

## ХИМИЯ

УДК 546.284-31:539.216.2

А. Е. СОЛОМЯНСКИЙ<sup>1</sup>, Г. К. ЖАВНЕРКО<sup>1</sup>, академик В. Е. АГАБЕКОВ<sup>1</sup>, Ю. В. СИНЬКЕВИЧ<sup>2</sup>СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ  
НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск

Поступило 12.07.2012

Гидрофобные и супергидрофобные материалы обладают рядом уникальных функциональных свойств – водонепроницаемостью, устойчивостью к коррозии, биообрастанию и неорганическим загрязнениям, вследствие чего представляют интерес для широкого спектра технического применения. На их основе можно создавать самоочищающиеся и «незамерзающие» покрытия для автомобилей, телевизионных антенн, воздушных и морских судов [1; 2], модифицируя поверхность изделия самоорганизующимися монослоями, например, на основе алкилсиланов, угол смачивания которых водой превышает  $100^\circ$  [1–4]. Увеличение углов смачивания до  $150^\circ$  и выше достигается за счет формирования микрорельефа с контролируемой шероховатостью поверхностного слоя в сочетании с использованием водоотталкивающих материалов [2; 5]. Для формирования супергидрофобных покрытий наиболее перспективным является метод, в основе которого лежит осаждение на поверхность сферических частиц, например, из оксидов титана и кремния с последующей обработкой полученных пленок различными гидрофобизаторами на основе алкил- или фторсиланов [5; 6]. Преимуществом данного способа является его относительная технологическая простота [5]. Кроме того, возможно применение композитных составов, содержащих помимо неорганических наночастиц и полимер. Наличие в слое частиц оксида титана полидиметилсилоксана позволяет не только придать супергидрофобность поверхностной текстуре покрытия, но и увеличить ее стабильность к механическому воздействию, вследствие чего повышается долговечность данных материалов в условиях эксплуатации [2; 6].

Цель работы – получение гидрофобных и супергидрофобных износоустойчивых покрытий на основе наночастиц диоксида кремния.

**Материалы и методы исследования.** Пленки из диоксида кремния получали на кремниевых и стальных пластинах методом полива [7]. Кремниевые подложки прямоугольной формы площадью  $\sim 2 \text{ см}^2$  предварительно гидрофилизировали кипячением при  $70^\circ \text{C}$  в течение 15 мин в смеси  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$  в соотношении по объему 5 : 1 : 1 соответственно. Затем их промывали дистиллированной водой и высушивали в токе азота. Стальные подложки (марка стали 12Х17) квадратной формы площадью  $\sim 4 \text{ см}^2$  промывали хлороформом в течение двух минут. Для формирования покрытий наночастицы диоксида кремния диаметром 10 нм диспергировали в 0,1 %-ном водном растворе поливинилового спирта (ПВС) с молекулярным весом  $\sim 146000$ . Массовое соотношение  $\text{SiO}_2$  и ПВС в полученных водных дисперсиях составляло 0,5 : 1,0; 1,0 : 1,0 и 2,0 : 1,0. Затем на подложки площадью 2 и 4  $\text{см}^2$  при помощи пипет-дозатора наносили 0,5 и 1 мл коллоидных растворов  $\text{SiO}_2$  в ПВС соответственно, а дисперсионную среду (воду) удаляли при температуре  $100^\circ \text{C}$ .

Для придания покрытиям гидрофобных и супергидрофобных свойств их гидрофобизацию осуществляли методом испаряющейся капли [8]. На кремниевые и стальные пластины, покрытые

слоем наночастиц  $\text{SiO}_2$ , наносили, используя пипет-дозатор 0,05 и 0,1 мл соответственно, 1 мМ раствора октадецилтрихлорсилана (ОТС) в гексане, а после испарения растворителя модифицированные подложки промывали гексаном в течение двух минут.

Хемосорбированную пленку ОТС формировали на кремнии методом самоорганизации вещества на поверхности, погружая пластину на 15 мин в 1 мМ раствор ОТС в смеси гексана и тетрагидрофурана с объемным соотношением 4 : 1 [3].

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе S4800 (Hitachi, Япония), а шероховатость их поверхности измеряли на профилометре M2 (Mahr, Германия).  $R_a$  – среднеарифметическое отклонение профиля (расстояние между любой строчкой профиля и базовой линией, выбранной так, чтобы площадь выступов совпадала с площадью впадин),  $R_{\max}$  – наибольшая высота профиля (расстояние между линиями выступов и впадин профиля).

Краевой угол смачивания гидрофобных и супергидрофобных покрытий определяли методом неподвижной капли [9] по диаметру и высоте капли дистиллированной воды объемом 5 мкл, нанесенной на образец. Гистерезис смачивания оценивали по разнице углов натекания и оттекания капли при контролируемом наклоне образца [1]. Наклон поверхности с шагом  $0,1^\circ$  осуществляли при помощи универсальной вращающейся платформы модели 8MRU-1 с шаговым двигателем и держателем пластин (Standa, Литва). Изображение капель воды на поверхности исследуемых образцов получали с помощью цифровой оптической камеры «ЛЭМТ» (БелОМО, Беларусь). Полученные изображения анализировали при помощи специализированного программного обеспечения SEM, позволяющего рассчитать углы смачивания поверхности с погрешностью  $\pm 0,5^\circ$  [9]. Все операции проводили при температуре  $20^\circ\text{C}$ .

Триботехнические характеристики в парах трения сталь 95Х18 (сфера) – кремний, сталь 12Х17 (плоскость) определяли на микротрибометре возвратно-поступательного типа, который регистрирует изменение коэффициента трения ( $k_f$ ) стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [10]. Диаметр шарика – индентора 3 мм (марка стали 95Х18), длина его хода 3 мм, линейная скорость 4 мм/с, приложенная нагрузка 0,3 Н. Граничным условием проведения эксперимента являлось значение  $k_f \sim 0,4$  и  $0,5$  для пленок  $\text{SiO}_2$  на кремнии и стали соответственно [11; 12].

**Результаты и их обсуждение.** Покрытия диоксида кремния, сформированные методом полива на кремниевой и стальной поверхностях из водного коллоидного раствора наночастиц  $\text{SiO}_2$ , проявляют супергидрофильные свойства (краевой угол смачивания  $\sim 0^\circ$ ). В то же время они имеют слабую адгезию к стали и кремнию и менее устойчивы к механическим воздействиям [2]. Для увеличения износостойкости данных покрытий их формировали из коллоидных растворов наночастиц  $\text{SiO}_2$  в ПВС, который является высокоэффективным эмульгирующим, адгезионным и пленкообразующим полимером, а также обладает высокой прочностью на разрыв и гибкостью [13]. Наличие в ПВС гидроксильных групп способствует хемосорбции молекул ОТС на слой  $\text{SiO}_2$ , что позволяет получить поверхности, проявляющие гидрофобные и супергидрофобные свойства, при этом часть пленки  $\text{SiO}_2$ , необработанная ОТС, остается гидрофильной (краевой угол смачивания  $\sim 60^\circ$ ), что дает возможность создавать покрытия с чередующимися гидрофильными и гидрофобными участками. Проявление образцами гидрофобных и супергидрофобных свойств связано с их достаточно высокой шероховатостью. Анализ экспериментальных данных показывает, что рельеф поверхности влияет на ее смачиваемость при высоте микронеровностей  $\geq 0,5$  мкм [1]. Так, шероховатость  $R_a = 1,8$  мкм,  $R_{\max} = 11,5$  мкм для покрытия, полученного из раствора с массовым соотношением  $\text{SiO}_2$  и ПВС 0,5 : 1. При этом его краевой угол смачивания равен  $121,5^\circ$ , что выше чем для кремния, модифицированного классической гидрофобной пленкой – хемосорбированным монослоем ОТС  $\sim 108^\circ$ . Увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  в покрытиях, полученных на кремнии из растворов с массовым соотношением  $\text{SiO}_2$  и ПВС 1 : 1 и 2 : 1 приводит к увеличению их шероховатости  $R_a = 2,5$  и  $3,3$  мкм,  $R_{\max} = 20,0$  и  $25,1$  мкм соответственно. По этой причине они проявляют супергидрофобные свойства после гидрофобизации ОТС – краевые углы смачивания композиционных слоев с массовым соотношением компонентов 1 : 1 и 2 : 1 равны  $157,5^\circ$  и  $158,6^\circ$  соответственно (рис. 1).

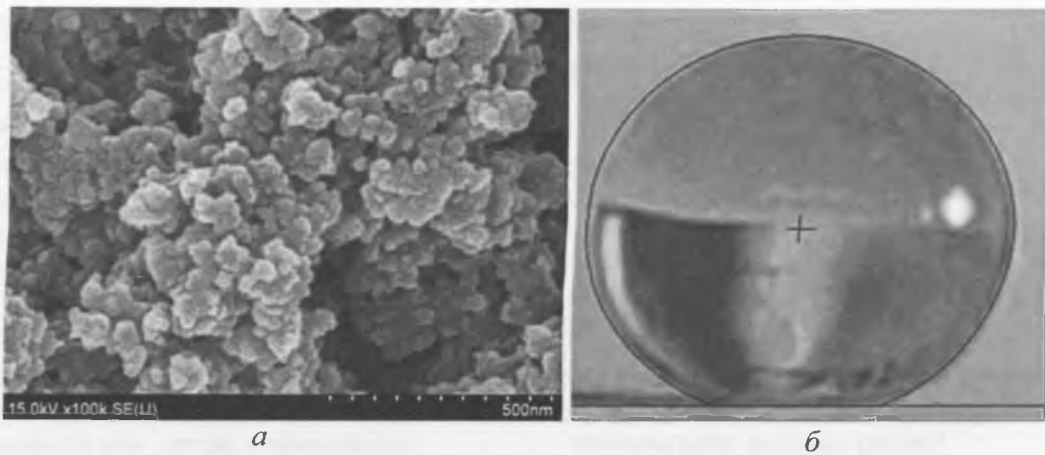


Рис. 1. СЭМ изображение покрытия из наночастиц оксида кремния в ПВХ (массовое соотношение компонентов 1 : 1), полученного на кремнии методом полива и модифицированного ОТС (а) и фото капли воды на его поверхности (б)

Покрытия, полученные на поверхности кремния из водных коллоидных растворов наночастиц оксида кремния с ПВХ, обладают большей износостойкостью в процессе трения по сравнению с пленкой ОТС. Так, при нагрузке 0,3 Н поверхность кремния разрушалась за один цикл скольжения (рис. 2, кривая 1), а модифицированная ОТС после 421 цикла скольжения (рис. 2, кривая 2). Гидрофобная пленка  $\text{SiO}_2$ , сформированная на кремнии из раствора с массовым соотношением  $\text{SiO}_2$  и ПВХ 0,5 : 1, остается в зоне контакта поверхностей вплоть до 3516 циклов скольжения (рис. 2, кривая 3). Супергидрофобные покрытия разрушаются после ~1065 и 171 циклов скольжения для слоев  $\text{SiO}_2$ , сформированных на кремнии из растворов с массовым соотношением  $\text{SiO}_2$  и ПВХ 1 : 1 (рис. 2, кривая 4) и 2 : 1 (рис. 2, кривая 5) соответственно. Ухудшение износоустойчивости пленки  $\text{SiO}_2$  при увеличении в ней концентрации наночастиц возможно связано с тем, что часть их агрегатов не погружена в полимерную матрицу ПВХ [2].

При формировании пленок наночастиц  $\text{SiO}_2$  в ПВХ из раствора с массовым соотношением компонентов 1 : 1 на стальных пластинах и их последующей модификации ОТС также образуются супергидрофобные поверхности – краевой угол смачивания равен  $156,6^\circ$ , ввиду того, что сохраняется достаточно высокая шероховатость слоя:  $R_a = 1,2$  мкм,  $R_{\text{max}} = 10,0$  мкм. Абразивное изнашивание модифицированной стали происходит после 62 циклов скольжения (рис. 3, кривая 2).

Гистерезис смачивания супергидрофобных покрытий не превышал  $5^\circ$ . Капля дистиллированной воды скатывалась с поверхности уже при ее наклоне на  $1^\circ$ . Супергидрофобные свойства пленок  $\text{SiO}_2$  при их хранении в атмосферных условиях (температура от 18 до  $22^\circ\text{C}$ , относительная влажность воздуха 60 %) в течение года уменьшает краевой угол смачивания их поверхности на  $1\text{--}2^\circ$ . Покрытие на основе наночастиц оксида кремния в ПВХ, полученное на кремнии из раствора с оптимальным массовым соотношением компонентов 1 : 1, обеспечивает краевые углы смачивания больше  $150^\circ$  и полностью защищает её поверхность от воды в течение 8 ч. Однако более длительное воздействие воды приводит к потере супергидрофобных свойств композиционного покрытия, возможно из-за деградации ОТС

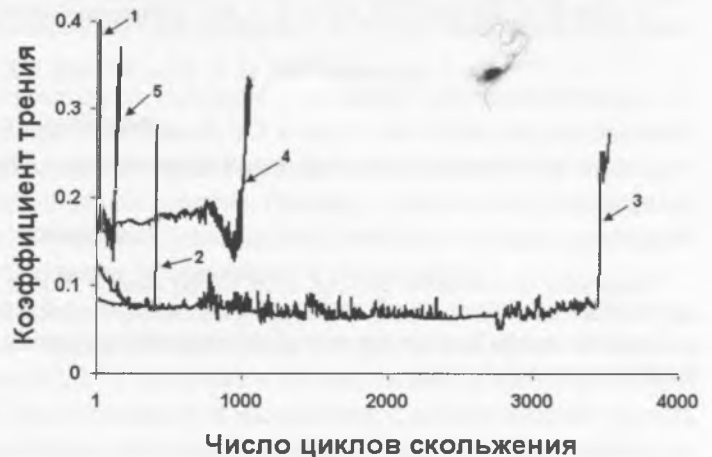


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения для покрытий, полученных на кремнии из композита  $\text{SiO}_2$ -ПВХ и модифицированных ОТС: 1 – немодифицированный кремний, 2 – ОТС, 3 –  $1\text{SiO}_2 : 0,5\text{ПВХ}/\text{ОТС}$ , 4 –  $1\text{SiO}_2 : 1\text{ПВХ}/\text{ОТС}$ , 5 –  $2\text{SiO}_2 : 1\text{ПВХ}/\text{ОТС}$



Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения для покрытия, полученного на стали из композита  $\text{SiO}_2$ -ПВС и модифицированного ОТС: 1 – необработанная сталь, 2 –  $1\text{SiO}_2 : 1\text{PVC/OTS}$

и растворения ПВС [2]. Так, через 48 ч макрокраевой угол смачивания его поверхности уменьшался до  $98^\circ$ .

**Заключение.** Установлено, что покрытия, сформированные методом полива из водных коллоидных растворов наночастиц диоксида кремния с поливиниловым спиртом, на кремниевых и стальных поверхностях после гидрофобизации октадецилтрихлорсиланом приобретают гидрофобные и супергидрофобные свойства. Причем их износостойчивость выше, чем у монослоя октадецилтрихлорсилана. Такие пленки могут быть использованы как в качестве твердосмазочных материалов в прецизионных узлах трения, так и для создания самоочищающихся поверхностей.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук А. А. Муравскому за помощь в измерении гистерезиса смачивания и В. В. Цыбульскому за анализ морфологии образцов.

### Литература

1. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. // Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
2. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 7. С. 619–638.
3. Ulman A. // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. P. 1533–1554.
4. Комков О. Ю. // Трение и износ. 2007. Т. 28, № 1. С. 21–31.
5. Voinovich L., Emelyanenko A. // Langmuir. 2009. Vol. 25. P. 2907–2912.
6. Oner D., McCarthy T. J. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 7777–7782.
7. Бабаевская Н. В., Крыжановская А. С., Матвеевская Н. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 4. С. 59–67.
8. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М., Музафаров А. М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 9–10. С. 100–105.
9. Сергейченко А. В., Лисовская Г. Б., Чижик С. А. // Мат. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение», Минск, 11–13 ноября, 2009 г. / БНТУ; редкол.: Р. И. Воробей [и др.]. Минск, 2009. С. 225–226.
10. Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Марчик Н. А. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80, вып. 6. С. 886–889.
11. Дубравин А. М., Комков О. Ю., Мышкин Н. К. // Трение и износ. 2004. Т. 25, № 4. С. 363–367.
12. Sahoo R. R., Biswas S. K. // J. of Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 333. P. 707–718.
13. Lyoo W. S., Chvalun S. N., Ghim H. D. et al. // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 2615–2623.

A. E. SALAMIANSKI, G. K. ZHAVNERKO, V. E. AGABEKOV, Y. V. SINKEVICH

solasy@mail.ru

### SUPERHYDROPHOBIC COATINGS FROM NANOPARTICLES OF SILICON DIOXIDE

#### Summary

Wettability of composite coatings from silicon dioxide formed on silicon and steel by the painting technique from polyvinylalcohol colloid solutions of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles was studied. Silicon dioxide films modified by octadecyltrichlorosilane are found to acquire hydrophobic and superhydrophobic properties. The presence in  $\text{SiO}_2$  the layers of polyvinylalcohol increases their wear stability.