.org/10.1016/s0043-1648\(96\)07346-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1648(96)07346-2)
130. Xiu, Y., Liu, Y., Hess, D. W., & Wong, C. P. (2010). Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces. *Nanotechnology*, 21(15), 155705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155705>
131. Chakraborty, A., Gottumukkala, N. R., & Gupta, M. C. (2023). Superhydrophobic surface by laser ablation of PDMS. *Langmuir*, 39(32), 11259–11267. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00818>
132. Kim, J., Kumar, U. P., Lee, S., Kim, C., & Lee, J. (2023). Implementation of durable superhydrophobic surfaces through dilution rate control of the PDMS coating on micro-nano surface structures. *Polymer*, 275, 125929. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125929>
133. Dalawai, S. P., Aly, M. a. S., Lathe, S. S., Xing, R., Sutar, R. S., Nagappan, S., Ha, C., Sadasivuni, K. K., & Liu, S. (2020). Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review. *Progress in Organic Coatings*, 138, 105381. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105381>

134. Latthe, S. S., Sutar, R. S., Kodag, V. S., Bhosale, A. K., Kumar, A. M., Sadasivuni, K. K., Xing, R., & Liu, S. (2019b). Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications. *Progress in Organic Coatings*, 128, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.008>
135. Ganesh, V., Raut, H. K., Nair, A. S., & Ramakrishna, S. (2011). A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41), 16304. <https://doi.org/10.1039/c1jm12523k>
136. 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>
137. Zhang, Z., Ou, J., & Wen, L. (2024). Perspective Chapter: Challenges in the Durability of Superhydrophobic Coatings pertinent to Unmanned Aerial Vehicle (UAV) icing Mitigation. In *IntechOpen eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1004081>
138. Zimmermann, J., Reifler, F. A., Schrade, U., Artus, G. R. J., & Seeger, S. (2007). Long term environmental durability of a superhydrophobic silicone nanofilament coating. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1–3), 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.033>
139. Tadanaga, K., Morinaga, J., Matsuda, A., & Minami, T. (2000). Superhydrophobic–Superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the Sol–Gel method. *Chemistry of Materials*, 12(3), 590–592. <https://doi.org/10.1021/cm990643h>
140. Cheng, Y., & Rodak, D. E. (2005). Is the lotus leaf superhydrophobic? *Applied Physics Letters*, 86(14). <https://doi.org/10.1063/1.1895487>
141. Narhe, R. D., & Beysens, D. (2006). Water condensation on a superhydrophobic spike surface. *Europhysics Letters*, 75(1), 98–104. <https://doi.org/10.1209/epl/i2006-10069-9>
142. Jung, Y. C., & Bhushan, B. (2007). Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces.

- Journal of Microscopy, 229(1), 127–140. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2007.01875.x>
143. Ucar, I. O., & Erbil, H. Y. (2012). Use of diffusion controlled drop evaporation equations for dropwise condensation during dew formation and effect of neighboring droplets. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 411, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.002>
144. Ghaffari, S., Aliofkhaezai, M., Darband, G. B., Zakeri, A., & Ahmadi, E. (2019). Review of superoleophobic surfaces: Evaluation, fabrication methods, and industrial applications. *Surfaces and Interfaces*, 17, 100340. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100340>
145. Calbo, L. J. (1987). *Handbook of Coatings Additives*.
146. Hellgren, A., Weissenborn, P., & Holmberg, K. (1999). Surfactants in water-borne paints. *Progress in Organic Coatings*, 35(1–4), 79–87. [https://doi.org/10.1016/s0300-9440\(99\)00013-2](https://doi.org/10.1016/s0300-9440(99)00013-2)
147. Flemming, M., Coriand, L., & Duparré, A. (2009). Ultra-hydrophobicity through stochastic surface roughness. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(3), 381–400. <https://doi.org/10.1163/156856108x370082>
148. Saleem, J., Baig, M. Z. K., & McKay, G. (2024). Transforming polypropylene waste into transparent anti-corrosion weather-resistant and anti-bacterial superhydrophobic films. *Journal of Hazardous Materials*, 466, 133597. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133597>
149. Xue, C., She, J., Zhang, J., & Ma, J. (2010). Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(3), 033002. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/3/033002>
150. Ghodrati, M., Mousavi-Kamazani, M., & Bahrami, Z. (2023). Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol–gel method for glass surfaces. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27811-0>

151. Iline-Vul, T., Bretler, S., Cohen, S., Perelshtein, I., Perkas, N., Gedanken, A., & Margel, S. (2021). Engineering of superhydrophobic silica microparticles and thin coatings on polymeric films by ultrasound irradiation. *Materials Today Chemistry*, 21, 100520. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100520>
152. Jalali, S. R. S., Sobat, S., & Farzi, G. (2018). Surface modification of silica nanoparticle using dichlorodimethylsilane for preparation of self-cleaning coating based on polyurethane and polydimethylsiloxane. *Materials Research Express*, 5(9), 095311. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad607>
153. Ensikat, H. J., Ditsche-Kuru, P., Neinhuis, C., & Barthlott, W. (2011). Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 152–161. <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.19>
154. Heiman-Burstein, D., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S. (2021). Hybrid Sol–Gel superhydrophobic coatings based on Alkyl Silane-Modified nanosilica. *Polymers*, 13(4), 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
155. Pawar, P. K., Xing, R., Kambale, R. C., Kumar, A., Liu, S., & Latthe, S. S. (2017). Polystyrene assisted superhydrophobic silica coatings with surface protection and self-cleaning approach. *Progress in Organic Coatings*, 105, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.01.016>
156. Gupta, R., Kumar, P., Yadav, V., Arora, S., Singh, D., Joshi, S., Chawla, A. K., & Biswas, A. (2016). Challenges and opportunities in fabrication of transparent superhydrophobic surfaces. *Current Nanoscience*, 12(4), 429–447. <https://doi.org/10.2174/1573413712666151216221401>
157. Da Silva, A. D. S., & Santos, J. H. Z. D. (2023). Stöber method and its nuances over the years. *Advances in Colloid and Interface Science (Print)*, 314, 102888. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102888>
158. Narayan, R., Nayak, U. Y., Raichur, A. M., & Garg, S. (2018). Mesoporous silica nanoparticles: A Comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics*, 10(3), 118. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10030118>

159. Wang, H., Wu, C., Chung, C., Lai, M., & Chung, T. (2006). Analysis of Parameters and Interaction between Parameters in Preparation of Uniform Silicon Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(24), 8043–8048. <https://doi.org/10.1021/ie060299f>
160. Tan, C., Bowen, B. D., & Epstein, N. (1987). Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(1), 290–293. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90458-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90458-9)
161. Meier, M., Ungerer, J., Klinge, M., & Nirschl, H. (2018). Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 538, 559–564. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.047>
162. Chou, K.-S., & Chen, C.C. (2003). Preparation and characterization of monodispersed silica colloids. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, 5(1), 31-35.
163. Chen, S., Dong, P., & Yang, G. (1997). The Size Dependence of Growth Rate of Monodisperse Silica Particles from Tetraalkoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189(2), 268–272. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4809>
164. Kim, K. D., & Kim, H. T. (2002). Formation of silica nanoparticles by hydrolysis of TEOS using a mixed Semi-Batch/Batch method. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 25(3), 183–189. <https://doi.org/10.1023/a:1020217105290>
165. Green, D., Jayasundara, S., Lam, Y., & Harris, M. T. (2003). Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation. *Journal of Non-crystalline Solids*, 315(1–2), 166–179. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(02\)01577-6](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(02)01577-6)
166. Chen, S. (1998). Preparation of monosize silica spheres and their crystalline stack. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 142(1), 59–63. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(98\)00276-3](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(98)00276-3)

167. Park, S. K., Kim, K. D., & Kim, H. T. (2002). Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 197(1–3), 7–17. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(01\)00683-5](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(01)00683-5)
168. Green, D., Lin, J., Lam, Y., Hu, M. Z., Schaefer, D. W., & Harris, M. T. (2003). Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(2), 346–358. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00610-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00610-6)
169. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Jusoh, I., Bakar, M. A., Adnan, R., & Chee, C. K. (2007). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1–3), 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.001>
170. Kim, S., Kim, H., Kim, S. G., & Kim, W. (2004). Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nano silica particles. *Ceramics International*, 30(2), 171–175. [https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(03\)00085-3](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(03)00085-3)
171. Wang, C., Zhang, Y., Dong, L., Fu, L., Bai, Y., Li, T., Xu, J., & Wei, Y. (2000). Two-Dimensional ordered arrays of silica nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 12(12), 3662–3666. <https://doi.org/10.1021/cm990738j>
172. Fink, J. K. (2011). *Petroleum Engineer’s guide to oil field chemicals and fluids*. Gulf Professional Publishing.
173. Hansen, C. T. (2007). *Hansen Solubility Parameters*. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
174. Mihajlović, S., Vučinić, Sekulić, Ž., Miličević, S., & Kolonja, B. (2013). Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technology*, 245, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.041>
175. Hu, Z., Zheng, S., Li, J., Zhang, S., Liu, M., Wang, Z., Li, J., & Sun, H. (2022). Pore structure and surface properties of diatomite with mechanical grinding and its influence on humidity control performance. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. <https://doi.org/10.37190/ppmp/153509>

176. Claesson, P. M., Wojas, N. A., Corkery, R. W., Dédinaite, A., Schoelkopf, J., & Tyrode, E. (2024). The dynamic nature of natural and fatty acid modified calcite surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(4), 2780–2805. <https://doi.org/10.1039/d3cp04432g>
177. Li, M., Yang, X., & Chen, J. (2020). Dry surface modification of heavy calcium carbonate powder with two modifiers. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 729(1), 012079. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/729/1/012079>
178. 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>
179. Della Volpe, C., & Siboni, S. (2000b). Acid–base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good–van Oss–Chaudhury theory. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14(2), 235–272. <https://doi.org/10.1163/156856100742546>
180. Brassard, J., Sarkar, D., & Perron, J. (2012). Fluorine based superhydrophobic coatings. *Applied Sciences*, 2(2), 453–464. <https://doi.org/10.3390/app2020453>
181. Bera, B., Carrier, O., Backus, E. H. G., Bonn, M., Shahidzadeh, N., & Bonn, D. (2018). Counteracting interfacial energetics for wetting of hydrophobic surfaces in the presence of surfactants. *Langmuir*, 34(41), 12344–12349. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02874>
182. Pel, A. (2001). Fatty acids: a versatile and sustainable source of raw materials for the surfactants industry. *Oilseeds and Fats, Crops and Lipids*, 8(2), 145–151. <https://doi.org/10.1051/ocl.2001.0145>
183. Labajos-Broncano, L., González-Martín, M., Bruque, J., & González-García, C. (2001). Comparison of the use of Washburn’s equation in the Distance–Time and Weight–Time imbibition techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233(2), 356–360. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7283>

184. Flaris, V., Montero, N., & Steinberg, C. (2012). Surface energy of polypropylene/polysulfone compatibilized blends. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 18(4), 222–227. <https://doi.org/10.1002/vnl.20307>
185. Rudawska, A., & Jacniacka, E. (2009). Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(4), 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008>
186. Ahmed, F., Zain-Ul-Abdein, M., Channa, I. A., Yaseen, M., Gilani, S. J., Makhdoom, M. A., Mansoor, M., Shahzad, U., & Bin-Jumah, M. (2022). Effect of ultrasonic surface mechanical Attrition Treatment-Induced nanograins on the mechanical properties and biocompatibility of pure titanium. *Materials*, 15(15), 5097. <https://doi.org/10.3390/ma15155097>
187. Paolucci, V., D'Olimpio, G., Lozzi, L., Mio, A. M., Ottaviano, L., Nardone, M., Nicotra, G., Le-Cornec, P., Cantalini, C., & Politano, A. (2020). Sustainable Liquid-Phase Exfoliation of Layered Materials with Nontoxic Polarclean Solvent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(51), 18830–18840. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04191>
188. Zhu, B., Ou, R., Liu, J., Yang, Y., Chen, S., Wei, G., & Zhang, Z. (2022). Fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical structure and their corrosion resistance and self-cleaning properties. *Surfaces and Interfaces*, 28, 101608. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101608>
189. Ha, S., Weitzmann, M. N., & Beck, G. R. (2013). Dental and skeletal applications of Silica-Based nanomaterials. In Elsevier eBooks (pp. 69–91). <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3127-5.00004-0>
190. Xu, J., Liu, Y., Guo, T., Sun, G., Luo, J., Liu, R., Tse, Y. S., & Ngai, T. (2022). Investigation of the contact angle and packing density of silica nanoparticles at a pickering emulsion interface fixed by UV polymerization. *Langmuir*, 38(14), 4234–4242. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03259>
191. Kuzema, P. O., Ларыта, И. B., Stavinskaya, O., Tsyba, N. N., & Teptix, B. A. (2020). Fumed silica with grafted silicon-hydride groups as a redox-active component in the composite with caffeic acid. *Dopovidi Nacionalnoï Akademii*

- Nauk Ukraïni/DopovìDì NaciOnal'noi Akademiï Nauk UkraïNi, 5, 78–85. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.078>
192. Kuzema, P. O., Korobeinyk, A. V., & Tetrìx, B. A. (2021). Spectroscopic study on peculiarities of fumed silica hydridesilylation with triethoxysilane under fluidized bed conditions. *Hìmiâ, Fizika Ta Tehnologìâ Poverhni/Hìmiâ, Fizika Ta Tehnologìâ Poverhni*, 12(4), 314–325. <https://doi.org/10.15407/hftp12.04.314>
193. Pakizeh, M., Moghadam, A. N., Omidkhal, M., & Namvar-Mahboub, M. (2013). Preparation and characterization of dimethyldichlorosilane modified SiO₂/PSf nanocomposite membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(3), 751–760. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0186-x>
194. 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>
195. Arkles, B., Kim, Y. M., & Pan, Y. (2010). The role of polarity in the structure of silanes employed in surface modification. In Brill Academic Publishers eBooks (pp. 51–64). <https://doi.org/10.1163/ej.9789004165915.i-348.37>
196. Garcia, F., Bolay, N. L., & Francès, C. (2002). Changes of surface and volume properties of calcite during a batch wet grinding process. *Chemical Engineering Journal*, 85(2–3), 177–187. [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(01\)00152-8](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(01)00152-8)
197. Bang, J., Jang, Y., Kim, W., Song, K. S., Jeon, C. W., Chae, S. C., Lee, S., Park, S., & Lee, M. G. (2012). Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.081>
- Saitō, M., & Yabe, A. (1984). Dispersion and polar force components of surface tension of oily soils. *Textile Research Journal*, 54(1), 18–22. <https://doi.org/10.1177/004051758405400104>
199. Gros, A. T., & Feuge, R. O. (1952). Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl

- esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 29(8), 313–317. <https://doi.org/10.1007/bf02639809>
200. Verma, S., & Singh, H. (2022). Predicting the conductive heat transfer through evacuated perlite based vacuum insulation panels. *International Journal of Thermal Sciences*, 171, 107245. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.107245>
201. Liang, P., Wang, H., Chen, C., Ge, F., Liu, D., Li, S., Han, B., Xiong, X., & Zhao, S. J. (2013). The use of Fourier Transform infrared spectroscopy for quantification of adulteration in virgin walnut oil. *Journal of Spectroscopy*, 2013, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/305604>
202. Rohman, A., & Man, Y. B. C. (2012). Quantification and classification of corn and sunflower oils as adulterants in olive oil using chemometrics and FTIR spectra. *the Scientific World Journal/ The Scientific World journal*, 2012, 1–6. <https://doi.org/10.1100/2012/250795>
203. Aksoy, Ö., Seydibeyoglu, E. A., Mocan, M., Sütçü, M., Ozveren-Ucar, N., & Seydibeyoglu, M. (2022). Characterization of perlite powders from Izmir, Türkiye region. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. <https://doi.org/10.37190/ppmp/155277>
204. Launer, P. J., & Arkles, B. (2013). Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Relationships. *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3696063>
205. Qi, Y. (2021). The neutralization and recycling of red mud – a review. *Journal of Physics. Conference Series*, 1759, 012004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1759/1/012004>
206. Babisk, M. P., Amaral, L. F., Da Silva Ribeiro, L., Vieira, C. M. F., Prado, U. S. D., Gadioli, M. C. B., Oliveira, M. S., Da Luz, F. S., Monteiro, S. N., & Da Costa Garcia Filho, F. (2020). Evaluation and application of sintered red mud and its incorporated clay ceramics as materials for building construction. *Journal of Materials Research and Technology/Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 2186–2195. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.049>

207. Salazar-Hernández, C., Salazar-Hernández, M., Mendoza-Miranda, J. M., Miranda-Avilés, R., 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>
208. 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>
209. Noor, M. Z. B. M., Sollahunddin, N. A., & Irawan, S. (2018). Surface Modification of Aluminium Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles (NPs) on Detection of Crude Oil Production. *Proceedings of Environment, Green Technology, and Engineering International Conference*. <https://doi.org/10.3390/proceedings2201273>
210. Silveira, N. C. G., Martins, M. L. F., Da Silva Bezerra, A. C., & Araújo, F. G. S. (2021). Red Mud from the Aluminium Industry: Production, Characteristics, and Alternative Applications in Construction Materials—A Review. *Sustainability*, 13(22), 12741. <https://doi.org/10.3390/su132212741>
211. Król, P. (2006). Determination of free surface energy values for ceramic materials and polyurethane surface-modifying aqueous emulsions. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(12), 2241–2248. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.011>
212. Kazak, Ö., Eker, Y. R., Akın, İ., Bingöl, H., & Tor, A. (2017). Green preparation of a novel red mud@carbon composite and its application for adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24(29), 23057–23068. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9937-x>
213. Pascariu, P., Olaru, N., Rotaru, A., & Airinei, A. (2020). Innovative Low-Cost Carbon/ZnO Hybrid Materials with Enhanced Photocatalytic Activity

- towards Organic Pollutant Dyes' Removal. *Nanomaterials*, 10(9), 1873. <https://doi.org/10.3390/nano10091873>
214. Rios, P. F., Dodiuk, H., Kenig, S., McCarthy, S. P., & Dotan, A. (2006). The effects of nanostructure and composition on the hydrophobic properties of solid surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(6), 563–587. <https://doi.org/10.1163/156856106777213302>
215. Lan, C., & Sun, Y. (2017). Influence of the surface properties of nano-silica on the dispersion and isothermal crystallization kinetics of PHB/silica nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 199, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.044>
216. Zhang, Y., & Sundararajan, S. (2008). Superhydrophobic engineering surfaces with tunable air-trapping ability. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(3), 035024. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/3/035024>
217. Tsai, P., Yang, Y. M., & Lee, Y. L. (2007). Hierarchically structured superhydrophobic coatings fabricated by successive Langmuir–Blodgett deposition of micro-/nano-sized particles and surface silanization. *Nanotechnology*, 18(46), 465604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/46/465604>
218. Teisala, H., Tuominen, M., & Kuusipalo, J. (2011). Adhesion mechanism of water droplets on hierarchically rough superhydrophobic rose petal surface. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2011/818707>
219. Zhang, X., Di, Q., Zhu, F., Sun, G., & Zhang, H. (2013). Superhydrophobic Micro/Nano Dual-Scale structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(2), 1539–1542. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.5986>
220. Yoon, Y., Kim, D., & Lee, J. (2014). Hierarchical micro/nano structures for super-hydrophobic surfaces and super-lyophobic surface against liquid metal. *Micro and Nano Systems Letters*, 2(1). <https://doi.org/10.1186/s40486-014-0003-x>

221. Veld, B. H. I., Groenendijk, M., & Fischer, H. E. (2008). On the Origin, Growth and Application of Ripples. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 3(3), 206–210. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2008.03.0014>
222. Gnilitzkyi, I., Derrien, T. J., Lévy, Y., Bulgakova, N. M., Mocek, T., & Orazi, L. (2017). High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>
223. Bukelis, T., Gaižauskas, E., Balachnaitė, O., & Paipulas, D. (2023). Femtosecond IR and UV laser induced periodic structures on steel and copper surfaces. *Surfaces and Interfaces*, 38, 102869. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102869>
224. Shuleiko, D. V., Martyshov, M. N., Amasev, D. V., Presnov, D. E., Zobotnov, S. V., Golovan, L. A., Казанский, А., & Кашкаров, П. К. (2020). Fabricating Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures with Electrophysical Anisotropy on Amorphous Silicon. *Nanomaterials*, 11(1), 42. <https://doi.org/10.3390/nano11010042>
225. Volpe, A., Gaudiuso, 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>
226. 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/Optics and Laser Technology*, 102, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.024>
227. Kulinich, S. A., & 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>
228. Ruiz-Cabello, F., Rodríguez-Valverde, M. A., & Cabrerizo-Vílchez, M. A. (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>

229. 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/Journal of Bionics Engineering*, 16(1), 13–26.
<https://doi.org/10.1007/s42235-019-0002-y>
230. 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>
231. Singh, N., Kakiuchida, H., Sato, T., Hönes, R., Yagihashi, M., Urata, C., & Hozumi, A. (2018). Omnipobic Metal Surfaces with Low Contact Angle Hysteresis and Tilt Angles. *Langmuir*, 34(38), 11405–11413.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02430>
232. Myronyuk, O., Prydatko, A. V., & Raks, V. (2016). Large-Scale solution for superhydrophobic surfaces. In *Springer proceedings in physics* (pp. 247–259).
https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_21
233. Fondeur, F. F., & Koenig, J. L. (1993). FT-IR characterization of the surface of aluminum as a result of chemical treatment. *the Journal of Adhesion/Journal of Adhesion*, 40(2–4), 189–205. <https://doi.org/10.1080/00218469308031284>
234. Мухуров, Н. И., Жвавий, С. П., Гасенкова, И. В., Терехов, С. Н., Першукевич, П. П., Орлович, В. А. (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>
235. 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>
236. 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/Journal of Industrial and Engineering Chemistry - Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.023>
237. Ryu, C., Kim, H., Lee, H., & In, J. (2024). Laser-induced selective wettability transition of 6061 aluminum alloy surfaces. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 38(4), 2143–2150. <https://doi.org/10.1007/s12206-024-0342-3>
238. Yang, Z., Liu, X., & Tian, Y. (2019b). Insights into the wettability transition of nanosecond laser ablated surface under ambient air exposure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 533, 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.082>
239. Becker, S., Merz, R., Hasse, H., & Kopnarski, M. (2016). Solvent cleaning and wettability of technical steel and titanium surfaces. *Adsorption Science & Technology*, 34(4–5), 261–274. <https://doi.org/10.1177/0263617416645110>
240. Lesbayev, B. T., Nazhipkyzy, M., Приходько, Н. Г., Solovyova, M. G., Смагулова, Г. Т., Turesheva, G. O., Auyelkhanqyzy, M., Mashan, T., & Mansurov, Z. (2014). Hydrophobic sand on the basis of superhydrophobic soot synthesized in the flame. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 02(01), 63–65. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.21011>
241. Čereška, D., Žemaitis, A., Kontenis, G., Nemickas, G., & Jonušauskas, L. (2022). On-Demand Wettability via Combining fs Laser Surface Structuring and Thermal Post-Treatment. *Materials*, 15(6), 2141. <https://doi.org/10.3390/ma15062141>
242. Wang, Y., Liu, X. W., Zhang, H., & Zhou, Z. (2015). Fabrication of self-healing super-hydrophobic surfaces on aluminium alloy substrates. *AIP Advances*, 5(4). <https://doi.org/10.1063/1.4905741>
243. Milne, A. J., & 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>

244. 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>
245. Fowkes, F. M. (1964). Contact angle, wettability and adhesion: The Kendall Award Symposium Honoring William A. Zisman, Los Angeles, Calif., April 2-3, 1963.
246. Bico, J., Thiele, U., & Quéré, D. (2002b). 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)
247. Kim, H., Saha, J. K., & Jang, J. (2012). Drying Transition of Water Confined between Hydrophobic Pillars. *Journal of Physical Chemistry. C*. *Journal of Physical Chemistry. C*, 116(36), 19233–19239. <https://doi.org/10.1021/jp302102k>
248. Kwon, T., Jang, J., Sim, G. H., Park, S., & 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>
249. Fedorova, N., Ottinger, B., Jovičić, 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>
250. Shi, S., Lv, C., & Zheng, Q. (2020b). Temperature-regulated adhesion of impacting drops on nano/microtextured monostable superrepellent surfaces. *Soft Matter*, 16(23), 5388–5397. <https://doi.org/10.1039/d0sm00469c>
251. Tuteja, A., Choi, W., Mabry, J. M., McKinley, G. H., & Cohen, R. E. (2008). Robust omniphobic surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(47), 18200–18205. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804872105>
252. Nairn, J. J., & Forster, W. A. (2017b). 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>

253. 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>
254. Ebnesajjad, S., & Ebnesajjad, C. (2013). Surface treatment of materials for adhesive bonding. William Andrew.
255. 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>
256. 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>
257. Adhesion Science and engineering: Surfaces, Chemistry and Applications. (2002). Elsevier Science.
258. Galet, L., Patry, S., & Dodds, J. A. (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>
259. Marmur, A. (2009). Solid-Surface characterization by wetting. *Annual Review of Materials Research*, 39(1), 473–489. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132425>
260. Liu, Z., Yu, X., & Wan, L. (2014). Capillary rise method for the measurement of the contact angle of soils. *Acta Geotechnica*, 11(1), 21–35. <https://doi.org/10.1007/s11440-014-0352-x>
261. Kaelble, D. H. (1970). Dispersion-Polar surface tension properties of organic solids. *the Journal of Adhesion/Journal of Adhesion*, 2(2), 66–81. <https://doi.org/10.1080/0021846708544582>
262. Tran, N. G., & Chun, D. (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>

263. Saitō, M., & Yabe, A. (1984b). Dispersion and polar force components of surface tension of oily soils. *Textile Research Journal*, 54(1), 18–22. <https://doi.org/10.1177/004051758405400104>
264. Gros, A. T., & Feuge, R. O. (1952b). Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 29(8), 313–317. <https://doi.org/10.1007/bf02639809>
265. Erbil, H. Y. (2020). Practical Applications of superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. *Langmuir*, 36(10), 2493–2509. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908>
266. Huang, X., & Yu, R. (2021b). Robust superhydrophobic and repellent coatings based on Micro/Nano SiO₂ and fluorinated epoxy. *Coatings*, 11(6), 663. <https://doi.org/10.3390/coatings11060663>
267. Zhang, Y., Zhang, L., Xiao, Z., Wang, S., & Yu, X. (2019). Fabrication of robust and repairable superhydrophobic coatings by an immersion method. *Chemical Engineering Journal*, 369, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.021>
268. 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>
269. 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>
270. Simovich, T., Wu, A., & 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>

271. Crawford, R. J., & Ivanova, E. P. (2015). Hydrophobicity of nonwetting soils. In Elsevier eBooks (pp. 51–65). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801109-6.00004-5>
272. Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Guo, F., Zhu, X., Men, X., & Ge, B. (2013). Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for Oil/Water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(15), 7208–7214. <https://doi.org/10.1021/am4015346>
273. Deng, X., Mammen, L., Butt, H., & 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>
274. 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 Journal of Chemistry*, 38(6), 2245–2249. <https://doi.org/10.1039/c3nj01592k>
275. Alam, P. (2011). Porous Particle-Polymer composites. In InTech eBooks. <https://doi.org/10.5772/18840>
276. Vudayagiri, S., Junker, M. D., & Skov, A. L. (2013b). 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>
277. Tokuda, K., Ogino, T., Kotera, M., & Nishino, T. (2014). Simple method for lowering poly(methyl methacrylate) surface energy with fluorination. *Polymer Journal*, 47(1), 66–70. <https://doi.org/10.1038/pj.2014.91>
278. Zhang, X., Jiang, Z., Li, M., Wang, G., Chou, A., Chen, L., Yan, H., & Zuo, Y. Y. (2014). Rapid spectrophotometric method for determining surface free energy of microalgal cells. *Analytical Chemistry*, 86(17), 8751–8756. <https://doi.org/10.1021/ac501940h>
279. 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>

280. Yin, Y., Liu, T., Chen, S., Liu, T., & Cheng, S. (2008). Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. *Applied Surface Science*, 255(5), 2978–2984. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.088>
281. Li, B., Huang, L., Huang, L., Ren, N., & Kong, X. (2016). Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Applied Surface Science*, 389, 585–593. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.137>
282. Taleb, S., Darmanin, T., & Guittard, F. (2018b). Switchable and reversible superhydrophobic surfaces: Part one. In *InTech eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73022>
283. 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>
284. Kumar, V., Verma, R., & Bairwa, H. K. (2022). Fabrication of superhydrophobic surfaces by laser surface texturing and autoxidation. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. <https://doi.org/10.5599/jese.1260>
285. Xiong, J., Sarkar, D., & Chen, X. G. (2017). Ultraviolet-Durable Superhydrophobic Nanocomposite Thin Films Based on Cobalt Stearate-Coated TiO₂ Nanoparticles Combined with Polymethylhydrosiloxane. *ACS Omega*, 2(11), 8198–8204. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01579>
286. Xiu, Y., Hess, D. W., & Wong, C. (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>
287. 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>

288. Cao, Z., Daly, M., Clémence, L., Geever, L. M., Major, I., Higginbotham, C. L., & Devine, D. M. (2016b). 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>
289. Chen, P. (2005). *Molecular interfacial phenomena of polymers and biopolymers*. Elsevier.
290. Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2(1). <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
291. Gong, X., & He, S. (2020b). 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>
292. Yang, C., Xing, X. H., Li, Z., & Zhang, S. (2020). A comprehensive review on water diffusion in polymers focusing on the Polymer–Metal interface combination. *Polymers*, 12(1), 138. <https://doi.org/10.3390/polym12010138>
293. Ge, J., Zhang, Z., Ouyang, Z., Shang, M., Liu, P., Li, H., & Guo, X. (2022). Photocatalytic degradation of (micro)plastics using TiO₂-based and other catalysts: Properties, influencing factor, and mechanism. *Environmental Research*, 209, 112729. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112729>
294. Tomar, A. S., Gupta, R., Singh, A., Salammal, S. T., Khan, M. A., & Mishra, D. C. (2022). Evaluation of corrosion protective properties of fly ash-red mud based geopolymer coating material for mild steel. *Materials Today: Proceedings*, 68, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.237>
295. Tiwari, S., & Saxena, M. (1999). Use of fly ash in high performance industrial coatings. *British Corrosion Journal*, 34(3), 184–191. <https://doi.org/10.1179/000705999101500824>
296. Xiu, Y., Zhu, L., Hess, D. W., & Wong, C. (2006). Superhydrophobicity and UV stability of polydimethylsiloxane/polytetrafluoroethylene (PDMS/PTFE)

- coatings. Conference: Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interface. <https://doi.org/10.1109/isapm.2006.1666008>
297. Lee, H., Hong, S., Lee, S., Byun, K., Kim, D., Jang, J., & Kim, H. J. (2023). UV-Blocking and transparent polydimethylsiloxane film for improving stability of perovskite photovoltaics. *ACS Applied Optical Materials*, 1(7), 1208–1216. <https://doi.org/10.1021/acsaom.3c00002>
298. Padhan, M., Marathe, U., & Bijwe, J. (2023). A comparative assessment of nano and microparticles of carbides for performance augmentation of UHMWPE in abrasive and erosive wear modes. *Wear*, 514–515, 204568. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204568>
299. Rioboo, R., Delattre, B., Duvivier, D., Vaillant, A., & De Coninck, J. (2012). Superhydrophobicity and liquid repellency of solutions on polypropylene. *Advances in Colloid and Interface Science*, 175, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.03.003>
300. Wojciechowski, K., Skowera, E., Pietniewicz, E., Żukowska, G., Van Der Ven, L., Korczagin, I., & Malanowski, P. (2014). UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.003>
301. Baklan, D., Bilousova, A., & Myronyuk, O. (2023). Uv Aging of Polymer-Nanoparticle Composites. *Materials Today Communications*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4611518>
302. Xiang, S., & Liu, W. (2021). Self-Healing Superhydrophobic Surfaces: Healing Principles and Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 8(12). <https://doi.org/10.1002/admi.202100247>

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у виданнях які індексуються БД SCOPUS та WoS

1. Свідерський, В. А., **Миронюк, О. В.**, Придатко, А. В., Сиволапов, П. В. (2014). Aspects of polymer surfaces wetting. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 1(6(67)), 23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.20797> (**Scopus Q3, Кат. А**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*
2. Придатко, А. В., **Миронюк, А. В.**, Свідерський, В. А. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(5(77)), 30. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647> (**Scopus Q4, Кат. А**) *Особистий внесок – формулювання цілей та задач роботи, керування теоретичними дослідженнями, написання 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> (**Scopus Q3, Кат. А**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
4. Melnyk, L., **Myronyuk, O.**, Ratushniy, V., Baklan, D. (2020). The feasibility of using Red Mud in coatings based on glyptal resins. French-Ukrainian Journal of Chemistry, 8(1), 88–94. <https://doi.org/10.17721/fujcv8i1p88-94> (**WoS Q4**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*

5. Ovcharov V.I., **Myronyuk A.V.**, Sokolova L.A., Sukha I.V. The use of the products of the refinement and annealing of spent adsorbent of sunflower oil cleaning as fillers for elastomeric compositions (2020) *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 5, pp. 53 – 62 DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-53-62 (**Scopus Q3, Кат. А**) *Особистий внесок – обговорення проблеми роботи, виконання досліджень з іч-спектроскопії та мікроскопії, опис результатів, редагування статті.*
6. **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> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування та проведення теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*
7. Sivolapov, P., **Myronyuk, O.**, Baklan, D. (2022). Synthesis of stober silica nanoparticles in solvent environments with different Hansen solubility parameters. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109769. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109769> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, редагування статті.*
8. **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> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*
9. **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> (**Scopus Q2**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування експериментальними дослідженнями, написання статті.*
10. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Rodin, A. M., Vanagas, E., Yong, Z. (2023). Owens–Wendt Characterization of femtosecond-laser-textured hydrophobic aluminum surfaces. *Coatings*, 13(6), 1104. <https://doi.org/10.3390/coatings13061104> (**Scopus**

Q2) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, планування та проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

11. **Myronyuk, O.,** Baklan, D., Rodin, A. M. (2023b). UV resistance of super-hydrophobic stainless steel surfaces textured by femtosecond laser pulses. *Photonics*, 10(9), 1005. <https://doi.org/10.3390/photonics10091005> **(Scopus Q2)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, планування та проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
12. **Myronyuk, O.,** Baklan, D., Rodin, A. M. (2023). Owens–Wendt method for comparing the UV stability of spontaneous liquid-repellency with wet chemical treatment of laser-textured stainless steel. *Biomimetics*, 8(8), 584. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8080584> **(Scopus Q2)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, планування та проведення експериментальних досліджень, написання статті.*

Статті у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України категорії «Б»

13. Arshynnikov, D., Sviderskiy, V., **Myronyuk, O.,** Baklan, D. (2017). Investigation of the modification process of natural sedimentary calcite by organosilicon compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 5(1(37)), 19–23. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2017.111246>; **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання мети та задач роботи, виконання експериментальних досліджень, редагування статті.*
14. Kharchenko, A., **Myronyuk, O.,** Melnyk, L., Sivolapov, P. (2017). Analysis of methods of regulation of silicon dioxide particles size obtained by the Stober method. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(40)), 9–16. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.128571>; **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними дослідженнями, редагування статті.*
15. **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 **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
16. Sivolapov, P., **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Berehovyj, T. (2021). Formation of effective concentration of film forming superhydrophobic coatings based on silicon dioxide. *Technology Audit and Production Reserves*, 3(3(59), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.233535> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
17. **Myronyuk, O.**, Baklan D., Novoseltsev A. (2021). Evaluation of the surface energy of solids using two-component mixtures of test liquids. *Herald Of Khmelnytskyi National University*, 297(3), 81–86. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-81-86> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, проведення експериментальних досліджень, написання статті.*
18. **Myronyuk, O. V.**, Baklan, D. V. (2021). Determination of stochastic superhydrophobic structures surface energy based on calcium carbonate. *Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*, (4), 204–209. <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/31> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
19. **Myronyuk O.**, Baklan D., Zilong J. (2021). The use of hydrophobized perlite as the base layer of superhydrophobic coatings. *Herald of Khmelnytskyi National University*, 303(6), 247–250. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2021-303-6-247-250> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
20. **Myronyuk, O.**, Baklan, D. (2022). Analysis of water-repellent properties of coatings based on hydrophobized expanded perlite under mechanical abrasion. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(64), 6–9. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.256009> **(Фахове, кат. Б)** *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*

21. **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> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
22. **О.Миронюк, Д. Баклан, В. Глуховський** Особливості змочування гідрофобізованих поверхонь текстурованих фемтосекундним лазером // Вісник Хмельницького національного університету Серія: «Технічні науки» №5, 2022 с. 52-56 <http://journals.khnu.km.ua/vestnik/?p=14816> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
23. **О Myronyuk, O.** (2023). Determination of critical surface tension of wetting of textured water-repellent surfaces. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(1(70)), 10–13. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.277936> (**Фахове, кат. Б**) *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, виконання теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*

Статті у виданнях, які не відносяться до фахових

24. Клишин, А. В., **Миронюк, А. В.**, Дудко, В. А., Баклан, Д. В., Чашка-Ратушній, В. П., Тарасенко, Д. В. (2016). Surface structure of silica-based superhydrophobic coatings. *ScienceRise*, 10(2 (27)), 61–66. <https://doi.org/10.15587/2313-8416.2016.80162> *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті.*
25. **О. В. Миронюк, В. А. Дудко, Д. В. Баклан, К. О. Смольниченко** Дослідження взаємозв'язку між енергією поверхні волокнистих наповнювачів та міцністю полімерних композицій на їх основі // Вісник національного технічного університету «ХПІ». серія: механіко-технологічні системи та комплекси – т.50, 2016. – С. 5-8 <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/29460> *Особистий внесок – формулювання проблеми та мети роботи, виконання теоретичних та експериментальних досліджень, написання статті.*

Патент на корисну модель

26. Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття : пат. 154355 Україна : С09D 133/08 (2006.01) С09D 125/04 (2006.01). № и 2023 01147; заявл. 20.03.2023; опубл. 08.11.2023, Бюл. № 45.

Доповіді на конференціях

27. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., & Bilousova, A. (2023). Influence of pyrogenic SiO₂ nanoparticles on the photodegradation of polymer coatings under UV irradiation. In Springer proceedings in physics (pp. 177–186). https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_12
28. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Rodin, A.M. Self-Hydrophobization of Femtosecond Laser-Textured Patterns on Aluminium Surfaces 2023 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference, CLEO/Europe-EQEC Munich 26 June 2023 - 30 June 2023 ISBN 979-835034599-5; DOI 10.1109/CLEO/EUROPE-EQEC57999.2023.10232611; (**Scopus**)
29. **Myronyuk O.V.** Prydatko A.V. Raks V.A. Large-scale solution for superhydrophobic surfaces Springer Proceedings in Physics Том 183, 247 3rd International Research and Practice Conference on Nanotechnology and Nanomaterials, NANO 2015 Lviv 26 August 2015 до 30 August 2015. ISSN 09308989; ISBN 978-331930736-7; DOI 10.1007/978-3-319-30737-4_21 (**Scopus**)
30. Raks, V. A., **Myronyuk, O. V.**, Baklan, D. V., Lysenko, O. M., Sivolapov, P. V. (2021). Novel silica-based material with nano-functional groups for analytical application. Springer Proceedings in Physics, 13–31. https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_2 ISSN 09308989 ISBN 978-303074740-4 DOI 10.1007/978-3-030-74741-1_2 (**Scopus**)
31. **Myronyuk, O.**, Baklan, D., Zilong, J., Sokolova, L. (2022). Obtaining water-repellent coatings based on expanded Perlite Materials. Materials Today: Proceedings, 62, 7720–7725. ISSN 22147853 DOI 10.1016/j.matpr.2022.03.496 (**Scopus**).

- 32.VIII Міжнародна конференція "Композиційні матеріали"; Метод визначення поверхневої енергії гідрофобних порошкових матеріалів; **О.В. Миронюк**, П.В. Сіволапов, А.В. Придатко; м. Київ, НТУУ "КПІ", ХТФ 01.03.2014
- 33.V Міжнародна науково-практична конференція з хімії та хімічної технології; Визначення ефективності змочувачів в рамках двокомпонентної моделі поверхневої енергії; **О.В. Миронюк**, П.В. Сіволапов, А.В. Придатко; м. Київ, НТУУ "КПІ", ХТФ; 02.04.2014
- 34.IX Міжнародна конференція «Композиційні матеріали» ; Дослідження ефективності гідрофобізаторів при обробці волокнистих матеріалів; Страхов О.А., **Миронюк О.В.**; Київ, НТУУ "КПІ"; 15.05.2016
- 35.IX міжнародна конференція «Композиційні матеріали»; Вплив апретуючих добавок на гідрофобні властивості каоліну; Сіволапов П.В., **Миронюк О.В.**, Сікорський О.О.; Київ, НТУУ "КПІ"; 15.05.2016
- 36.XI міжнародна конференція «Композиційні Матеріали»; Назва доповіді - Superhydrophobic coatings theory and principles; Автори - Narigele, Li X., Baklan D.V., Kharchenko A.V., **Myronyuk O.V.** ; КПІ ім. Ігоря Сікорського, 01.04.2018
- 37.**O. Myronyuk**, D. Baklan and P. Sivolapov Superhydrophobic coatings with hierarchical structures on the base of particulate materials Online EastWest Chemistry Conference (EWCC) October 7-9, 2021
- 38.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;
- 39.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; IFSA Publishing, S. L.
- 40.**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.

41. **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

ДОДАТОК Б

ПОГОДЖЕНО



Директор ТОВ «Альфа-пласт»

Юрій ШЕЛЕСТ/

2021 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ



Декан ХТФ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

/Ольга ЛІНЮЧЕВА/

2021 р.

ПРОЕКТ

СУПЕРГІДРОФОБНА ФАРБА «АКВАРЕПЕЛ»

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 20.3-37568310 -001:2021

на дослідну партію

(Уведено вперше)

Дата надання чинності

«20» 12 2021 р.

Без обмеження строку дії

РОЗРОБЛЕНО

 /Олексій Миронюк/

«08» 28 грудня 2021 р.

2021

ЗМІСТ

	С.
1 Сфера застосування	3
2 Нормативні посилання	4
3 Технічні вимоги	6
4 Вимоги безпеки та охорони довкілля, утилізація	9
5 Правила приймання	11
6 Методи контролювання	13
7 Транспортування	14
8 Гарантії виробника	14
9 Додаток А. Інструкція щодо застосування матеріалу (довідкова)	15

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови (далі по тексті - ТУ) поширюються на дослідну партію однокомпонентної фарби «Акварепел», яка після нанесення та висихання забезпечує одержання супергідрофобного покриття (далі по тексті – матеріал). Матеріал являє собою суспензію пігментів та модифікуючих добавок в синтетичному плівкоутворювачі на основі стирол-акрилового полімеру Neocryl B-880, виробник – DSM NeoResins (Нідерланди), або аналогічному за властивостями лаку.

Матеріал призначений для одержання супергідрофобного покриття, здатного до оновлення за рахунок механічної деламінації зовнішніх шарів і може використовуватися як захист проти графіті, приклеювання оголошень, самоочисне покриття для будівельних стінових матеріалів.

Приклад позначки продукції при замовленні або в іншій документації:

«Однокомпонентна супергідрофобна фарба марки АКВАРЕПЕЛ ТУ У 20.3-37568310 -001:2021».

Ці ТУ не можуть бути повністю або частково відтворені, тиражовані та розповсюджені без дозволу підприємства – власника ТОВ «Альфа-Пласт» або його правонаступника.

Дані технічні умови придатні для сертифікації матеріалу.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

2.1 В цих ТУ є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ Б А.3.2-12:2009	Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги
ДСТУ Б А.3.2-14:2011	Система стандартів безпеки праці. Експлуатація водопровідних і каналізаційних споруд і мереж. Загальні вимоги безпеки
ДСТУ 7261:2012	Продукти хімічні технічні. Методи визначення густини рідин.
ДСТУ ISO 3251:2015	Фарби, лаки та пластмаси. Визначення вмісту нелетких речовин
ДСТУ ISO 4624:2019	Фарби та лаки. Визначення адгезії методом відриву
ДСТУ ISO 1524:2015	Фарби, лаки та поліграфічні фарби. Визначення ступеня перетиру
ДСТУ ГОСТ 9980.4:2006	Матеріали лакофарбові. Маркування
ГОСТ 14192-96	Маркування вантажів
ГОСТ 12.1.007-76	Система стандартів безпеки праці. Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки
ДСН 3.3.6.042-99	Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень
ДБН В.2.5-28:2018	Природне і штучне освітлення
ДСН 3.3.6.039-99	Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації
ДСН 3.3.6.037-99	Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку
НПАОП 0.00-1.75-15	Правила охорони праці під час вантажно-розвантажувальних робіт

ДСТУ 9027:2020	Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції.
ДСТУ ISO 1513:2014	Фарби та лаки. Перевіряння та готування проб для випробування
ДСТУ ISO 3696:2003	Вода для застосовування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння
ДСТУ ГОСТ 12.1.012:2008	Система стандартів безпеки праці. Вібраційна безпека. Загальні вимоги
ДСТУ 8828:2019	Пожежна безпека. Загальні положення
ДСТУ EN 482:2016	Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин
ДСТУ EN 45544-1:2016	Повітря робочої зони. Електричні прилади для безпосереднього виявлення та безпосереднього вимірювання вмісту токсичних газів і парів. Частина 1. Загальні вимоги та методи випробування
ДСТУ 7239:2011	Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація
ДСТУ EN 136:2003	Засоби індивідуального захисту органів дихання. Маски. Вимоги, випробування, маркування
ДСТУ EN 344-1:2003	Взуття безпечне, захисне та робоче виробничого призначення. Частина 1. Вимоги та методи випробування
ДСТУ EN 344-2:2004	Взуття захисне виробничого призначення. Частина 2. Додаткові вимоги та методи випробування
ДСТУ 8812:2018	Якість повітря. Викиди стаціонарних джерел. Настанови з відбирання проб

Державні санітарні норми та правила утримання територій населених місць, затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України 17.03.2011 № 145, зареєстровано в Міністерстві юстиції України 5 квітня 2011 р. за № 457/19195

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1 Матеріал повинен відповідати вимогам цих ТУ і виготовлятися згідно з технологічною документацією, затвердженою у встановленому порядку.

3.2. Фарба може випускатися різних кольорів, наприклад, білого, тонованого синього або сірого. Припустимо після узгодження зі споживачем випускати ґрунт інших кольорів, в тому числі використовуючи системи тонування Pantone та RAL.

3.3. Перед нанесенням пневматичним напиленням фарбу розводять до робочої в'язкості технічним ксилолом, або аналогічним за складом розчинником.

3.4. За фізико-механічними показниками матеріал повинен відповідати вимогам та нормам, зазначеним у таблиці 1.

Таблиця 1

Назва показника	Норма	Метод випробування
1 Зовнішній вигляд плівки	матове покриття без дефектів	візуально
2 Густина за температури (20±1) °С, кг/м ³ , в межах	1100-1150	ДСТУ 7261:2012
3 Масова доля нелетких речовин, мас. %	35-40	ДСТУ ISO 3251:2015
4 Початковий кут змочування водою, град.	≥ 150	за п. 6.5 цих ТУ
5 Кут змочування водою після механічної деламінації, град.	≥ 135	за п. 6.6. цих ТУ
6. Адгезія плівки за методом відриву, МПа, не менше	0,2	ДСТУ ISO 4624:2019
7. Ступінь перетиру, мкм, не більше	30	ДСТУ ISO 1524:2015

3.3 Вимоги до сировини та матеріалів

3.3.2 Матеріал виготовляється у вигляді суспензії пігментів та модифікуючих добавок в синтетичному плівкоутворювачі на основі стирол-акрилового лаку, що являє собою 10 мас. % розчин полімеру марки Neocryl B 880 від DSM NeoResins, або аналогічного за складом лаку.

3.3.3 Для виготовлення матеріалу повинні використовуватись такі сировинні компоненти:

- плівкоутворювач Neocryl B-880 виробництва DSM NeoResins, або аналогічний за складом матеріал - згідно з НД на матеріал;
- пігмент Aerosil R972 виробництва Evonik - згідно з НД на матеріал;
- наповнювачі на основі гідрофобізованого кальциту Omyacarb BSH виробництва Omya, Туреччина або аналогічний за складом та властивостями матеріал - згідно з НД на матеріал;
- ксилол технічний нафтовий - згідно з НД на матеріал.

3.4 Пакування

3.4.1 Матеріал упаковують згідно ДСТУ ГОСТ 9980.4:2006.

3.4.2 Тара повинна бути суха та чиста, ступінь заповнення – не більше ніж 95%. Тара, яка застосовується для упаковки повинна відповідати вимогам нормативної документації та забезпечувати збереження продукта при транспортуванні та зберіганні з урахуванням кліматичних умов.

3.5 Маркування

3.5.1 Маркування матеріалу здійснюють за ДСТУ ГОСТ 9980.4:2006.

3.5.2 У випадку збігу дати виготовлення з номером партії допускається проставляти тільки дату виготовлення із зазначенням напису:

„Дата виготовлення співпадає з номером партії”.

3.5.3 Транспортне маркування – за ГОСТ 14192. Додатково на тару повинні бути нанесені маніпуляційні знаки згідно з ГОСТ 14192 «ОБМЕЖЕННЯ

ТЕМПЕРАТУР», «БОЇТЬСЯ ВОЛОГИ!», «ВЕРХ». Маркування, що характеризує транспортну небезпечність вантажу.

3.5.4 Етикетка має бути наклеєна міцно, без перекосів і зморшок.

3.5.5. Маркування продукції, призначеної для експорту, виконується за умовами договору (контракту).

4 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЯ

4.1 За ступенем дії на організм людини матеріал відноситься до 3 класу небезпеки згідно з вимогами ГОСТ 12.1.007.

4.2 Матеріал є вибухонебезпечним та легкозаймистим. Матеріал токсичний при нанесенні. В процесі нанесення виділяється головним чином ксилол, який викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів та шкіри, а при тривалій дії гострі хронічні отруєння.

Гранично допустима концентрація (ГДК) шкідливих речовин в повітрі робочої зони повинна відповідати ГОСТ 12.1.005.

Ксилол відноситься до легкозаймистих речовин за ГОСТ 12.1.044 і є токсичним. ГДК ксилолу в повітрі робочій зоні - не більше 5 мг/м³.

При виробництві можливе утворення пилу пігментів та наповнювачів. Найбільш небезпечним з них є аеросил, який утворює стабільний аерозоль, який не фільтрується верхніми дихальними шляхами і може викликати силікоз. ГДК пилу в повітрі робочої зони виробничих приміщень не більше 3 мг/м³.

4.3 При виробництві матеріалу захист довкілля від шкідливої дії повинен забезпечуватися герметичністю технологічного устаткування та автоматизацією виробничого процесу.

4.4 При виробництві та використанні матеріалу повинні виконуватися вимоги техніки безпеки і виробничої санітарії.

4.5 Улаштування промислової вентиляційної системи повинне відповідати вимогам ДСТУ Б А.3.2-12:2009.

4.6 Система заходів пожежної безпеки для виробничих приміщень повинна відповідати вимогам ДСТУ 8828:2019.

4.7 Контроль повітря робочої зони повинен здійснюватися за ДСТУ EN 482:2016 та ДСТУ EN 45544-1:2016.

4.8 Мікроклімат виробничих приміщень повинен відповідати ДСН 3.3.6.042.

4.9 Виробничі приміщення повинні бути обладнані механічною загально-обмінною витяжною вентиляцією згідно з ДСТУ Б А.3.2-12, освітленням – згідно з ДБН В.2.5-28:2018.

4.10. Рівень вібрації на робочих місцях повинен відповідати ДСТУ ГОСТ 12.1.012:2008 і ДСН 3.3.6.039.

4.13 Рівні шуму на робочих місцях повинні відповідати ДСН 3.3.6.037.

4.14 Вантажно-розвантажувальні роботи повинні виконуватись згідно з НПАОП 0.00-1.75-15.

4.15 Персонал, що задіяний на виробництві, повинен бути забезпечений спецодягом згідно з ДСТУ 7239:2011; захисними масками згідно з ДСТУ EN 136:2003; захисним взуттям згідно з ДСТУ EN 344-1:2003 та ДСТУ EN 344-2:2004.

4.16 Виробничий персонал повинен проходити попередні і періодичні медичні огляди відповідно до Закону України № 4004-XII від 24.02.94р. “Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення».

4.17 Для охорони атмосферного повітря від забруднень здійснюють контроль за дотриманням гранично допустимих викидів (ГДВ) згідно ДСТУ 8812:2018.

4.18 Охорона ґрунту від забруднення побутовими і промисловими відходами здійснюється відповідно до вимог Державних санітарних норм та правил утримання територій населених місць.

4.19 З метою охорони довкілля від забруднень стічними водами організовують контроль за дотриманням гранично допустимих концентрацій і орієнтовних безпечних рівнів дії шкідливих речовин.

4.21 Утилізуванню відходів повинно відповідати вимогам Закону України

«Про відходи».

4.22 До роботи з матеріалом допускаються особи не молодше 18 років, які пройшли інструктаж з техніки безпеки.

5 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

5.1. Приймання матеріалу проводять партіями.

Партією вважають кількість матеріалу, в однорідній тарі, однієї дати виготовлення, одержаного по одному технологічному процесу і оформленого одним посвідченням про якість.

5.2. Відбір проб по ДСТУ ISO 1513:2014. Маса середньої проби повинна бути не менше 0,5 кг. Кількість середніх проб - 2.

Термін виготовлення матеріалу повинен бути не більше 7 діб.

Датою виготовлення матеріалу вважають дату виготовлення останньої одиниці продукції.

5.3. У посвідченні про якість вказують:

- номер і дату його видачі;
- найменування підприємства-виробника, юридичну адресу, номер телефону, а також адресу, номер телефону потужностей (об'єкта) виробництва;
- знак для товарів та послуг (за наявності);
- найменування і місцезнаходження одержувача;
- найменування матеріалу;
- умови транспортування і зберігання;
- позначення цих ТУ;
- результати досліджень основних показників або підтвердження про відповідність матеріалів вимогам нормативно-технічної документації;
- номер партії;
- дату виробництва;
- вид та кількість одиниць тари її місткість;
- підпис осіб відповідального за якість.

5.4. Кожна партія продукції підлягає приймальному контролюванню за показниками 1-7 таблиці 1, якістю пакування, маркування, масою нетто.

5.5. Для перевірки зовнішнього вигляду матеріалу виготовлювач проводить суцільний контроль усієї партії.

5.6. Матеріал піддають приймально-здавальним і періодичним випробуванням.

5.7. Приймально-здавальним випробуванням підлягають показники 1-7 Таблиці 1.

5.8. При отриманні незадовільних результатів випробувань хоча б по одному з показників, проводять повторні випробування. Результати повторних випробувань-ний є остаточними і поширюються на всю партію.

5.9. Споживач має право вибіркової перевірки якості матеріалу в обсязі, передбаченому цими ТУ.

5.10. Контроль використовуваної сировини проводять при входному контролі згідно ДСТУ 9027:2020.

5.11. Вимоги безпеки, зазначені в розділі 4, контролюються в процесі підготовки і освоєння виробництва і в порядку, встановленому органами Ринкового нагляду за методиками, затвердженими в установленому порядку.

6 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

6.1. Відбір проб проводять за ДСТУ ISO 1513:2014.

6.2. Визначення зовнішнього вигляду та кольору.

Зовнішній вигляд плівки визначають візуально при природному розсіяному світлі. При визначенні кольору пофарбований зразок порівнюють з контрольним зразком кольору.

6.3. Визначення густини рідкого матеріалу проводять у відповідності до ДСТУ 7261:2012.

6.4. Визначення масової частки нелетких речовин рідкого матеріалу проводять у відповідності до ДСТУ ISO 3251:2015.

6.5. Визначення початкового кута змочування проводять методом сидячої краплі на пласкій поверхні покриття після витримки в сушильній шафі при температурі $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ протягом 3 годин після її охолодження при кімнатній температурі. Для контролю значення кута змочування використовується вода дистильована за ДСТУ ISO 3696:2003. Можуть бути застосовані будь-які гоніометри при умові, що вони забезпечують точність визначення кута змочування в межах $\pm 3^{\circ}$. Повторюваність результатів забезпечується проведенням п'яти паралельних дослідів, результати яких приймаються достовірними при умові відхилення від середнього не вище 5%.

6.6. Кут змочування після деламінації верхнього шару покриття встановлюють за алгоритмом наведеним в п. 6.5. зі змінами в процедурі приготування зразків. Після одержання рівної поверхні покриття її стирають мікрофіброю, яка натягнута на плаский носій таким чином щоб за прохід зняти 30-40 мкм покриття. Визначення статичного кута змочування проводять як це описано в п. 6.5.

6.7. Адгезію визначають методом відриву за ДСТУ ISO 4624:2019.

6.8. Ступінь перетиру визначають за ДСТУ ISO 1524:2015.

6.9 Масу нетто контролюють за допомогою вагів, що забезпечують необхідну точність згідно з чинною нормативною документацією. За результат випробувань приймають середнє арифметичне п'яти вимірів.

6.10 Якість пакування та відповідність маркування контролюють візуально.

7 ТРАСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1 Матеріал транспортують усіма видами критих транспортних засобів згідно з правилами перевезення вантажів, чинних на даному виді транспорту.

7.2 Матеріал зберігають в закритих неопалювальних складських приміщеннях за температури не більше ніж 35°C , при цьому не допускається контактування його з вологою, маслами та агресивними рідинами, біля середовищ вогню.

8 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

8.1 Підприємство-виробник гарантує відповідність якості матеріалу вимогам цих ТУ при дотриманні умов транспортування та зберігання.

8.2 Гарантійний термін зберігання (строк придатності) матеріалу в упакованому вигляді 6 місяців з дати виготовлення останньої одиниці продукції партії при дотриманні правил зберігання та транспортування.

8.3 Після закінчення гарантійного строку зберігання матеріал може бути використаний за прямим призначенням після перевірки його на відповідність вимогам даних ТУ.

ІНСТРУКЦІЯ ПО ЗАСТОСУВАННЮ СУПЕРГІДРОФОБНОЇ ФАРБИ «АКВАРЕПЕЛ»

1. Супергідрофобна фарба «Акварепел» призначена для фарбування будівельних конструкційних матеріалів для надання їм здатності до самоочищення від бруду та пилу, захисту від графіті шляхом відновлення поверхні за рахунок механічної деламінації;

2. Перед нанесенням фарби поверхня, що фарбується повинна бути сухою, очищеною від забруднень (особливо мастилом та олівами), звільнена від фрагментів, що легко відокремлюються;

3. Для нанесення фарби можуть використовуватися методи пневматичного розпилення, безповітряного розпилення, також матеріал може бути нанесений за допомогою пензля або валику;

4. При необхідності емаль розбавляють до робочої в'язкості ксилолом, або розчинником який є сумісним з стирол-акриловим полімером (див. НД на полімер);

5. Кількість шарів захисного покриття визначається залежно від умов експлуатації матеріалу, що захищається і застосовуваного методу нанесення. Робоча товщина покриття знаходиться в межах 250-400 мкм.

6. Мінімальна припустима температура проведення робіт складає + 10 °С. Відносна вологість повітря – в діапазоні 20-85 %. Температура поверхні, що фарбується повинна бути не вище 3 °С від температури початку утворення роси.

7 Необхідно пам'ятати, що в процесі зберігання, транспортування фарби допускається осідання неорганічних компонентів. Тому, перед її застосуванням рекомендується механічне перемішування до повної гомогенізації.

ЗАПОБІЖНІ ЗАХОДИ

Для захисту рук застосовувати гумові рукавички. Зберігати в ретельно закритій тарі, оберігаючи від вологи і прямих сонячних променів.

Берегти від вогню!

ДОДАТОК В

«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 СВИДЕРСЬКИЙ

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



(11) **154355**(19) **UA**

(51) МПК

C09D 133/08 (2006.01)**C09D 125/04 (2006.01)**

<p>(21) Номер заявки: u 2023 01147</p> <p>(22) Дата подання заявки: 20.03.2023</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 09.11.2023</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про державну реєстрацію та номер Бюлетеня: 08.11.2023, Бюл. № 45</p>	<p>(72) Винахідники: Миронюк Олексій Володимирович, UA, Баклан Денис Віталійович, UA</p> <p>(73) Володілець: НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО", просп. Перемоги, 37, м. Київ-56, 03056, UA</p>
---	--

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНОГО СУПЕРГІДРОФОБНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття, що включає підготовку наповнювача, його змішування з розчинником та нанесення на основу, який **відрізняється** тим, що для створення композиції використовують підготовлений поліфракційний гідрофобний наповнювач з різним середнім розміром частинок, а покриття отримують введенням цього наповнювача у суміш плівкоутворювача та органічного розчинника з подальшим нанесенням на основу в один прохід, причому покриття містить компоненти у наступному співвідношенні, мас. %:

плівкоутворювач (в перерахунку на 100 %-й сухий залишок) - 10,0-20,0;

модифікований карбонатний наповнювач (фракція з середнім розміром частинок 15,0-25,0 мкм) - 30,0-60,0;

модифікований карбонатний наповнювач (фракція з середнім розміром частинок 2,0-5,0 мкм) - 10,0-50,0;

модифікований силікатний наповнювач - 3,0-15,0;

органічний розчинник - 15,0-40,0.

(11) **154355**

<p>НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ Державна організація «Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій» (УКРНОІВІ)</p>
<p>Цей паперовий документ ідентичний за документарною інформацією та реквізитами електронному документу з електронним підписом уповноваженої особи Державної організації «Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій».</p> <p>Паперовий документ містить 2 арк., які пронумеровані та прошиті металевими люверсами.</p> <p>Для доступу до електронного примірника цього документа з ідентифікатором 1278081123 необхідно:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Перейти за посиланням https://sis.nipo.gov.ua.2. Обрати пункт меню Сервіси – Отримати оригінал документу.3. Вказати ідентифікатор електронного примірника цього документу та натиснути «Завантажити». <p style="text-align: center;"></p> <p>Уповноважена особа УКРНОІВІ  І.Є. Матусевич</p> <p>08.11.2023</p>

ДОДАТОК Д

Д.А. ВЕРДЖУЮ»
 Директор ТОВ «Альфа-Пласт»
 Ю.В. Шелест



АКТ ВИПУСКУ

дослідно-промислової партії композиційного лакофарбового матеріалу

Ми, що підписалися нижче: Головний хімік-технолог підприємства ТОВ "КОМПАНІЯ "ПОЛІГОН" Іванченко Є.С., хімік-технолог Лобановський О.О., хімік-технолог Фирса С.Я. склали акт про те що в період з «01» лютого 2022 р. по «15» лютого 2022 р. на дослідній ділянці ТОВ "КОМПАНІЯ "ПОЛІГОН" була виготовлена дослідно-промислова партія однокомпонентної фарби «Акварепел» масою 10 кг, яка після нанесення та висихання забезпечує одержання супергідрофобного покриття.




При цьому, в якості плівкоутворювача використано синтетичну смолу на основі стирол-акрилового полімеру Neocryl B-880 (DSM NeoResins (Нідерланди)), носій – суміш розчинників (о-ксилол, етилацетат), текстуруючі агенти – крейда Омуcarb-5, Aerosil R-972 та стеаринова кислота.

В процесі виготовлення дослідно-промислової партії порушень технологічних режимів не виявлено. Встановлено наступні характеристики виготовленого матеріалу:

<i>Назва показника</i>	<i>Норма</i>	<i>Метод випробування</i>
Зовнішній вигляд плівки	матове покриття без дефектів	ТУ У 20.3-37568310 - 001:2021
Густина за температури (20±1) °С, кг/м ³	1130	ДСТУ 7261:2012
Масова доля нелетких речовин, мас. %	36	ДСТУ ISO 3251:2015
Початковий кут змочування водою, град.	155	ТУ У 20.3-37568310 - 001:2021
Кут змочування водою після механічної деламінації, град.	140	ТУ У 20.3-37568310 - 001:2021
Адгезія плівки за методом відриву, МПа,	0,4	ДСТУ ISO 4624:2019

Ступінь перетиру, мкм	20	ДСТУ ISO 1524:2015
-----------------------	----	--------------------

На основі проведених випробувань встановлено що одержане покриття задовольняє умовам ТУ У 20.3-37568310 -001:2021 «Супергідрофобна фарба «Акварепел».

Голова комісії	Головний хімік-технолог		Іванченко Є.С.
Члени комісії	хімік-технолог		Лобановський О.О.
	хімік-технолог		Фирса С.Я.