

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Миронюк Олексій Володимирович



УДК: 667.6; 544.72.023.26

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

05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Міністерства освіти і науки України, на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів.

Опоненти:

- доктор технічних наук, професор **Пітак Ярослав Миколайович**, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»
- доктор технічних наук, доцент **Хоменко Володимир Григорович**, доцент кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну
- доктор хімічних наук, старший дослідник **Солопан Сергій Олександрович**, в.о. заступника директора з наукової роботи Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Захист відбудеться «16» вересня 2024 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", за адресою: 03056, Київ 56, пр. Берестейський, 37, корпус № 1, аудиторія № 05.

Захист транслюватиметься на YouTube-каналі Вченої ради КПІ ім. Ігоря Сікорського:
<https://www.youtube.com/@vchenaradakpi/streams>

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, проспект Берестейський, 37, та на сайті Вченої ради Університету за адресою: <https://rada.kpi.ua>.

Про дату та місце захисту громадськість проінформовано

« » липня 2024 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.002.24
кандидат технічних наук



Наталія ДОРОГАНЬ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 підвищити 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 завдання 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 двохрівневою мікро-наноструктурою 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 водовідштовхуючих поверхонь з ієрархічною мікро- та наноструктурою, їх текстурні та енергетичні особливості, стабільність гідрофобного ефекту в умовах дії деструктивних факторів та технологічні параметри одержання поверхонь такого типу.

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), рентгенофлюорисцентним 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 $10-15^\circ$ підвисити 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 мН/м а також в 3,5-4,0 рази більш стійка ніж при використанні карболанцюгових 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». 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».

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 дисертаційних робіт 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 квартилів (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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Загальна схема дисертаційного дослідження наведена на рис. 1.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційного дослідження, сформульовано мету й основні задачі роботи, визначено об'єкт і предмет дослідження, представлено наукову новизну та практичне значення отриманих

результатів, зазначено особистий внесок здобувача, надано відомості про апробацію роботи та структуру дисертації.

Перший розділ присвячено аналізу основних підходів щодо створення поверхонь з підвищеною водовідштовхувальною здатністю, формування їх структурних особливостей та методів забезпечення стійкості в умовах експлуатації.

Показано що здатність поверхонь відштовхувати рідку воду зумовлюється двома основними факторами: їх низькою власною енергією (20 мДж/м^2 і нижче) а також структурними особливостями. Проаналізовано теоретичні підходи та прогностичні моделі відносно взаємозв'язку між структурними особливостями таких поверхонь і рівноважними кутами їх змочування. Зокрема розглянуто історичні моделі Венцеля, що при прогнозуванні кута змочування враховує шорсткість поверхні а також Касі-Бакстера, якою враховується гетерогенність, моделі Екстрандта та Маккінлі, модель Патанакара з урахуванням конфігураційних обмежень до їх застосування. Зазначено що, не дивлячись на поступову еволюцію і диверсифікованість математичних моделей взаємозв'язку між структурними особливостями поверхонь та їх здатності до змочування, цілісного підходу, який би дозволив прогнозувати кінцеві характеристики таких систем наразі не існує, чим значно обмежується застосування цих теоретичних положень в технологіях.

Показано що як при адитивному одержанні поверхонь з високою властивістю водовідштовхування за рахунок тонкошарових покриттів, так і при екстрактивному одержанні, наприклад, методом лазерної абляції, найбільш ефективним є створення ієрархічних двоохріневих мікро- нанорозмірних

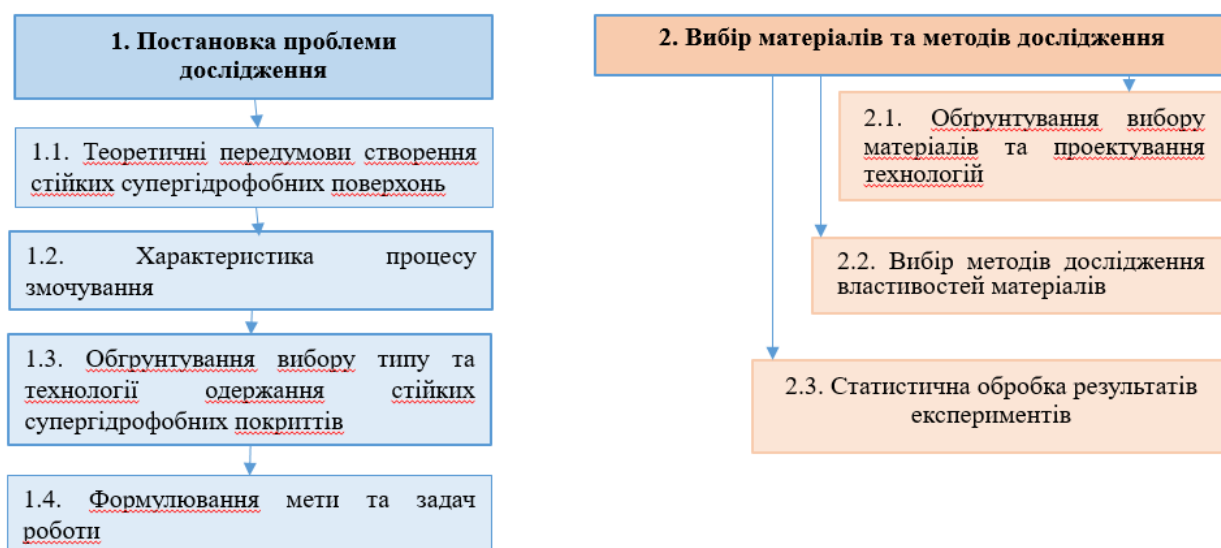




Рисунок 1 – Структура дисертаційного дослідження

структур. Обмеженням до технологічної реалізації такого підходу, тим не менш є низька масштабованість методів одержання цих поверхневих структур. Зняти їх можливо використанням адитивних покриттів нанесених з розчину або фемтосекундних лазерів для утворення LIPSS структур при екстрактивному підході.

Проаналізовано існуючі способи зниження поверхневої енергії текстурованих поверхонь неорганічних оксидів, карбонатів, силікатів та металів за рахунок хімічної модифікації органічними та сіліційорганічними сполуками. Розглянуто явище самодовільної гідрофобізації активованих металевих поверхонь в атмосферних умовах. Окреслено проблему відсутності прогностичного методу для оцінки критичної поверхневої енергії, яка визначає експлуатаційну межу стабільності супергідрофобних характеристик.

Показано, що при створенні водовідштовхуючої структури поверхні органомінеральних покриттів взаємодія між дисперсними частинками та

полімерною матрицею може бути ефективним інструментом як регулювання самої структури, так і загальної поверхневої енергії системи. Формулювання узагальненого підходу до проектування таких систем дозволило б консолідувати наявні на даний момент експериментальні дані за напрямком.

Здійснено огляд сучасних супергідрофобних покриттів в розрізі їх практичного застосування. Показано що технологія цих матеріалів на даному етапі має суттєві експлуатаційні обмеження. Зокрема, залишаються недослідженими процеси деструкції таких поверхонь в умовах дії агресивних факторів оточуючого середовища – УФ випромінювання, води та розчинів в статичних та динамічних умовах, абразивному зносу. Відсутній аналіз зв'язку між способом одержання, хімічним складом та структурою поверхні і її стійкістю до дії перерахованих факторів. Це обмежує створення стійких супергідрофобних поверхонь, які можуть експлуатуватися в агресивних умовах та виконувати роль захисних покриттів.

Таким чином, виконаний огляд сучасної наукової літератури за напрямком, дозволив сформулювати науково-технічні проблеми, які обмежують створення стійких супергідрофобних поверхонь стали передумовою обґрунтування мети, відповідних задач та розробки методології дисертаційного дослідження.

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. Перший реалізовано в частині тонкошарових покриттів на основі високодисперсного кремнезему, мікророзмірних кубічних частинок кальциту, воластоніту, перліту, валорізованих техногенних відходи – фільтр-перліту і червоного шламу, та полімерної матриці на гладких поверхнях або таких, де мікроструктура попередньо сформована. Екстрактивний метод реалізовано на поверхнях алюмінію і сталі шляхом обробки методом фемтосекундної лазерної абляції, що дозволяє одержувати як мікро- так і нанорозмірні структури. Зниження поверхневої енергії адитивних та екстрактивних текстур досягається за рахунок використання модифікаторів на основі кремнійорганічних та вуглеводневих сполук.

Сформульовано критерії підбору компонентів органомінеральних композитів для адитивного методу: високодисперсних мінеральних неметалічних і силікатних наповнювачів мікро- та нанофракцій, що формують текстуру поверхні та високомолекулярних плівкоутворювачів. Визначено методи синтезу нанорозмірних частинок, загальні підходи до обробки поверхні таких наповнювачів. Стосовно екстрактивного методу одержання текстури – уточнено параметри роботи фемтосекундного лазера для створення LIPSS

структур на поверхнях металів та мікроструктур на неорганічних матрицях. Розроблено методики створення органомінеральних компаундів для одержання відповідних тонкошарових покриттів.

Обрано загальні методи досліджень для вивчення конфігурації одержаних структур, хімічного складу, фізико-хімічних властивостей матеріалів, а саме – скануючу та просвічуючу електронну мікроскопію, ІЧ та УФ спектроскопію, диференційний термічний аналіз, рентгенолюмінісцентну спектроскопію, сорбціометрію, тощо.

Окрему увагу приділено методам оцінки поверхневої енергії та змочування досліджуваних поверхонь. Зокрема, розглянуто прогнозування процесу змочування виходячи з рівня поверхневої енергії контактуючих фаз, модифіковано метод Зісмана для визначення останньої, наведена узагальнена форма кривої змочування текстурованих поверхонь в залежності від поверхневого натягу рідини.

Розроблено удосконалені методики для оцінки зміни властивостей водовідштовхування поверхонь в ході прискореного старіння під дією агресивних факторів середовища: УФ випромінювання, температурних коливань, динамічного впливу води, рідин зі знизеним поверхневим натягом тощо.

В **третьому** розділі представлені матеріали щодо одержання та дослідження елементів, що формують топографію поверхні за адитивним шляхом. Запропоновано нанорівень текстур створювати з частинок SiO_2 , синтезованих добре відтворюваними та масштабованими золь-гель і пірогенним методами. Мікрорівень поверхневої структури формується за рахунок природніх мінеральних наповнювачів з різною формою частинок: псевдокубічного кальциту, оксиду алюмінію, лускунчастого перлітового відсіву та техногенних відходів: червоного шламу і фільтр-перліту. Підібрано відповідний регулятор поверхневої енергії для кожного типу елементів топографії.

Показано що регулювання у частинок диоксиду 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. Пари включали ізобутанол з тетрагідрофураном, етилацетатом, ксилолом, бутилацетатом з варіюванням співвідношення в кожній парі на 5 рівнях (3:1, 2:1, 1:2, 1:3, 0:4).

Одержані наночастинки мають добре окреслену сферичну форму (рис. 2). Варіювання розмірів можливо в межах від 38 нм до 2,1 мкм, а для регулювання середнього діаметру частинок може бути використано зміну співвідношення

між компонентами реакційного середовища. Наприклад, у парі ізопропанол-тетрагідрофуран цей параметр варіюється від 0,7 до 1,4 мкм при збереженні форм-фактору інтегральної кривої (рис. 3).

Зміна типу розчинника, та відповідно параметрів Хансена реакційного середовища забезпечує як регулювання середнього розміру частинок, так і ширини гранулометричного розподілу.

Зокрема, зростання дисперсійного параметру пропорційно супроводжується збільшенням розмірів частинок діоксиду кремнію та зниженням регулярності їх форми, а полярний та водневий параметри мають протилежний вплив. Так, зниження долі δ_D з 0,82 до 0,54 призводить до зменшення $d_{50} \% \text{SiO}_2$ з 1,4 мкм до 250 нм.

На прикладі наночастинок піролітичного SiO_2 показано що ефективно зниження його поверхневої енергії може бути здійснено за рахунок обробки силіційорганічними сполуками, зокрема хлорсиланами. Ефективність модифікації та формування хімічного зв'язку підтверджується наявністю на спектрі (рис. 4) смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням зв'язків C-H (2921 cm^{-1} та 2853 cm^{-1}) після відмивки в киплячому ксилолі. Суттєво зменшується і кількість адсорбованої води (валентні коливання O-H з координатами 3400 cm^{-1}).

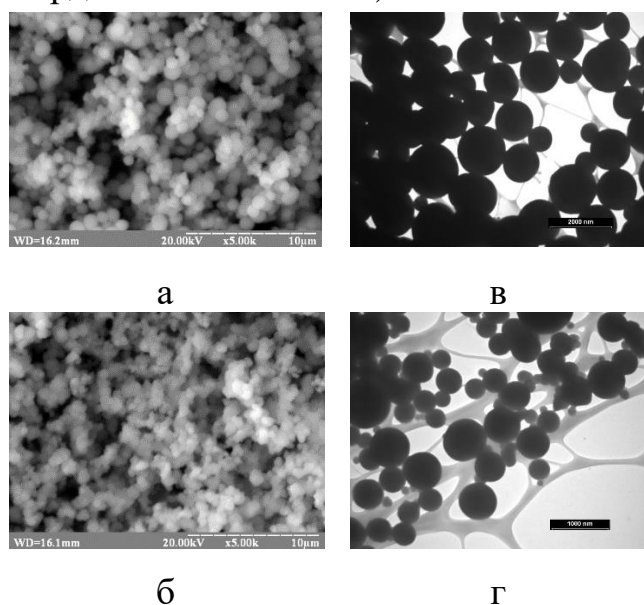


Рисунок 2 – Мікроструктура частинок SiO_2 отриманих в системах:
а – ізобутанол + тетрагідрофуран; б – ізобутанол + етилацетат; в – ізобутанол + ксилол; г – ізопропанол + бутилацетат

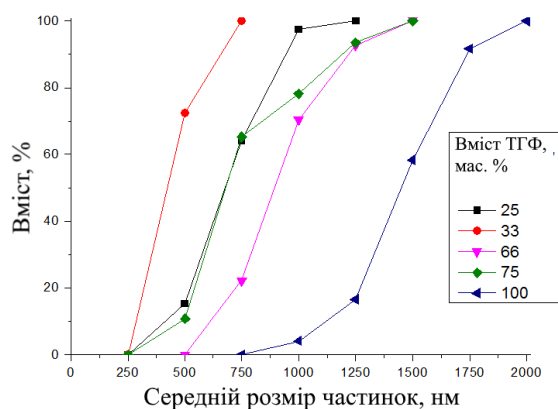


Рисунок 3 – Інтегральні криві розподілу частинок SiO_2 за розміром у системі ізопропанол - тетрагідрофуран

Поверхнева енергія гідрофобізованих наночастинок SiO_2 визначена за допомогою модифікованого методу Зісмана. Показано що в межах від 50 до 72 мДж/м² кут змочування поверхні зберігається на рівні 145°, що свідчить про стабільність стану Касі. З 37,5 до 50 мДж/м² спостерігається перехідний сегмент, а 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. Тобто, сіліційвмісні сполуки дозволяють знизити енергію поверхні частинок практично до значень притаманних поверхні полідиметилсилоксану (рис. 5).

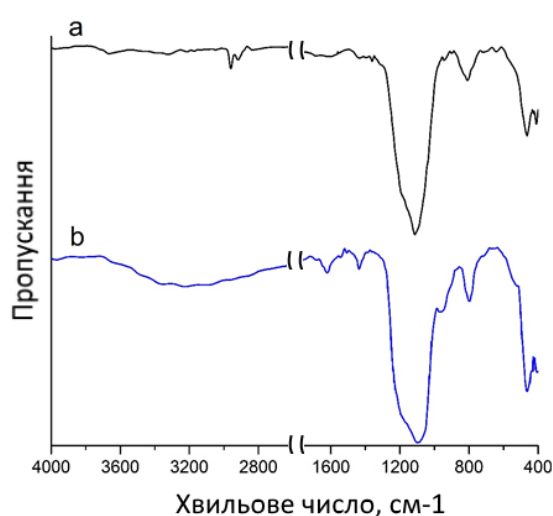


Рисунок 4 – ІЧ спектри: а – SiO_2 обробленого дихлордиметилсиланом; б – чистого SiO_2

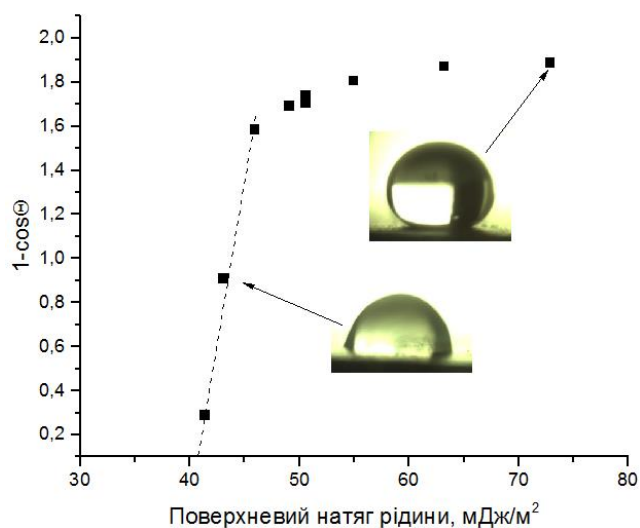


Рисунок 5 – Крива змочування шару наночастинок SiO_2 обробленого дихлордиметилсиланом

Враховуючи потенціал підвищення ефективності водовідштовхуючих поверхонь за рахунок використання мікрорівня, розглянуто використання ряду дисперсних матеріалів з варіюванням форми та типу частинок. Зокрема: мікронізованого кальциту, перлітового відсіву та валоризованих техногенних відходів: червоного шламу та фільтр-перліту.

Одержання адитивних поверхонь здійснено з використанням двох фракцій мікрокальциту з частинками псевдокубічної форми середніх розмірів 4 та 25 мкм. Зниження поверхневої енергії матеріалу здійснено з використанням найбільш промислово розповсюдженого модифікатору – стеаринової кислоти. Наявність хімічної взаємодії карбонату кальцію після оброблення стеариновою кислотою та відмивки в ксилолі (рис 6. в) підтверджується появою двох смуг поглинання 2930 та 2832 см⁻¹, віднесені до валентних коливань зв'язку С-Н в складі вуглеводневих груп аліфатичного типу

стеаринової кислоти, що закріплена на поверхні кальциту. Інша характерна частина спектру стеаринової кислоти – валентні коливання зв'язку – C=O з координатами 1698 см^{-1} , смуга деформаційних коливань C-H з координатами 1462 см^{-1} і т. ін. є екранованими смугами поглинання кальциту (рис. 6. а): 1425 см^{-1} , 875 см^{-1} та 712 см^{-1} .

Показано, що характер змочування визначається розміром структурних елементів адитивних текстур, роль яких відіграють частинки кальциту. Енергія поверхні стеаринової кислоти складає близько 27 мН/м (рис.7). Структуровані поверхням принципово відрізняються від останньої наявністю гістерезису, що відповідає переходу зі стану Касі до стану Венцеля з характерною точкою перегину кривої. Для фракції 4 мкм абсциса цієї точки становить 44 мН/м , а для 25 мкм – 58 мН/м , тобто покриття з меншою відстанню між елементами структури характеризуються підвищеною стійкістю до рідин з низьким значенням поверхневого натягу. Всі три залежності сходяться практично в одну точку, що відповідає власному критичному поверхневому натягу стеаринової кислоти.

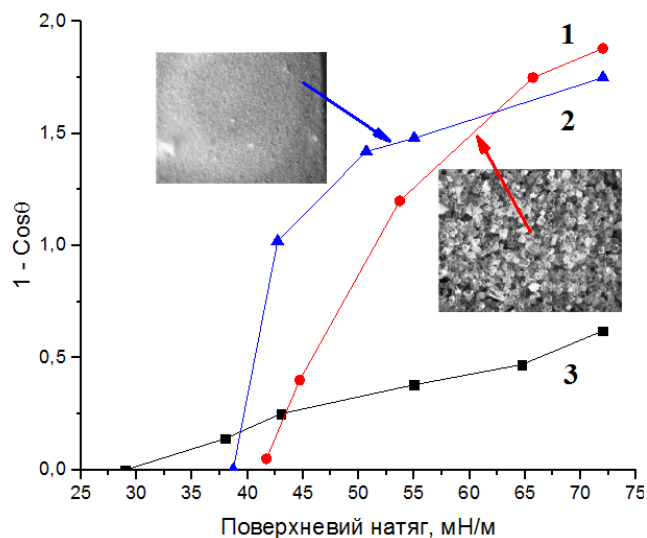
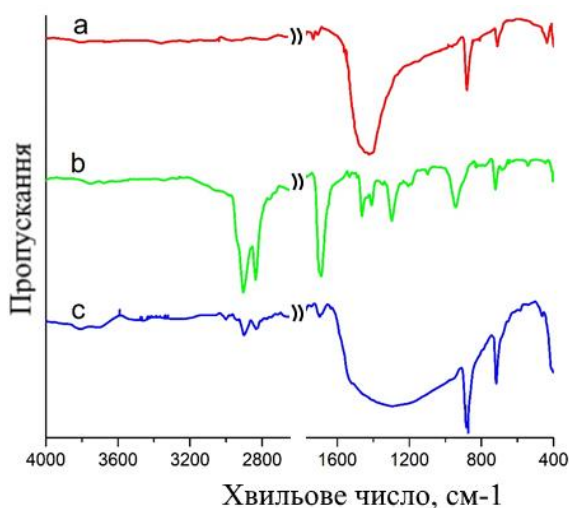


Рисунок 6 – ІЧ спектри: а – Рисунок 7 – Змочуваність шару вихідного кальциту; б – кальциту різної дисперсності: 1 – 25 мкм ; 2 – 4 мкм ; 3 – гладка поверхня обробленого стеариновою стеаринової кислотою.

Встановлено, що оброблений полідиметилсилоксаном в кількості $0,1\text{ мас. \%}$ дисперсний оксид алюмінію $d_{50\%}=3,5\text{ мкм}$ за своїми властивостями водовідштовхування аналогічний до розглянутого вище кальциту з максимальним кутом змочування водою 142° .

Перехід від частинок з псевдокубічною формою до лускунчастих частинок перліту дозволяє підвищити водовідштовхуючу здатність, оскільки

внаслідок орієнтації частинок неправильної форми та утворення пористої текстури, площа контакту з краплею рідини зменшується, що закономірно призводить до підвищення параметру f_2 у рівнянні стану Касі і, відповідно, вищих очікуваних значень кутів змочування текстурованих поверхонь.

Мікронаповнювач на основі перліту був одержаний шляхом механічного подрібнення з подальшим фракціонуванням. Середній діаметр отриманих частинок переважно лускунчастої форми, які включали стінки комірок перліту і фрагменти їх спайок, становив 40 мкм, з широким розподілом за розмірами (рис. 8).

Спучений перліт модифікований поліметилгідридсилоксаном для зниження полярності поверхні. Встановлено, що модифікатори утворюють з поверхнею ковалентний зв'язок (рис. 9.). Спектр поліметилгідрогенсилоксану містить помітну смугу валентних коливань зв'язку Si-H з координатами 2260 cm^{-1} та C-H з координатами 2943 cm^{-1} . Оскільки співвідношення інтенсивностей I_{2943}/I_{2260} у чистому силоксані менше, ніж у продукті його взаємодії з поверхнею перліту, можна стверджувати що між ними відбувається хімічна взаємодія зі зниженням вмісту реакційно здатних гідридних груп.

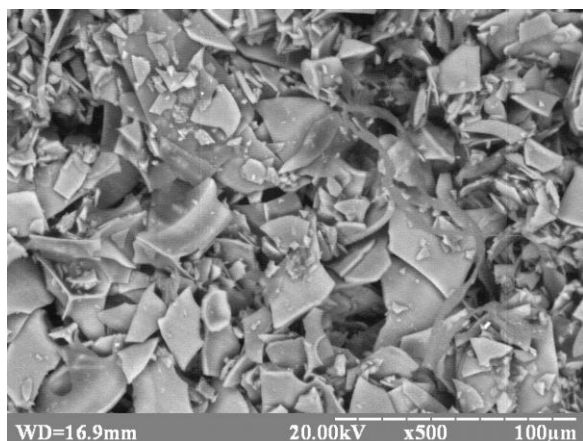


Рисунок 8 – Структура спученого перліту після фракціонування

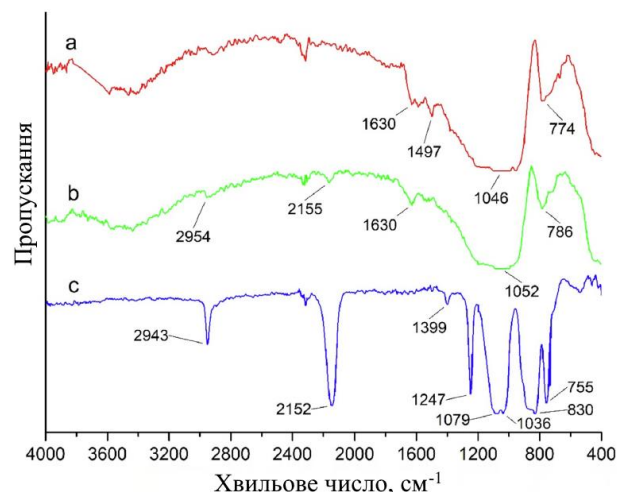


Рисунок 9 – ІЧ спектри матеріалів: а - перліт; б - перліт після обробки поліметилгідридсилоксаном; в - поліметилгідрогенсилоксан

Здійснено порівняння ефективності модифікації перліту в залежності від хімічного складу силанів за значеннями кутів змочування та скочування (Табл. 1). Використання полідиметилсилоксану з кінцевими гідроксильними групами та поліметилгідрогенсилоксану дозволяє наблизитися до виконання критерію супергідрофобності поверхонь (кут змочування $\geq 150^\circ$, кут скочування $\leq 10^\circ$) навіть без використання нанорозмірних елементів текстури.

Таблиця 1 – Ефективність обробки поверхні перліту силанами

Регулятор (Виробник)	Діюча речовина	Кут змочування, °	Кут скочування, °
Protectosil 100NK (Evonik)	ізобутілтриетоксисилан	142	22
DOWSIL HV 495 (Dow Chemicals)	декаметил циклопентасилоксан	144	17
DOWSIL 87 (Dow Chemicals)	триетоксиоктилсилан	143	19
PMX-0156 (Dow Chemicals)	полідиметилсилоксан з гідроксильними кінцевими групами	150	9
MHX-1107 (Dow Chemicals)	поліметил гідрогенсилоксан	145	4

Показано, що роль формуючих мікротекстуру елементів можуть відігравати частинки валоризованих відходів. Зокрема, розглянуто відпрацьований адсорбент (фільтр-перліт) який використовувався в процесі очищення соняшникової олії. Адсорбат екстрагований з матеріалу в о-ксилолі містить смуги, звичайні для суміші ефірів жирних кислот і відповідних рослинних жирів: 2905 і 2845 cm^{-1} C-H і 1715 cm^{-1} – валентні коливання зв'язку C=O, широка смуга ефірів C-O-C і зв'язку C-H в діапазоні 1350-1000 cm^{-1} (рис. 10. б). Спектр відпрацьованого фільтр-перліту (рис. 10. а) містить аналогічні смуги, що вказують на наявність залишків восків та ненасичених жирних кислот. Випал при температурі 400 °C протягом 1 години забезпечує повне видалення органічної частини з адсорбенту. Очищений матеріал має характерні для перлітів смуги адсорбованої води, 1645 cm^{-1} відповідних деформаційних коливань, широкі смуги зв'язків Al-O та Si-O при 1200-1000 cm^{-1} і Si-O-Si при 790 cm^{-1} . Частинки регенованого адсорбенту по своїй конфігурації близькі до перлітових (рис. 11), але середній розмір фракції складає 60 μm , а наявність дрібної фракції знижена.

Поверхня цього матеріалу була оброблена поліметилгідридсилоксаном, що забезпечує кут змочування структури на рівні 148°, а скочування - 7°. Критична поверхнева енергія мікроструктури наближається до 25 мДж/м².

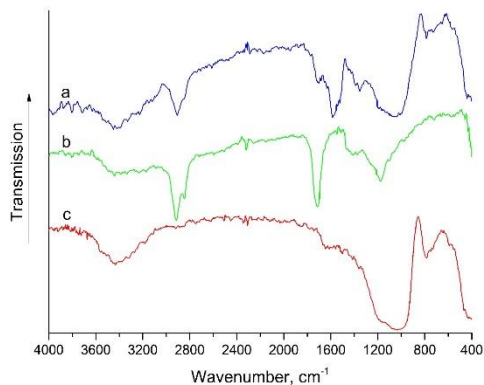


Рисунок 10 – ІЧ спектри: а - фільтр-перліт; б - екстракт ксилолу з нього; в - регенерований фільтр-перліт

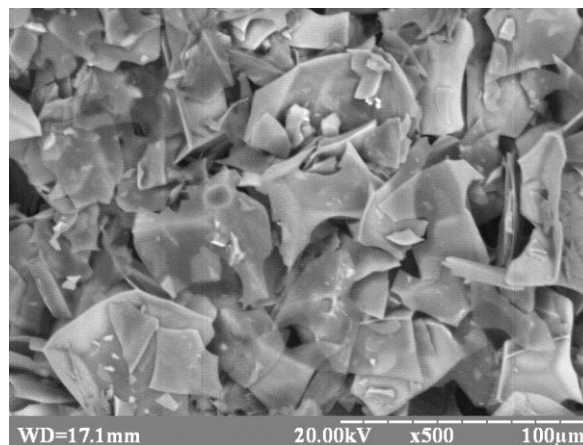


Рисунок 11 – Структура регенерованого фільтр-перліту

Валоризація відходів також показана на прикладі червоного шламу стабілізованого випалюванням та обробки поверхні його частинок з середнім діаметром 12 μm метилтриетоксисиланом. В результаті одержана поверхня з кутами змочування до 143° та скочування до 10° .

Таким чином, показано що для формування поверхонь з високими показниками водовідштовхування адитивним методом в якості вихідних матеріалів може бути використаний широкий спектр нанорозмірних частинок оксиду кремнію, зокрема одержаних за методом Стобера (розміром від 40 нм) або піролітичним (від 30 нм) а також мікрочастинок карбонатів, силікатів, алюмосилікатів та валоризованих відходів – червоного шламу та фільтр-перліту. Встановлено, що поверхні з наночастинок дозволяють досягти значень кутів змочування до 145° після гідрофобізації, а текстури на основі мікророзмірних частинок – до 150° . Виявлено, що стабільність стану Касі на таких текстурах обернено залежить від розміру структуроутворюючих елементів: так при зниженні розміру частинки кальциту з 25 до 4 μm , перехід до стану Вентцеля відбувається при 58 та 44 mN/m відповідно. На прикладі текстур з лускунчастих частинок перліту показано, що максимальні досяжні значення кутів змочування водою змінюються в залежності від типу використаного гідрофобізатора в діапазоні $142\text{-}150^\circ$.

В четвертому розділі представлені особливості формування текстури та водовідштовхуючих властивостей адитивних покриттів на основі дисперсних нано- та мікрочастинок і полімерної матриці, яка забезпечує їх фіксацію на субстратах різного характеру. 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 композицій.

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. Досягається це за умови нанесення композитів з надкритичним вмістом формуючих текстуру дисперсних елементів де функція полімерної матриці зводиться до фіксації одержаної пористої структури. В залежності від текстури мінеральної поверхні, структури і складу високомолекулярного плівкоутворювача у збіднених системах спостерігається утворення тонких плівок полімеру на поверхні функціоналізованих частинок або їх розкриття. Встановлено що в системі з використанням гідрофобізованого диметилдихлорсиланом пірогенного SiO_2 при використанні промислових плівкоутворювачів для атмосферостійких систем: аморфного стиролакрилату (Pliolite AC-80) та кристалічного ацетобутирату целюлози (СAB-381-0.5) спостерігається розбіжність у значеннях критичної концентрації (рис. 12). Перехід до високогідрофобного стану для систем на основі Pliolite AC-80 можливий при вмісті SiO_2 нижче 6 мас. %, СAB-381-0.5 - 30 мас. %. Такий ефект пояснюється підвищеною кристалічністю останнього, що знижує здатність до утворення суцільної плівки навколо наночастинок кремнезему.

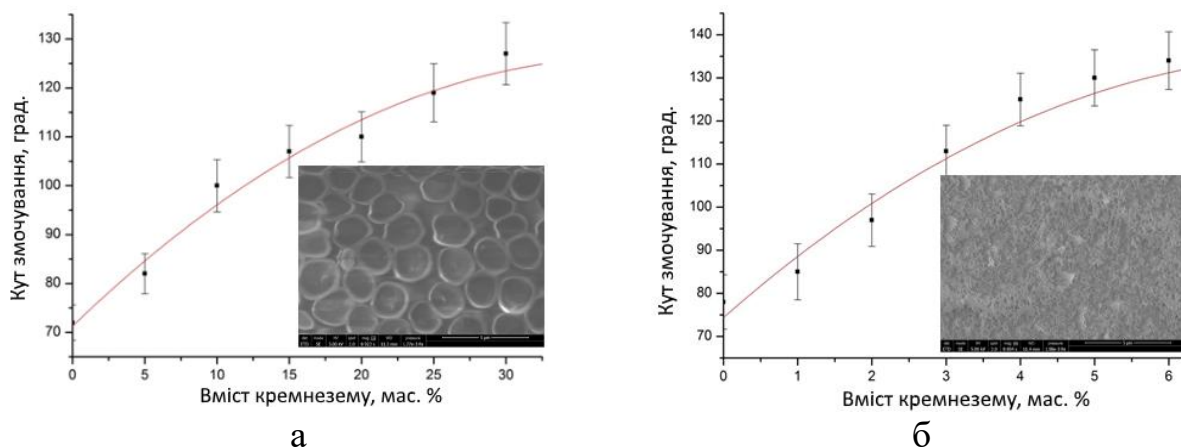


Рисунок 12 – Змочування і структура покриттів на основі гідрофобізованого пірогенного кремнезему та плівкоутворювачів: а – СAB-381-0.5; б – Pliolite AC-80.

Збільшення розмірів частинок при переході до мікророзмірних наповнювачів від нанорозмірних та відповідне зменшення поверхневої активності значно підвищує вміст дисперсних частинок, необхідний для досягнення високої гідрофобності. Відповідно, максимальні значення кутів змочування органо-мінеральних текстур знаходяться в межах 108-121° (рис. 13), а критичний вміст наповнювачів, при якому він досягається - в межах 88-97 мас. %.

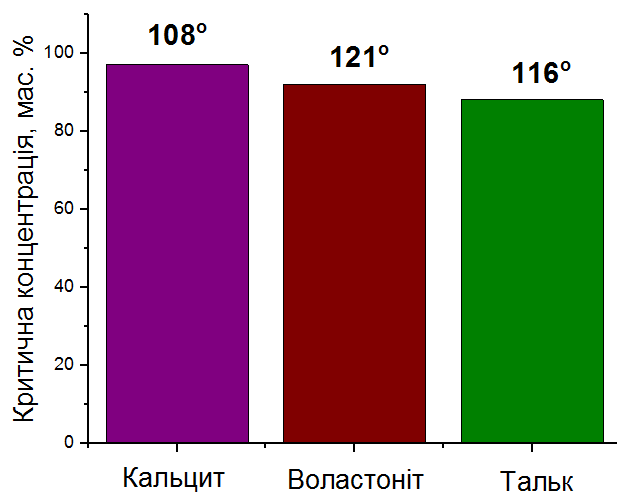


Рисунок 13 – Залежність кута змочування покриттів від вмісту мікронаповнювачів

Досягнення стану Касі в таких системах підтверджується тим фактом що власний кут змочування плівкоутворювача (Neosyl B 880) складає 78°, а мікро-наповнювачів – від 25° (кальцит) до 70° (тальк). Водовідштовхуюча здатність системи суттєво підвищується саме за рахунок структури її поверхні. Втім, для подібних структур характерне підвищене значення кутів скочування (40-

60°), що позбавляє можливості вважати їх супергідрофобними.

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. На прикладі використання гідрофобізованого триетоксиоктилсиланом діатоміту (рис. 14) з власною розвиненою двохрівневою ієрархічною структурою показано що при концентрації вище 30 мас. % в покритті досягається максимальне значення кута змочування 156°. Гістерезис змочування стає мінімальним при вмісті діатоміту вище 60 мас. %, що пояснюється зниженням долі площі контакту рідини з плівкоутворювачем.

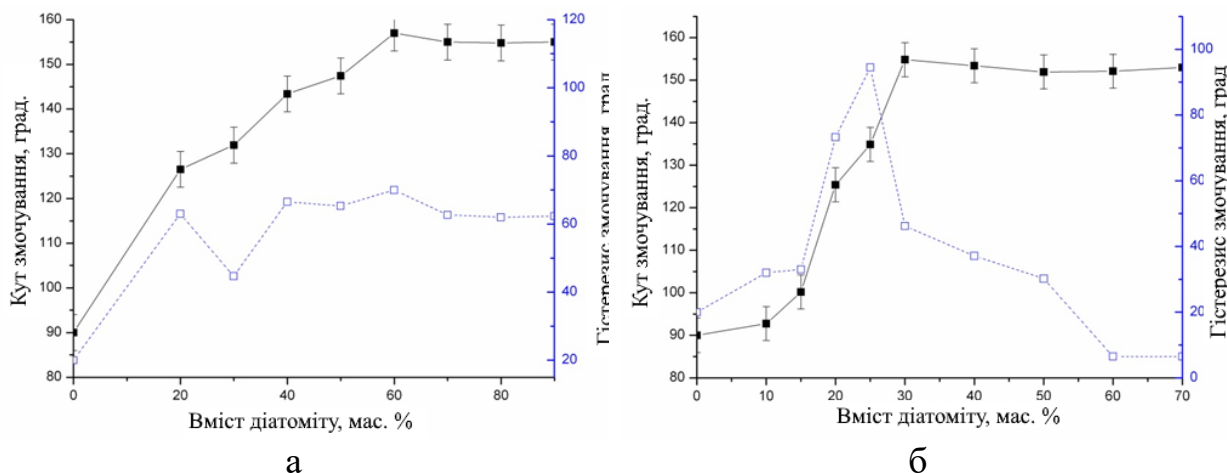


Рисунок 14 – Водовідштовхувальні властивості покриттів з ієрархічною структурою поверхні на основі: а – гідрофобізованого діатоміту; б – суміші мікро- та нанонаповнювачів.

Введення гідрофобізованих мікро- та наночастинок має близьку ефективність. На прикладі системи з мікронізованого CaCO_3 , з поверхневою обробкою метилсилікатом натрію показано (рис. 14 б) що додавання нанорозмірного SiO_2 , модифікованого диметилдихлорсиланом призводить до зростання кута змочування на $15 - 20^\circ$ від максимально досяжного, а при збільшенні вмісту його до 3 мас % - до зниження гістерезису змочування до рівня 5° .

Таким чином, показано що високі водовідштовхувальні властивості, зокрема, супергідрофобні, 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, поверхня яких оброблена модифікаторами для зниження енергії. Властивість до самовідновлення може бути забезпечена за рахунок балансування процесів пошарового видалення об'ємних водовідштовхуючих структур.

В п'ятому розділі розглянуті особливості формування поверхневих структур екстрактивним методом, зокрема абляцією з використанням фемтосекундного лазера на поверхнях алюмінію та сталі – найбільш розповсюджених конструкційних металів для використання в умовах агресивних середовищ. На відміну від адитивного методу, лазерна абляція дозволяє сформувати упорядковані структури оксидів на поверхні металічних субстратів без необхідності використання полімерної матриці.

Виявлено, що структура поверхні мікротекстурованого анодованого алюмінію марки 6060 представлена у вигляді стовпців квадратного перерізу з довжиною стінок 28 мкм та середньою висотою 14 мкм. Відстань між стовпами, утвореними внаслідок потрійного сканування лазером становить 16 мкм. 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 (рис.15 а).

Поверхня другої ділянки (рис. 15 б) має схожу структуру за винятком отворів діаметром 12 мкм. Відстань між кільцевими жолобами становить 46 мкм, а їх діаметр складає 22 мкм. Зміни геометрії субстратів внаслідок плавлення металу, як це має місце при обробці чистих металевих поверхонь, не спостерігається.

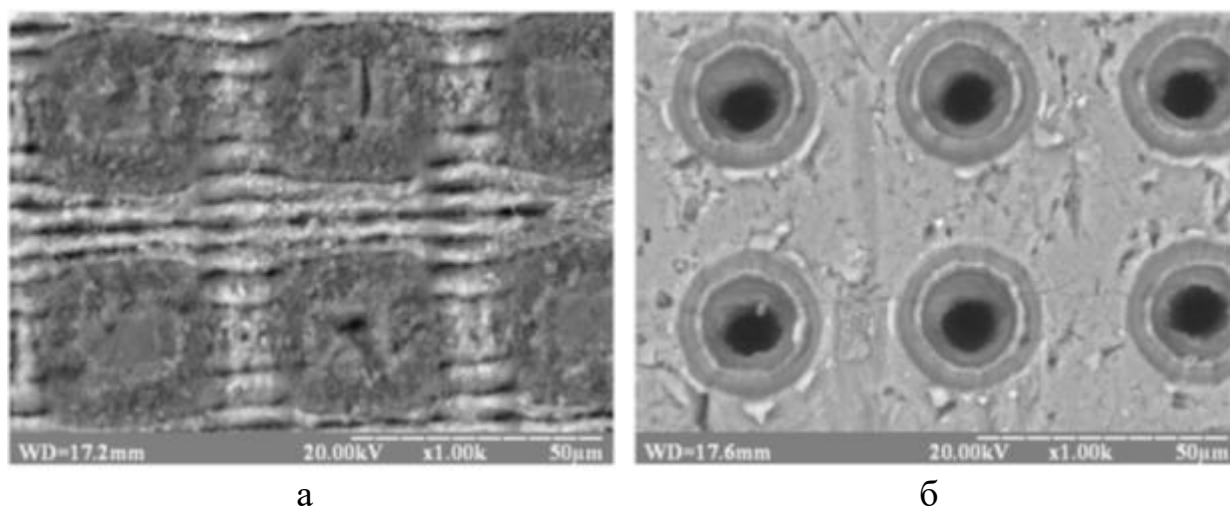


Рисунок 15 – Структура поверхні анодованого алюмінію одержаного в патернах: а) сітки б) комплексу отворів

З метою забезпечення власної гідрофобності текстурованої поверхні було проведено її обробку поліметилсилоксаном, який не утворює з поверхнею хімічного зв'язку (рис. 16). Спектр останньої поверхні виглядає характерно для анодованого алюмінію, за виключенням відсутності широкої смуги поглинання адсорбованої води на 3250 см^{-1} . Оброблена поверхня містить значну кількість незв'язаного полімеру, стан якого можна оцінити за положеннями $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ та $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$. Останні не відрізняються від їх положення у вихідному стані, тобто макромолекули не упорядковані. Смуга $\nu_{\text{s}}\text{Si-H}$ зсувається на 5 см^{-1} до 2161 см^{-1} , а її інтенсивність відносно $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ знижується 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 силановим модифікатором.

Встановлено що одержані мікроструктури розрізняються за стабільністю стану Касі (рис. 17). Зниження кутів змочування зі 140° до плато на рівні $120\text{-}125^\circ$ спостерігається навіть при поверхневому натягу пробних рідин нижче 44 мДж/м^2 . Друга стадія - перехід зі стану Касі у стан Венцеля відбувається при його рівнях 42 і 38 мДж/м^2 .

Тип мікроструктури в даному випадку є важливим фактором. Очікується, що структура з квадратними стовпцями буде більш стабільною в порівнянні з кільцевими елементами. Критичний поверхневий натягу усіх досліджуваних субстратів визначений екстраполяцією знаходяться в межах $33\text{-}35\text{ мДж/м}^2$, що вказує на незавершеність гідрофобного шару.

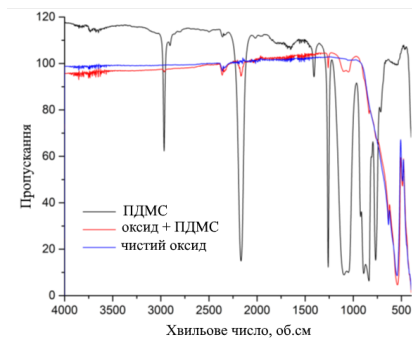


Рисунок 16 – ІЧ-спектри поверхонь оксиду алюмінію: вихідної, обробленої та поліметилгідридсилоксу

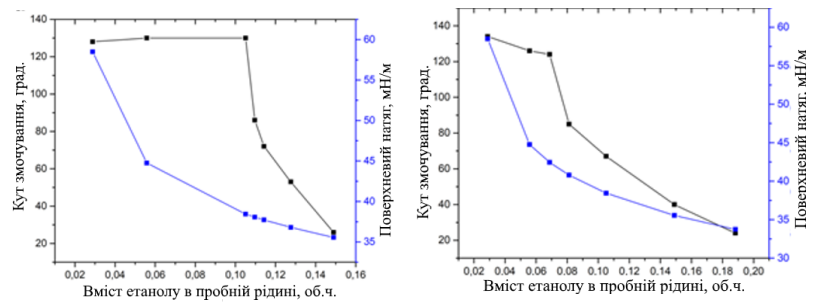


Рисунок 17 – Змочуваність гідрофобізованих поліметилгідридсилоксаном поверхонь: а – з текстурою сітки, б – з кільцевими канавками

Встановлено, що використання лише мікрорівня текстури дозволяє одержати кут змочування в межах до 135°. Нанотекстура на даному етапі дослідження була створена нанесенням на існуючі мікро-текстури гідрофобізованого пірогенного SiO₂, частинки якого фіксувалися в нерівностях мікроструктури дозволяє отримати кут змочування водою таких поверхонь в межах від 146 до 152° для сітки та кілець відповідно.

Структура нанорівня на поверхні сталі марки AISI 304 була одержана низькоенергетичною лазерною абляцією з низькими кутами опромінення. Структура на сталі (рис. 18 а) є анізотропною та ієрархічною: найнижчий її рівень представлений волокнистими елементами діаметром 180-220 нм, які складені з первинних сферичних частинок діаметром 30-50 нм. Агрегати цих псевдо-волокон формують мікрорівень структури з характерними розмірами 5-10 мкм. Текстура поверхні алюмінію марки 7500 (рис. 18 б) є менш регулярною, що пояснюється інтенсивним її окисленням. Розмір первинних кристалів оксиду знаходиться в межах 200-250 мкм.

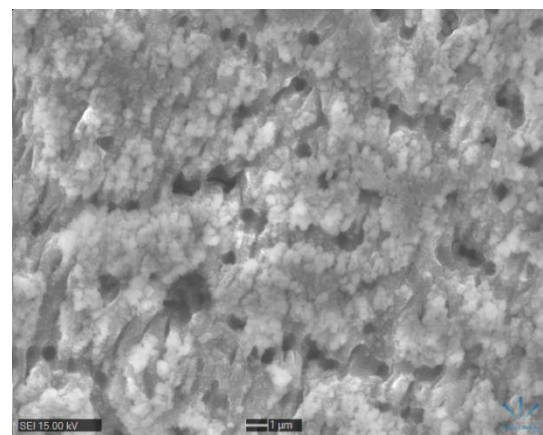
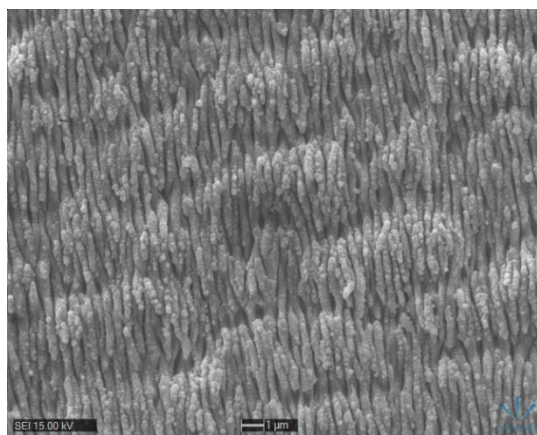


Рисунок 18 – Ієрархічні структури на поверхні металів: а – сталі AISI 304, б – алюмінію 7500

Модифікація обох структур здійснювалася октилтриалкоксисиланом (ОСТЕО), відомого своєю реакційною здатністю по відношенню до оксидів металів. Після обробки сталеві поверхні характеризуються значенням кута змочування 164° , а алюмінієві – до 152° , що є підтвердженням досягнення стану Касі.

Проведено порівняння ефективності використання ОСТЕО та його фторованого аналогу - 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтороктилтриетоксисилана (POTS) для гідрофобізації нано- та мікротекстурованих поверхонь алюмінію 7500 (рис. 19).

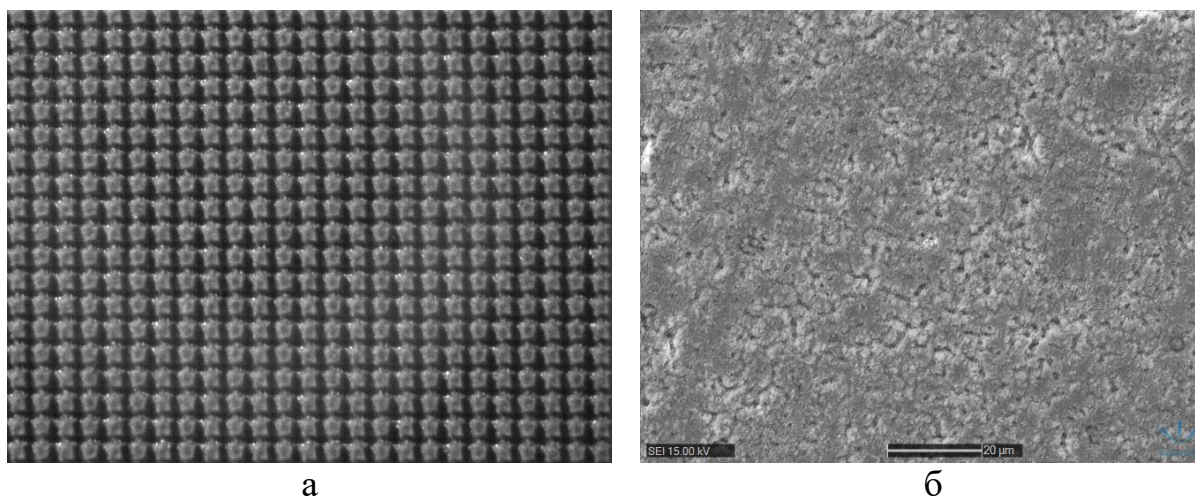
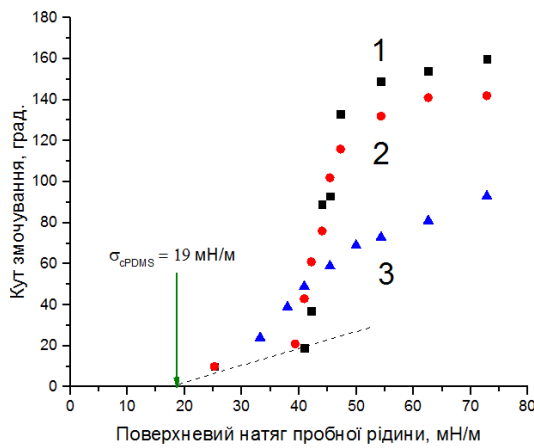


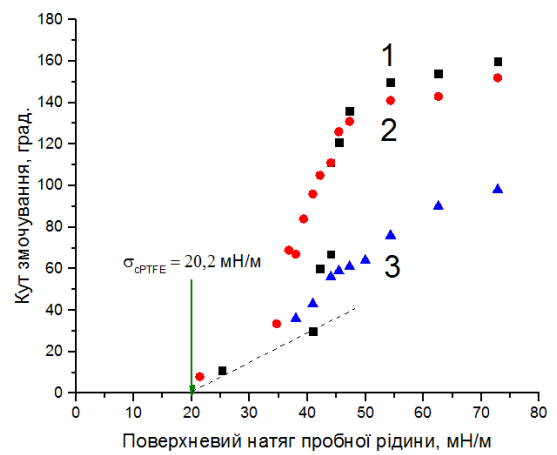
Рисунок 19 – Текстури на поверхні алюмінію 7500: а – мікро- та б – нанотекстура.

Встановлено, що використання н-октилтриетоксисилану дозволяє досягти стабільного стану Касі в діапазоні поверхневого натягу від 48 мН/м і вище, а 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтороктилтриетоксисилану – від 46 мН/м . При цьому різниця в діапазоні стабільності між мікро-та наноструктурами знаходиться у межах похибки вимірювання (рис. 20 а). Відповідні кути змочування водою становлять 156° та 160° для нанотекстури і 140° та 154° у випадку мікротекстури.

Нетекстуровані поверхні алюмінію при обробці алкоксисиланом та його перфторованою формою характеризуються значеннями кута змочування водою 94° та 102° . Останні неперервно зменшуються при зниженні поверхневого натягу пробної рідини до значень критичної поверхневої енергії відповідних полімерів (19 мДж/м^2 та $20,2 \text{ мДж/м}^2$).



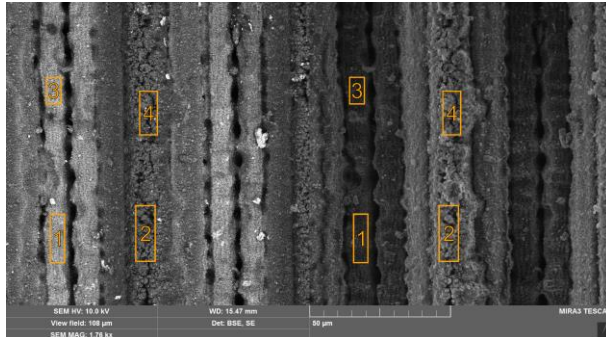
а



б

Рисунок 20 – Змочуваність текстурованих поверхонь гідрофобізованих: а - н-октилтриетоксисиланом; б - 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтороктилтриетоксисиланом; 1 – нанотекстура; 2 – мікротекстура; 3 – нетекстурована поверхня.

Показано, що текстурована поверхня алюмінію здатна до самодовільної гідрофобізації до значень кутів 160° , що зумовлено адсорбцією вуглецьвмісних сполук з оточуючого повітря. Це підтверджено наявністю вуглецю за даними енергодисперсійної спектроскопії (Табл. 2) в різних ділянках поверхні текстури (рис. 21).



Таблиця 2 – Елементний склад поверхні, мас. %

Ділянка	C	O	Mg	Al
1	12	8	3	77
2	14	39	6	41
3	10	7	2	80
4	15	28	5	52

Рисунок 21 – Ділянки поверхні для ЕРС

Для порівняння стійкості стану змочування Касі в залежності від типу поверхневої текстури та її модифікатора було застосовано удосконалені підходи Зісмана і Оуенса-Вендта. Вперше показано що графічні криві методів помітно змінюються (рис. 22, 23) за рахунок формування «плато» змочування, яке відповідає стабільному стану Касі (σ_{TS}^D/σ_S^D) та появи характерного «плеча» гістерезису, положення якого пов'язано з переходом змочування (σ_L^P).

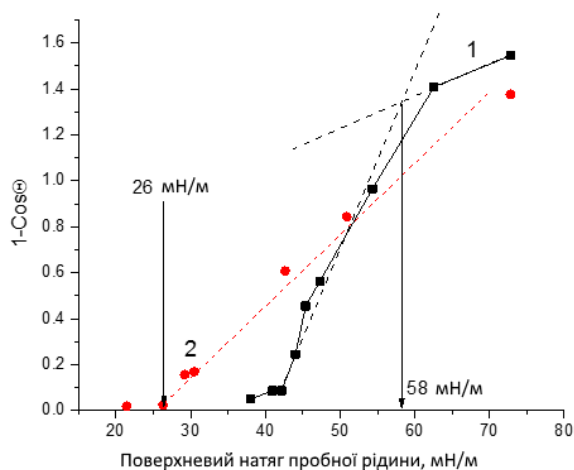


Рисунок 22 – Крива змочування в координатах Зісмана для поверхні алюмінію покритої поліетиленовим воском: 1 – мікротекстурованої; 2 – пласкої.

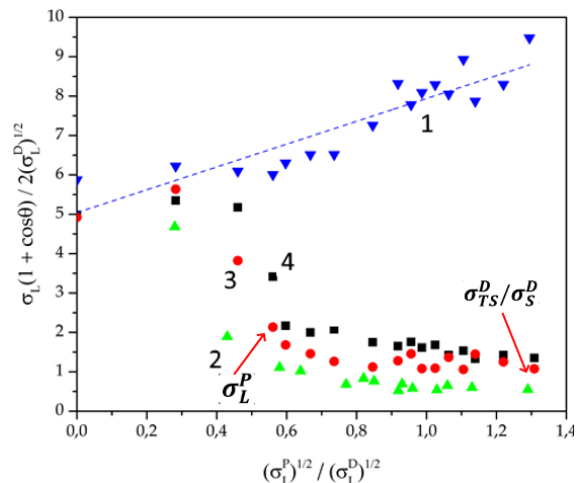


Рисунок 23 – Крива змочування в координатах Оуенса-Вендта для поверхонь алюмінію модифікованих стеариною 1 – пласкої; 2, 3, 4 – двохрівневих мікро-нано текстур з періодом 60, 57 та 45 мкм.

Запропоновано використовувати положення цього плеча як міру стійкості структури до змочування. Так, в рамках підходу Зісмана показано що хімічний склад модифікатора відіграє вирішальну роль у формуванні стабільності стану Касі (Табл. 3).

Таблиця 3 – Енергія текстурованих поверхонь за методом Зісмана

Рівень текстури	Модифікатор	Поверхнева енергія початку переходу Касі-Венцель, мН/м	Критична поверхнева енергія, мН/м
мікро	Поліетиленовий віск	58	42
нано		56	44
мікро	Олеїнова кислота	65	41
нано		63	47
мікро	ОСТЕО	48	38
нано		49	39
мікро	POTS	46	32
нано		49	38

Використання кремнійорганічних модифікаторів – октил триетоксисилану (ОСТЕО) та 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктилтриетоксисилану (POTS) має порівняно близьку ефективність з високим порогом стабільності на рівні 45-49 мН/м. Останній досягається як для мікророзмірної так і для нанорозмірної текстур з різницею в межах похибки вимірювання.

Олеїнова кислота, яка на відміну від хімічно зв'язаних кремнійорганічних модифікаторів знаходиться на поверхні в фізично адсорбованому стані, забезпечує значно меншу стійкість стану Касі (до 63 мН/м) на обох масштабах текстур. Невелике підвищення стабільності при використанні поліетиленового воску (до 56 мН/м) спостерігається за рахунок нижчої його власної поверхневої енергії у порівнянні з олеїновою кислотою.

Таким чином, показано що ефективні водовідштовхуючі текстури з кутом змочування водою вище 160° та стійкістю стана Касі при поверхневому натягу рідини вище 46 мН/м можуть бути одержані на поверхні металів методом фемтосекундної лазерної абляції шляхом утворення мікропатернів з періодом структури 15 мкм та фрактальних нанотекстур з розмірністю від 30 - 250 нм.

Встановлено, що використання хімічно зв'язаних з поверхнею кремнійорганічних гідрофобізаторів алкоксидної та гідридної функціональності дозволяє підвисити стабільність стану Касі на 10-18 мН/м у порівнянні з вуглеводневими гідрофобізаторами, зв'язаними на поверхнях силами фізичної адсорбції.

В шостому розділі наведено результати оцінки стабільності властивостей водовідштовхувальних поверхонь в умовах дії агресивних факторів оточуючого середовища і сформульовано критерії одержання стійких супергідрофобних поверхонь.

З урахуванням рівня критичної концентрації мінеральної складової супергідрофобних покриттів, розроблена лінійка складів водовідштовхуючих покриттів з ієрархічними структурами. Запропоновано варіанти ефективних водовідштовхуючих структур у яких: нанорозмірний рівень представлений гідрофобізованим SiO_2 (Aerosil R972, Evonik), мікророзмірний – гідрофобізованим кальцитом з частинками 2,6 та 25 мкм (Normcal-2 та Normcal-100 відповідно). Кількість стиролбутилметакрилатного плівкоутворювача (NeoCryl B-880) збалансована у надкритичному стані. З ряду випробуваних композитів обрано системи, співвідношення компонентів яких (Табл. 4) ілюструє тенденцію підвищення кількості збалансованої мікророзмірної фракції (Композиція 1) та нанорозмірної фракції (Композиція 2).

Випробування на механічне стирання показали, що в процесі руйнування покриттів вони зберігають значення кутів змочування на рівні 145-155°. Тобто при знятті верхніх шарів новоутворена поверхня забезпечує водовідштовхувальні властивості.

Таблиця 4 – Склад водовідштовхуючих композицій

Компонент	Вміст, мас. %	
	Композиція 1	Композиція 2
Aerosil R972	4,6	11,7
Normcal-2	27,6	20,3
Normcal-100	55,2	46,2
NeoCryl B-880	12,5	21,8

Слід зазначити, що результатом взаємодії абразиву з покриттям є утворення уламків цих двох матеріалів, які контамінують поверхню. Це, а також винос частини гідрофобізованих елементів і можлива механічна ерозія більш крупних формуючих поверхню частинок призводить до утворення локальних ділянок з підвищеною гідрофільністю, що зумовлює підвищення кутів скочування (рис. 24).

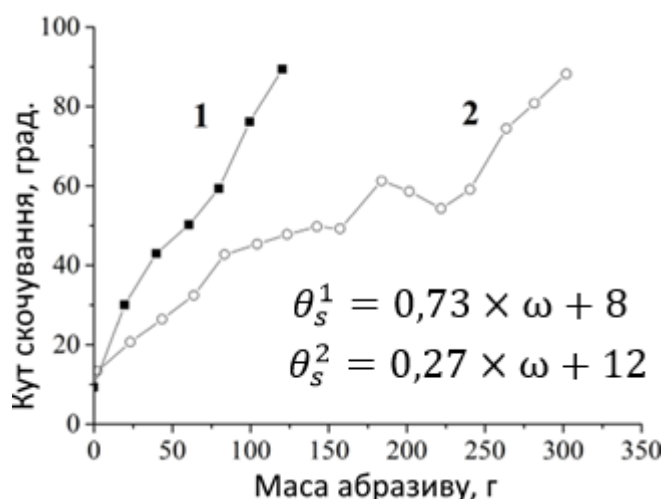


Рисунок 24 – Зміна кута скочування покриттів в процесі стирання абразивом: 1 – Композиція 1; 2 – Композиція 2

Структуровані поверхні покриттів, окрім змін зазначених вище, мають тріщини втомлюваності шару плівкоутворювача (рис. 25), які підвищують свою ширину зі збільшенням кількості абразиву. Якщо після дії 150 г абразиву це нитковидні дефекти шириною біля 5-12 мкм, то перед руйнуванням – це відносно широкі тріщини до 25 мкм. Поверхня має окреслений патерн фрагментів, які на подальших етапах руйнування видаляються за рахунок виносу. Звертає на себе увагу і зменшена доля мікрочастинок та змінена їх поверхня, яка набуває вигляду сколів.

Підвищений вміст нанодисперсії в композиції 2 обумовлює зростання потреби системи в плівкоутворювачі та збільшує зносостійкість композиту як мінімум в три рази у порівнянні зі збідненою полімером композицією 1. Плівки, наповнені чистою нанодисперсією є нестійкими до стирання і втрачають гідрофобність та підвищують кути скочування до 60° вже після дії 50 г абразиву.

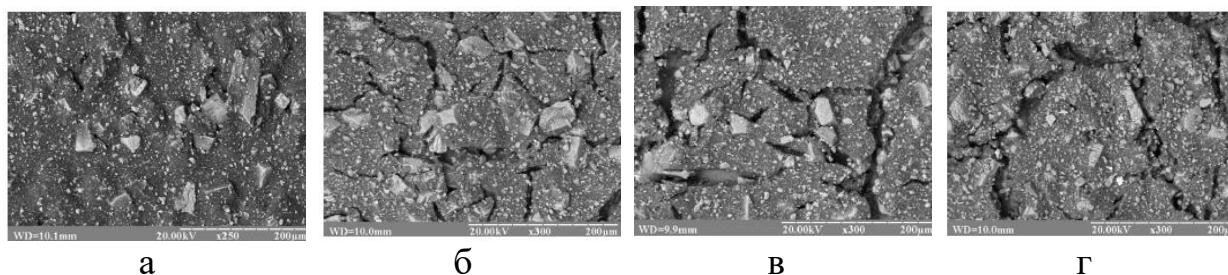


Рисунок 25 – Характер руйнування поверхні К 2 в залежності від кількості абразиву: а – вихідна; б – після дії абразиву 150 г; в – 300 г; г – 400 г

Показано, що використання адитивних покриттів на основі комбінації мікро- та наноаповнювачів відкриває можливості до одержання поверхонь, які здатні до відновлення водовідштовхуючих властивостей внаслідок втрати поверхневого шару та відкриття наступного механічним шляхом або за рахунок фотодеструкції. Вказаний принцип було реалізовано на прикладі високонаповненої композиції з 6 мас. % полібутилметакрилатного плівкоутворювача (Табл. 5).

Початкові значення кутів змочування склали 155° , гістерезис змочування знаходився в межах $5-7^\circ$, а кут скочування був лише $3-4^\circ$.

Таблиця 5 – Склад водовідштовхувальної композиції зі здатністю до самовідновлення

Компонент	Вміст, мас. %
Полібутилметакрилат	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

Після експонування покриттів в умовах опромінення УФ світлом протягом 4 циклів за стандартом ASTM D 4329 кути змочування знизилися до 116° , а після 5 циклу – до 76° ,

відповідно кут скочування підвищився до 90° , а гістерезис – до 53° . Після видалення уламків структури значення кута змочування покриття склали 158° , скочування – 5° , а гістерезис – до 6° , що свідчить про відновлення водовідштовхувальних властивостей. Показано, що середня товщина шару, який повинен бути видалений для відновлення початкової гідрофобності складає 25-30 мкм (порівняний з розміром частинки найбільшої фракції).

Досліджено стійкість до механічного стирання покриттів на основі мікророзмірного перліту, модифікованого поліметилгідридсианом та стиролметакрилату Pliolite AC-80. Ступінь змочування залежать від співвідношення мінеральної фази та полімерної матриці і складає початково 142° для вмісту останньої 15 мас. % і 134° для вмісту 35 мас. %, що є очікуваним виходячи з підвищеної полярності полімерної поверхні у порівнянні з гідрофобізованим наповнювачем. Значення кута змочування

покриття нетипово підвищується до 146-150 ° на першому етапі випробування (рис. 26).

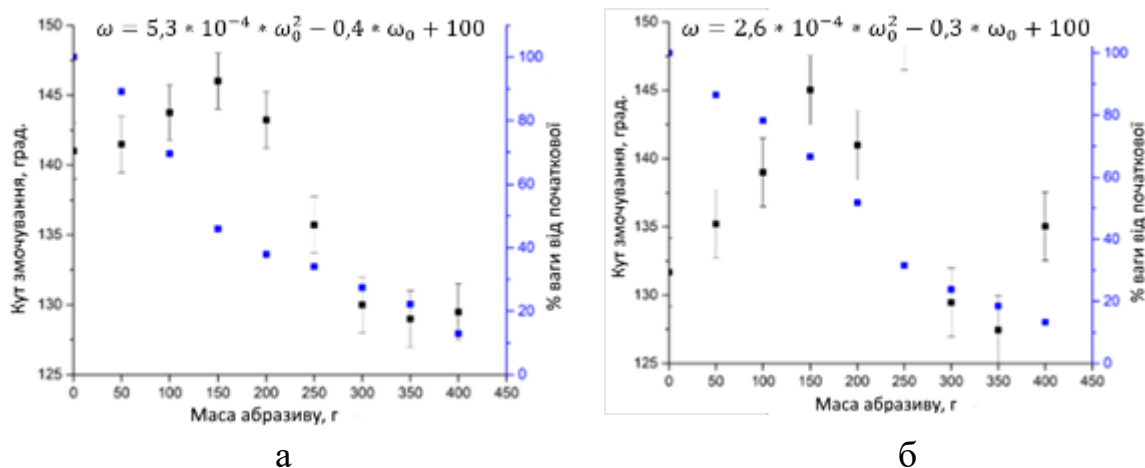


Рисунок 26 – Змочування покриттів на основі перлітового відсіву з різним вмістом півкоутворювача (мас. %) під час абразивного тесту: а – 15; б – 35.

Встановлено, що зниження водовідштовхуючих властивостей таких матеріалів відзначається лише при зниженні маси практично на 60 % та, відповідно, товщини покриття, що може бути спричинено безпосереднім контактом рідин з субстратом з рахунок кривизни меніску.

Показано, що супергідрофобні покриття є чутливими до тривалої дії води у статичних умовах. По суті, окрім власне контакту рідкої води з текстурованою поверхнею відбувається і взаємодія її з водяною парою, яка конденсується в порах, вимушено переводячи контакт зі стану Касі до стану Вентцеля, що суттєво знижує кут змочування.

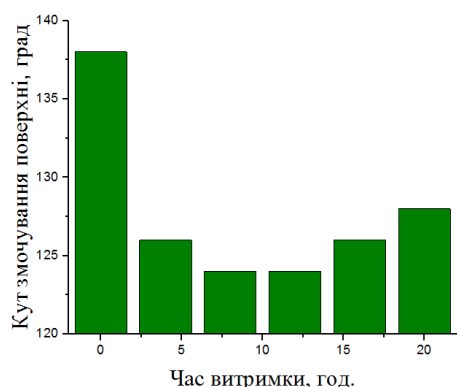


Рисунок 27 – Зміна змочування перліт-акрилової поверхні в умовах статичної дії води

На прикладі акрилової системи з гідрофобізованим перлітом (75 мас. %) показано (рис. 27), що зниження кута змочування з 138° до 124° відбувається за 10 годин експонування, що може пояснюватися проходженням капілярної конденсації водяної пари. Втім, про повний перехід до стану Вентцеля в цьому випадку стверджувати не можна, оскільки власний кут змочування поверхонь становить 105°. Окрім того, для цього типу структури складеної з лускунчастих частинок слід очікувати ефект підвищення гідрофобності обумовлений шорсткістю на рівні 7-10°.

Досліджено дію води на двохкомпонентні модельні системи на основі стиролбутилметакрилату Pliolite AC-80 (AC) та змішаного ацетат-бутирату целюлози (СAB) при підвищених температурах (70°C). Вказані полімери з високою полярною складовою здатні абсорбувати рідку воду, що може впливати як на топографію їх поверхні, так і на здатність до водовідштовхування. Кут змочування знижується на 40° для плівок AC та 7° для СAB після експонування протягом 8 годин (Табл. 6). Це зниження є абсолютно оборотним – після висушування водовідштовхуюча властивість плівок повністю відновлюється.

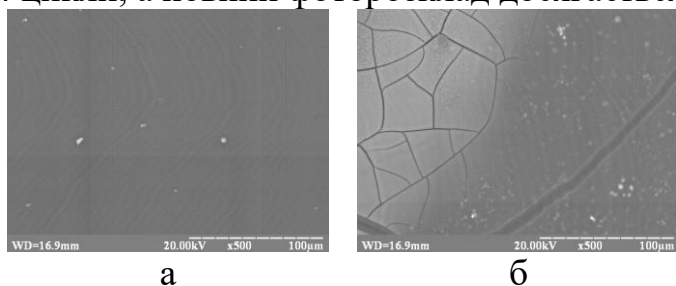
Таблиця 6 – Змочуваність покриттів (град.) при температурі 70° С

Склад покриттів, мас. %	Тривалість випробування, год.						
	0	0,5	1	2	4	8	32
37,5% R972 + 62,5% AC	140	140	137	120	116	113	90
32% R972 + 68% СAB	75	69	60	60	60	60	60
75% CaCO ₃ -tSt + 25% AC	120	119	118	102	100	86	85
90% CaCO ₃ -tSt + 10% AC	140	125	117	117	117	115	102
57,5% CaCO ₃ -tSt + 42,5% СAB	120	120	114	115	103	88	81
СAB	72	72	74	70	68	65	68
AC	90	82	73	50	50	50	50

У покриттів на основі гідрофобізованих нанорозмірного аеросилу та мікророзмірного карбонату кальцію кути змочування знижуються з однакового початкового рівня в 140° до 115° через 8 годин випробування. Покриття з наночастинками втрачає гідрофобність рівномірно, тоді як кінетика втрати гідрофобності у покриття з кальцитом аналогічна до наповненого перлітом. Підвищення кількості полімерної складової прогнозовано знижує водостійкість системи, що видно зі співставлення зміни кутів змочування зразків покриттів наповнених 75 та 90 мас. % CaCO₃ (Табл. 6). Системи на основі ацетобутирату целюлози є початково менш гідрофобними ніж акрилові та відносно більш стійкими в умовах випробування.

Аналіз стійкості вихідних полімерів вказує на високу їх чутливість до дії УФ опромінювання. Оскільки фотодеструкція відбувається, в першу чергу, в тонкому поверхневому шарі – значення кута змочування знижується на десятки градусів на першу годину випробування. На прикладі плівки стиролбутилметакрилату товщиною 50 мкм встановлено що після 16 циклів випробування спостерігається повна гідрофілізація поверхні з утворенням сітки тріщин (рис. 28).

Показано що стійкість шарів кремнійорганічного гідрофобізатора на поверхні SiO₂ є підвищеною (більше 16 циклів без втрати початкового рівня) у порівнянні з карбонатними полімерами та стеариною на поверхні кальциту (рис. 29). Руйнування останньої системи починається через 4 цикли, а повний фоторозклад досягається на 12-му циклі.



а

б

Рисунок 28 – Фотодеструкція плівки стиролбутилметакрилату Pliolite AC-80: а – вихідна; б – після 16 циклів випробування.

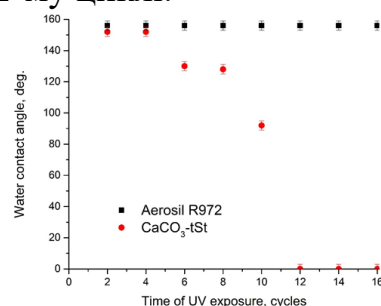


Рисунок 29 – Стійкість до УФ випромінювання тонких шарів: а - диметилдихлорсилану; б – стеаринової кислоти.

Збільшення фотостійкості більше ніж в 4 рази спостерігається також при переході від текстурованих фемтосекундним лазером поверхонь, які набули водовідштовхування за рахунок самодовільної гідрофобізації до хімічно модифікованих октилтриетоксисиланом аналогічних за морфологією текстур.

Встановлено що хід фотодеструкції композитних покриттів, в першу чергу визначається стійкістю полімерної матриці: композити на основі AC повністю змочуються лише після 4 циклу, а на основі CAB – стають гідрофільними вже після першого (Табл. 7).

Підвищення вмісту полімерної матриці очікувано призводить до зниження УФ-стійкості композиту. Використання нанорозмірних частинок SiO₂ підвищує стійкість водовідштовхуючих поверхонь до фотодеструкції. Порівняння кінетики деструкції покриттів зі вмістом практично 62,5 мас. % стирол-акрилової полімерної матриці з 10 мас. % вказує що швидкість їх гідрофілізації практично однакова.

Таблиця 7 – Змочуваність водовідштовхуючих покриттів (град.) в умовах УФ опромінення

Склад покриттів, мас. %	Тривалість випробування, цикли				
	0	1	2	4	8
37,5% R972 + 62,5% AC	140	120	66	59	0
32% R972 + 68% CAB	75	68	0	0	0
75% CaCO ₃ -tSt + 25% AC	120	82	46	0	0
90% CaCO ₃ -tSt + 10% AC	140	134	110	58	0
57,5% CaCO ₃ -tSt + 42,5% CAB	120	80	0	0	0

Встановлено, що динамічна дія води у порівнянні зі статичною є суттєвим деструкційним фактором як для полімерних плівкоутворювачів, так

і для текстур, особливо для випадку нанорівня (Табл. 8). Зокрема, покриття на основі чистих полімерів та їх композитів наповнених наночастинками витримують від двох (СAB) до чотирьох (АС) циклів до повної гідрофілізації.

Втім, при використанні мікрочастинок для формування текстури стійкість покриттів набагато підвищується. Жодне з досліджених покриттів, наповнених мікрокальцитом не має повної гідрофілізації після 16 циклів випробування. Натомість у композитів на основі АС зі вмістом CaCO_3 75 мас. % та СAB з CaCO_3 57,5 мас. % відбувається підвищення кутів змочування, що може бути пояснено фрагментарним видаленням зовнішнього гідрофілізованого шару та відкриттям свіжих внутрішніх шарів.

Таблиця 8 – Стійкість покриттів (град.) до комбінованої дії УФ-опромінення та динамічного потоку води

Склад покриттів, мас. %	Тривалість випробування, циклів					
	0	1	2	4	8	16
37,5% R972 + 62,5% АС	140	110	70	60	0	0
32% R972 + 68% СAB	75	70	40	0	0	0
75% CaCO_3 -tSt + 25% АС	120	119	112	105	90	125
90% CaCO_3 -tSt + 10% АС	140	136	130	100	90	87
57,5% CaCO_3 -tSt + 42,5% СAB	120	120	105	100	92°	120
СAB	72	70	0	0	0	0
АС	90	69	62	65	0	0

Узагальнення результатів випробувань текстурованих поверхонь на стійкість до дії факторів зовнішніх середовищ показало:

Зносостійкість водовідштовхуючих покриттів може бути підвищена в 3 та більше разів при використанні комплексу фракцій наповнювачів у порівнянні з монофракційними системами. На основі цього принципу розроблено композицію, кут змочування водою якої дорівнює 158° , кут скочування та градієнт змочування – до 5° , зі здатністю до механічного відновлення після фотодеструкції.

Валоризований фільтр-перліт дає можливість одержання абразивно стійких водовідштовхуючих структур на основі мікророзмірних лускунчастих частинок з кутом змочування водою до 150° , що зберігається протягом всього часу руйнування.

Найменш світлостійким компонентом текстурованих водовідштовхуючих покриттів є полімерна матриця. Підвищення її вмісту з 10 до 25 мас. % призводить до двократного зниження УФ-стійкості.

Використання сіліційвмісних модифікаторів поверхні дисперсних наповнювачів забезпечує підвищення фотостабільності їх

водовідштовхувальної здатності як мінімум в 4,5 рази у порівнянні з вуглеводневими.

Статична дія води при кімнатній та підвищеній до 70°C температурі протягом 32 годин призводить до зниження кутів змочування водовідштовхуючих текстур на 40-50 ° за рахунок адсорбційної гідрофілізації фази плівкоутворювача. Початкові показники водовідштовхування відновлюються після просушування покриттів.

Найменш стійкими при комбінованій дії факторів УФ-опромінення та води в динамічному режимі виявляються покриття на основі нанорозмірної фракції, тоді як мікророзмірні текстури проявляють підвищену стабільність і здатність до самовідновлення.

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 мН/м (до 48 мН/м).
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 мН/м. 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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.**, Свидерский, В. А. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(5(77)), 30. <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 superhydrophobic 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. Сиволапов, 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; Сиволапов 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.**О. 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. **О. 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

АНОТАЦІЯ

Миронюк О.В. Наукові засади створення структури органо-мінеральних поверхонь зі сталюю супергідрофобністю. – Рукопис.

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.

Дисертацію присвячено розробці наукових та практичних основ формування стійких водовідштовхуючих поверхонь шляхами адитивного

покриття на основі силікатних та тугоплавких неметалічних дисперсних частинок, функціоналізованих кремнійорганічними сполуками та екстрактивної лазерної абляції.

Показано, що ефективними та масштабованими методами одержання водовідштовхуючих текстур є адитивне покриття з полімерними матрицями та мінеральними наповнювачами та екстрактивна обробка за допомогою фемтосекундної лазерної абляції. Розроблено метод дослідження змочуваності текстурованих поверхонь, чутливий до переходу між станами змочування Касі та Венцеля.

Запропонований підхід до вибору мікро- та нанорозмірних наповнювачів для адитивних покриттів та модифікації їх поверхні. Показано, що нанорівень текстур може бути сформований за рахунок частинок діоксиду кремнію, оброблені диметилдихлорсиланом. Для формування мікрорівня текстур ефективно використовуються дисперсні частинки кальциту, оксиду алюмінію, перлітового відсіву та валоризованих відходів.

Науково обґрунтовано формування водовідштовхуючих покриттів з ієрархічною структурою на основі акрилатних та ацетобутиратних матриць з використанням названих дисперсних частинок.

Показано, що текстури, сформовані фемтосекундною лазерною абляцією на поверхні алюмінію і сталі складаються з нерівностей мікро-, нанорівня та їх поєднань, що забезпечує значення кута змочування водою вище 160° при умові пост обробки функціональними силанами та їх фторованими формами.

Сформульовані механізми руйнування водовідштовхуючих текстур під дією деструкційних факторів зовнішнього середовища: ультрафіолетового випромінювання, статичної води та її потоку, абразивних частинок.

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. – 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 and practical bases for the formation of stable water-repellent surfaces by additive coating based on

silicate and refractory non-metallic dispersed particles functionalized with organosilicon compounds and extractive laser ablation.

It has been shown that additive coating with polymer matrices and mineral fillers and extractive treatment using femtosecond laser ablation are effective and scalable methods for obtaining water-repellent textures. A method for studying the wettability of textured surfaces, sensitive to the transition between the Cassie and Wenzel wetting states, has been developed.

An approach to the selection of micro- and nanoscale fillers for additive coatings and modification of their surface is proposed. It is shown that the nanoscale texture can be formed by silica particles treated with dimethyldichlorosilane. Dispersed particles of calcite, aluminium oxide, pearlite screenings and valorised waste are effectively used to form the micro-level of textures.

The formation of water-repellent coatings with a hierarchical structure based on acrylate and acetobutyrate matrices using the above dispersed particles is scientifically substantiated.

It has been shown that the textures formed by femtosecond laser ablation on the surface of aluminium and steel consist of micro- and nanoscale irregularities and their combinations, which provides a water-wetting angle above 160° after post-treatment with functional silanes and their fluorinated forms.

The mechanisms of destruction of water-repellent textures under the influence of destructive environmental factors: ultraviolet radiation, static water and its flow, and abrasive particles are formulated.

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