

ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ**Ауельханкызы М.*, Устаева Г.С., Лесбаев Б.Т.**

Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан
E-mail: Madeka_22.02@mail.ru

Аннотация

На сегодняшний день существует повсеместно признанная необходимость в гидрофобных композиционных материалах, производство которых было бы выгодно, а применение эффективно. Первые гидрофобизаторы появились в строительстве около 40 лет назад. В основном это были кремнийорганические жидкости на основе полигидросилоксана, этилсиликоната натрия, метилсиликоната натрия. Подобные составы имеют определённые негативные качества, сейчас они практически исчезли с рынка. Гидрофобизация поверхностного слоя различных материалов является актуальной научной задачей современного материаловедения и ведутся интенсивные исследования в этой области. Большой практический интерес связан с созданием гидрофобных и супергидрофобных покрытий на стеклянных поверхностях, антиобледенительных покрытий гидрофобизирующих покрытий в текстильной и строительной отраслях. Стекло, в настоящее время один из самых распространённых материалов, которое используется в современном обществе остекление помещений, зеркала, очки, стекла автотранспорта и многое другое. Применение стекла обусловлено одним недостатком, существует проблема их загрязнения и налипания водных капель на его поверхность, что сопровождается неудобством при их использовании. Возможны два механизма гидрофобизации покрытий на стеклянных поверхностях. Первое это улучшение микроструктуры поверхности стеклянных изделий. Изучение поверхности стекла под микроскопом показывают, что микроструктура поверхности содержит неровности с пиками и провалами, которые препятствуют перемещению капель жидкости. Гидрофобный состав заполняет эти неровности, и капли жидкости легко скатываются с поверхности стеклянных изделий. Второй механизм обусловлен тем, что кроме выравнивания поверхности стекла, уменьшается поверхностное натяжение. Гидрофобные свойства поверхности характеризуют углом смачивания между поверхностью и каплей в месте контакта. Чем больше угол смачивания, тем меньше смачиваемость поверхности, и тем легче каплям жидкости с нее скатываться. В предлагаемой статье обсуждены теоретические основы и проведен обзор проводимых исследований в области создания покрытий, обладающих гидрофобным свойством.

Ключевые слова: гидрофобность, наноматериалы, состояние Венцеля, состояние Касси-Бакстера

Введение

Получение материалов, обладающих супергидрофобным свойством является интенсивно развивающимся направлением современной науки.

Супергидрофобные материалы и композиции на их основе нашли широкое применение в различных отраслях: строительство, текстильная промышленность, приборостроение, производство лакокрасочной продукции и др.

В последнее время все большее распространение получает направление по использованию наноматериалов в гидрофобных покрытиях, различных по своему назначению и обладающих рядом отличных друг от друга свойств.

Использование наноразмерных частиц в составе композиции, а также в процессе ее изготовления открывает возможности по приданию гидрофобным покрытиям ряда новых, порой неожиданных, свойств [1,2].

Наноматериалы позволяют получать покрытия, устойчивые к большинству агрессивных сред и в то же время обладающие высокой гидрофобностью.

При этом появляется возможность контролировать гомогенность распределения органических и неорганических частиц на молекулярном уровне, что, разумеется, благотворно сказывается на конечных характеристиках покрытия.

Теоретические основы гидрофобных свойств покрытий

Поверхность материала всегда обладает избытком энергии, природа которой связана с значительно большим содержанием свободных связей поверхностных атомов, чем у атомов в объеме. Капля воды на поверхности любого материала, подвергаются действию двух сил, это поверхностное натяжение, которое стремится придать капле круглую форму, т.е. минимизировать площадь поверхности капли, и сила земного притяжения, которая стремится

расплющить форму капли. Когда капля воды находится на гладкой и химически гомогенной поверхности, энергия поверхности раздела твердое-жидкость меньше, чем энергия поверхности раздела твердое-воздух, капля воды растекается по поверхности. В случае, когда энергия поверхности раздела твердое-жидкость выше энергии поверхности раздела твердое-воздух, капля воды стремится принять округлую форму. Изменение угла контакта характеризуется краевым углом смачивания (рис. 1).

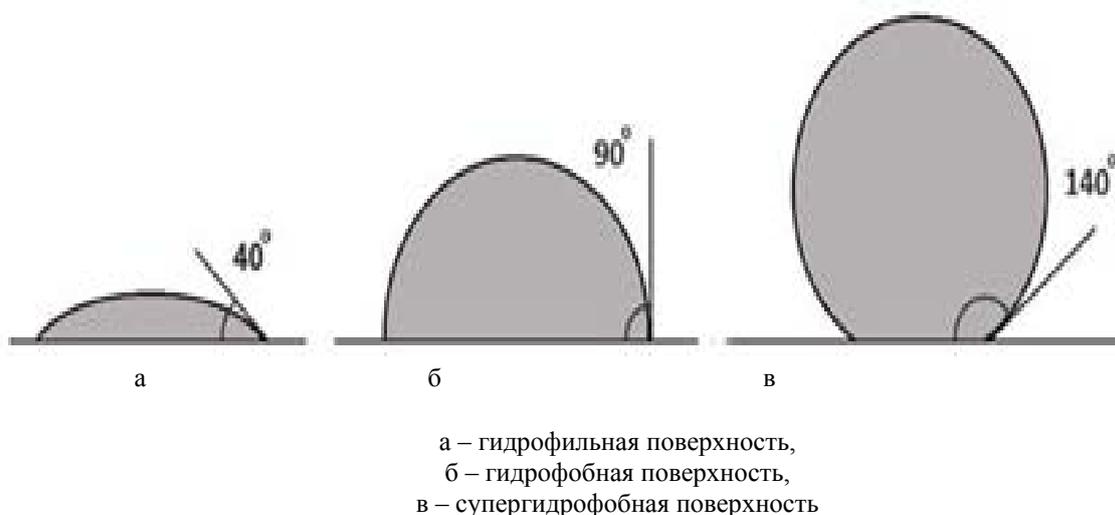


Рис. 1. Изменение угла контакта характеризующееся краевым углом смачивания.

Поверхности с углом контакта меньше 90° классифицируются как гидрофильные и с углом контакта более 90° как гидрофобные. Если угол контакта превышает 140° , то такая поверхность классифицируется как супергидрофобная [3].

Исследования, проводимые по изучению гидрофобных свойств поверхностей показывают, что для придания поверхности супергидрофобных свойств недостаточно подбора химического состава, а требуется комбинирование гидрофобного химического состава и рельефное текстурирование поверхности. Исследования по приданию супергидрофобных свойств поверхности путем создания специальных текстурированных структур проводились уже в середине прошлого столетия [4, 5]. В этих работах текстурирование поверхности производили методом набрызгивания на поверхность диспергированных парафиновых или фторуглеродных восков. С развитием нанотехнологий появилось новые технологии по созданию текстурированных структур в том

числе и на наноуровне, это химическое осаждение из паров упорядоченных структур, плазменное травление поверхности, нанесение пленок сублимирующих материалов, электроосаждение и химическое электроосаждение наночастиц на поверхности, применение темплатных методов для создания шероховатости поверхности и т.д.

Если поверхности придать шероховатую структуру, то поверхностное напряжение перестает быть единственным фактором, оказывающим воздействие на смачиваемость водяными каплями, структура поверхности также будет оказывать влияние на величину угла контакта. На текстурированной поверхности капля воды может оказаться в двух основных конфигурациях. Первая, когда капля воды принимает контур твердой поверхности, т. е. происходит смачивание пазов или канавок поверхности. Для описания этого явления, когда вода проникает в пустоты наноструктур и заполняет их, применяется состояние Венцеля [6]. Второе, когда капля воды на поверхности

задерживаются на верхних частях текстурированной поверхности и захватывает воздух в изолированных впадинах ниже себя описывается состоянием Касси-Бакстера.

Обе модели поведения капли воды на поверхности описывают энергетически равновесные состояния, при этом обычно состояние Венцеля соответствует минимуму глобальной энергии, состояние Касси-Бакстера соответствует минимуму локальной энергии. При переходах между энергетическими минимумами поверхность раздела между каплей воды и поверхностью должна преодолеть энергетический барьер, который зависит от других факторов кроме шероховатости поверхности. Это такие факторы как давление, вибрация, влажность, текстура, размер капли и способ как капля переносится на поверхность. В случае, когда капля неподвижно располагается на выступающих частях гидрофобной поверхности, энергетический барьер оказывается слишком высоким для того чтобы изменить положение и форму капли, и система поверхность-капля останется в состоянии Касси-Бакстера (минимум локальной энергии).

Если же водная капля формируется путем конденсации пара, или если водная капля попадает на структурированную поверхность с избыточной кинетической энергией или же подвергается действию вибрации, то в этом случае система поверхность-капля переходит в состояние Венцеля (минимум глобальной энергии). Капля воды в состоянии Венцеля обладает тенденцией усиливать свойство поверхности в текущем состоянии, с повышением фактора шероховатости угол контакта капли понижается для гидрофильных поверхностей и увеличивается для гидрофобных поверхностей.

Когда капля воды на поверхности находится в состоянии Касси-Бакстера, площадь твердое-воздух замещается на площадь твердое-жидкость и чем больше фракция жидкость-воздух под каплей, тем выше угол контакта капли воды с поверхностью соответственно выше гидрофильность. В работах по созданию гидрофобных и антиобледенительных покрытий в их структуре должны учитываться элементы по предотвращению перехода системы поверхность-капля из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля.

Гидрофобные покрытия, предотвращающие образование ледяных покровов

При процессе обледенения конденсацией водных капель на ранней стадии процесса на поверхности появляются очень маленькие капельки воды – зародыши, которые с истечением времени увеличиваются в размере, и возникает условие, когда некоторая часть капель находится в состоянии Венцеля, другая часть в состоянии Касси-Бакстера. С продолжением процесса конденсации капли сливаются и по истечении большого промежутка времени поверхность полностью покрывается образовавшимися большими каплями воды в состоянии Венцеля. При замерзании водных капель происходит теплообмен через поверхность раздела вода - твердое тело, и происходит зародышеобразование льда и при этом поверхностные нанонеровности или частицы на поверхности интенсифицируют этот процесс. В этом процессе захваченный воздух ниже капли воды может работать как термический барьер и может задерживать и даже предотвратить аккумуляцию и адгезию льда. Эти выводы показывают, что для предотвращения интенсивного процесса обледенения поверхности недостаточно только гидрофобных свойств поверхности, а необходимо проводить дополнительное рельефное текстурирование поверхности. И при этом наноразмерная шершавость поверхности оказывает большое сопротивление на процесс обледенения. Это связано еще и с тем, что когда капли воды замерзают в состоянии Касси-Бакстера, адгезия льда будет низкая из-за уменьшения площади контакта.

Исследования ухудшения свойств антиобледенительных покрытий показывают, что свойства ухудшаются с увеличением циклов замерзания и разморозки ледяного покрытия. Это объясняется тем, что выступы шероховатой поверхности врезаются в водяные капли и в процессе замерзания капли происходит механическое расширение, что приводит к повреждению и ломке структуры шероховатости структуры. При следующем замерзании капля воды проникает глубже и площадь контакта поверхность-лед увеличивается и как следствие повышается адгезия льда. Исследования показывают, что покрытия с микро- и наноструктурированной текстурой более эффективны по сопротивлению к процессу образованию ледяных покровов, но не малую роль играет выбор материала покрытия. За-

мерзшие капли воды в состоянии Касси-Бакстера, имеют слабую адгезию с поверхностью и легко отрываются от поверхности

И в настоящее время проводится исследование по созданию антиобледенительных покрытий на базе создания супергидрофильных поверхностей с микро- и наноструктурированной поверхностью. Так в работе, созданы полимерные антиобледенительные композиты с наночастицами [7], покрытия на основе фторполимеров [8]. В работе [9; 10] изучены свойства фторполимерных покрытий с включением наночастиц отталкивать лед, а также алюминиевых поверхностей после травления с по-

следующей гидрофобизацией монослоем органосилана. Проведенные испытания циклов заморозания-разморозания лучшие результаты показали на алюминиевой поверхности.

В последние годы исследователи проявляют огромный интерес к исследованию свойств гидрофобных и супергидрофобных наноструктурированных поверхностей, а также к разработке методов их изготовления. Подобные поверхности широко распространены в природе, например, “эффект лотоса” когда капли скатываются или легко скользят по супергидрофобной поверхности листьев лотоса, рисунок 2.



Рис. 2. Капли воды на поверхности листьев лотоса и микроструктура поверхности.

В случае, когда сформированные капли воды прочно удерживаются на вертикальной поверхности или находятся в подвешенном состоянии к твердой поверхности снизу, то это показывает свойства супергидрофобности с “эффектом лепестка розы” [11]. Таким образом, проблема создания гидрофобных покрытий не теряет своей актуальности, работы над усовершенствованием этих материалов продолжают.

Методы нанесения гидрофобных покрытий на стеклянную поверхность

Технология создания гидрофобных покрытий на стеклянной поверхности интенсивно развивается. При этом улучшаются оптические и механические свойства таких покрытий. В последние годы большое распространение получили многофункциональные гидрофобные покрытия, наносимые на зеркала, лобовые

стекла транспортных средств, витражные стекла, стекла очковых линз и т.д.

Технологические процессы и химическая структура применяемых веществ гидрофобных покрытий могут различаться, но их основным преимуществом должно быть обеспечение удобства нанесения и длительность сохранения гидрофобных свойств. Традиционно гидрофобные покрытия наносятся методами центрифугирования или окунания в раствор гидрофобного раствора, обычно представляющего собой состав на основе фторсодержащих кремнийорганических соединений, с последующим высушиванием при определенных температурных режимах. На современном этапе большинство гидрофобных покрытий наносятся в вакуумных камерах. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. С развитием этих технологий в настоящее время на рынке появились гидрофобные покрытия с улучшенными оптическими свойствами – их краевой угол смачивания составляет 112–118°

в отличие от покрытий предыдущего поколения, у которых это значение не превышало $104\text{--}108^\circ$. Новые покрытия обладают не только водоотталкивающими, но и олеофобными свойствами. На выставке «SILMO–2004» компанией «IndoInternational» был представлен новый вариант многофункционального покрытия «Natural» для очковых линз, созданная с применением гидрофобного реагента на основе фторорганических соединений новой структуры, которая позволило существенно уменьшить пористость поверхности очковых линз. Угол смачивания поверхности водой доходит до 115° , а маслоподобными веществами – до 72° . По информации, которую предоставила компания «IndoInternational», очковые линзы с новым вариантом покрытия «Natural» в десять раз эффективнее по сравнению с обычными

очковыми линзами. Поэтому загрязняющие частицы просто не задерживаются на их поверхности, и в итоге очковые линзы дольше сохраняют чистоту и прозрачность, не требуя частого ухода. Новое гидрофобное покрытие имеет меньшее значение свободной энергии поверхности – 12 мДж/м^2 (для сравнения: у традиционных просветляющих покрытий – 20 мДж/м^2). На той же выставке компания «Novisia» демонстрировала новое многофункциональное покрытие «Nikon ECC», характеризующееся более высокими водоотталкивающими свойствами – угол смачивания водой для него составляет 113° . На рисунке 3 показано поведение капель воды на поверхности очковой линзы с гидрофобным покрытием и без покрытия.

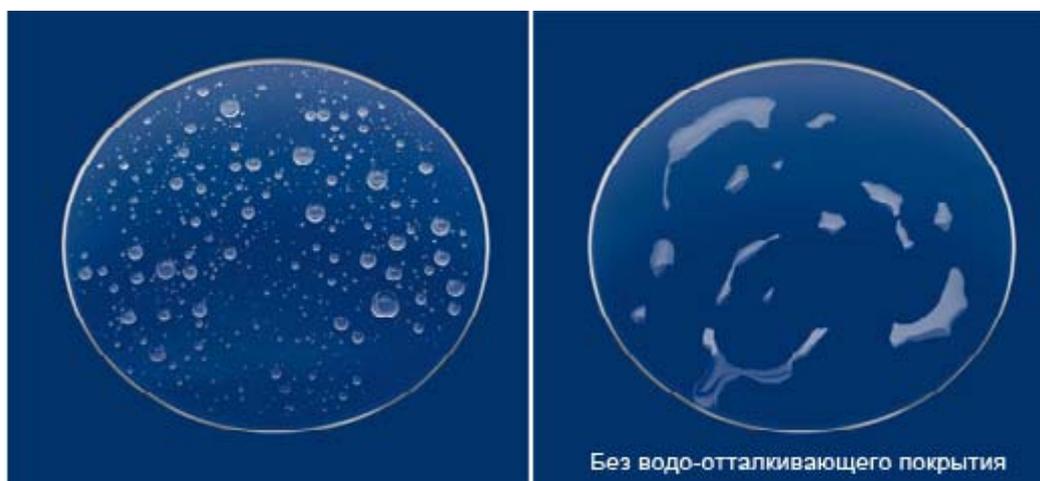


Рис. 2. Поведение капель воды на поверхности очковой линзы с гидрофобным покрытием и без покрытия.

Перспективы дальнейшего развития рынка гидрофобных покрытий на стеклянных поверхностях многообещающая отрасль. Несмотря на то, что оптическая индустрия не спонсирует дорогостоящие научные исследования в данном направлении, на сегодняшний день спрос на гидрофобные стеклянные покрытия обеспечивающих угол смачивания до 140° , чрезвычайно высок. Так, все большим спросом пользуются оконные стекла с водо- и грязеотталкивающими свойствами для остекления как жилых домов, так и промышленных зданий. Такие стекла практически не будут требовать мытья, поскольку грязь не будет прилипать к их поверхности, а скатывающаяся во время дождя вода будет удалять ее, на рынке уже появились стеклянные стенки душевых кабин с подобными свойствами.

Заключение

Таким образом, при разработке и создании гидрофобных покрытий выбор гидрофобных агентов необходимо учитывать два фактора: необходимость обеспечения удовлетворительной для промышленных нужд адгезии гидрофобного покрытия к поверхности, а также высоким значением краевого угла смачивания.

Литература

1. Meuler A.J., McKinley G.H., Cohen R.E. Exploiting topographical texture to impart icephobicity // ACS nano. – 2010. – V. 4. – №. 12. – P. 7048-7052.
2. Nosonovsky M., Hejazi V. Why superhydrophobic surfaces are not always

icephobic // ACS nano. – 2012. – V. 6. – №. 10. – P. 8488-8491.

3. Калинин Т. В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 181 с.

4. R.H.Dettre, R.R.Johnson Jr. In Contact Angle, Wettability and Adhesion. (Advances in Chemistry Series. Vol. 43). American Chemical Society, Washington, DC, 1963. P. 136

5. Bartell F.E., Shepard J.W. Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. 1. The system paraffin water air // Journal of Physical Chemistry. – 1953. – V. 57. – №. 2. – P. 211-215.

6. Lam C.N. C. et al. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis // Advances in colloid and interface science. – 2002. – V. 96. – №. 1. – P. 169-191.

7. Cao L. Jones A.K., Sikka V.K., Wu J. Anti-icing superhydrophobic coatings // Langmuir. – 2009. – V. 25. – №. 21. – P. 12444-12448.

8. Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – №. 14. – P. 6264-6269.

9. Kulinich S.A., Farzaneh M. On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // Cold Regions Science and Technology. – 2011. – V. 65. – №. 1. – P. 60-64.

10. Jafari R., Menini R., Farzaneh M. Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings // Applied Surface Science. – 2010. – VT. 257. – №. 5. – P. 1540-1543.

11. Myint M.T.Z., Hornyak G.L., Dutta J. One pot synthesis of opposing 'rose petal' and 'lotus leaf' superhydrophobic materials with zinc oxide nanorods // Journal of colloid and interface science. – 2014. – V. 415. – P. 32-38.

12. Voronkov M.G., Kochina T.A. Chemisorbed protective organosilicon coatings on the surface of glass. Glass Physics and Chemistry. 2012. – V. 38. № 1. – P. 1-7.

ГИДРОФОБИЯЛЫҚ ЖАБЫНДЫЛАР ЖАСАУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Ауельханкызы М., Устаева Г.С., Лесбаев Б.Т.

Жану Проблемалар Институты, Алматы, Қазақстан. Бөгенбай батыр 172
Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан. Әл-Фараби данғылы 71
E-mail: Madeka_22.02@mail.ru

Аннотация

Бүгінгі күні өндіруге тиімді және қолдануға ыңғайлы гидрофобты композиттік материалдарға сұраныс көп. Гидрофобты композиттік материалдар алғашқы рет 40 жыл бұрын құрылыс индустриясында пайда болды. Жалпы алғанда, олар полихидросилоксан, натрий этилсиликонат, натрий метилсиликонат негізіндегі органосиликон сұйықтықтарын қолданып жасалынған. Мұндай қоспалар белгілі бір теріс қасиеттерге ие, қазіргі кезде ол қоспалар мүлдем қолданыста жоқ. Өртүрлі материалдардың беткі қабатының гидрофобизациялау қазіргі заманғы материалтанудың өзекті ғылыми міндеті болып табылады және осы салада қарқынды зерттеулер жүргізілуде. Шыны бетін гидрофобтау, тоқыма және құрылыс салаларында супергидрофобты жабындыларды жасау, мұзға қарсы жабындылар жасау үлкен практикалық қызығушылыққа ие. Қазіргі кезде шыны айналар, ғимаратқа және транспортқа арналған айнектер, және тағы басқа шыны құралдар жасауға пайдаланылатын әйгілі материалдардың бірі. Шыны қолданудың бір кемшілігі бар бұл олардың бетіне су тамшыларының жабысуы және ластану проблемасы бұл жағдай пайдалану кезінде қолайсыздықтарға әкеледі. Шыны беттерге арналған жабындардың гидрофобты қасиетіне әсер етуінің екі механизмі мүмкін. Біріншісі шыны бұйымдарының бетінің микроқұрылымын жақсарту. Шыны бетінің микроскоптың көмегімен зерттеу барысында, бетінің микроқұрылымында сұйықтық тамшылардың қозғалысына бөгет болатын шындар мен шунқырлардан тұратын бұзылулар бар екенін көреміз. Жұқа гидрофобты пленка бұл бұзылуларды толтырады, ал сұйықтық тамшылары шыны бетімен оңай сырғып жылжиді. Екінші механизм бойынша шыны бетінің тегістелуіне қосымша беттік кернеу азаяды. Беттің гидрофобтық қасиеті бетпен су тамшысын байланыстыратын ылғалдану бұрыш қасиетімен сипатталады. Ылғалдану бұрышы неғұрлым биік болса, бетінің сулануы азырақ болады және одан сұйықтық оңай ағып түседі. Ұсынылған мақалада гидрофобтық қасиетке ие

жабындылар жасау технологиясының теориялық негіздерімен осы саладағы жасалынып жатқан зертеу жұмыстармен таныстырады.

Түйінді сөздер: гидрофобты жабынды, наноматериалдар, Венцелдің күйі, Касси-Бакстер күйі

TECHNOLOGY FOR CREATION OF HYDROPHOBIC COATINGS

Auyelkhankyzy M., Ustaeva G.S., Lesbayev B.T.

Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay Batyr St., Almaty, Kazakhstan

Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., Almaty, Kazakhstan

*E-mail: Madeka_22.02@mail.ru

Abstract

To date, there is a universally recognized need for hydrophobic composite materials, the production of which would be beneficial, and the application is effective. The first water repellents appeared in the construction industry about 40 years ago. In general, these were organosilicon fluids based on polyhydrosiloxane, sodium ethylsiliconate, sodium methylsiliconate. Such compounds have certain negative qualities, now they have practically disappeared from the market. Hydrophobization of the surface layer of various materials is an actual scientific task of modern materials science and intensive research is being carried out in this field. Great practical interest is associated with the creation of hydrophobic and superhydrophobic coatings on glass surfaces, anti-icing coatings of hydrophobizing coatings in the textile and construction industries. Glass, currently one of the most common materials that is used in modern society, mirrors, glasses, glass vehicles and much more. The use of glass is caused by one drawback, there is a problem of their contamination and sticking of water drops on its surface, which is accompanied by inconvenience in their use. Two mechanisms of hydrophobization of coatings on glass surfaces are possible. The first is to improve the microstructure of the surface of glass products. The first is to improve the microstructure of the surface of glass products. The study of the glass surface under a microscope shows that the microstructure of the surface contains irregularities with peaks and dips that prevent the movement of liquid droplets. The hydrophobic composition fills these irregularities, and drops of liquid easily slip off the surface of the glass. The second mechanism is due to the fact that, in addition to smoothing the glass surface, the surface tension decreases. The hydrophobic properties of the surface are characterized by the wetting angle between the surface and the drop at the point of contact. The larger the wetting angle, the less the wet ability of the surface, and the easier it is for the liquid to drop from it. The proposed paper discusses the theoretical foundations and reviews the ongoing research in the field of coatings with a hydrophobic property.

Keywords: hydrophobicity, nanomaterials, Wenzel state, Cassie–Baxter state