

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ разработки новых рецептур гидрофобизаторов ООО «Наногидроком»

Речь идет об основных принципах подхода и создания высокогидрофобных и супергидрофобных материалов с применением низкоэнергетических покрытий совместно с текстурированием поверхности, характеризующимися многомодальной шероховатостью.

Это положено в основу получения новых гидрофобизирующих, ранее не описанных, композиций.

Как известно, в настоящее время практический интерес представляют высокогидрофобные материалы с краевыми углами натекания воды $> 125^\circ$. Особое место среди таких материалов занимают супергидрофобные материалы и покрытия, характеризующиеся высокими краевыми углами ($> 150^\circ$) и малым углом наклона поверхности к горизонту, при котором капля воды скатывается (соскальзывает) с поверхности.

Возрастает число научных публикаций, посвященных именно высокогидрофобным и супергидрофобным поверхностям, описанию новых методов получения поверхностных текстур, синтезу новых гидрофобных агентов. Стало понятным, что это свойство определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной несколько нанометров. Это заставило нас по-новому подойти к проблеме, отказавшись от традиционных способов получения и оценки гидрофобности поверхности. Тщательно были изучены влияние химического строения и особенностей рельефа на величину краевых углов и углов скатывания.

Получены наиболее важные результаты по методам создания композиций и нанопокровов с заданными топологией, структурой и варьируемой гидрофобностью.

По некоторым приведенным рецептурам, в частности, для бетона нами получены супергидрофобные покрытия на поверхностях, с которых при абсолютно незначительных углах наклона капли воды скатывались, как капли ртути с поверхности стекла. По известным причинам, опубликовать эти данные мы не могли до получения патента. До сих пор в искусственных условиях не была достигнута полная гидрофобизация поверхности (угол смачивания водой $\theta = 180^\circ$) и из общих соображений трудно ожидать таковую, т.к. угол смачивания чистых парафинов водой находится в пределах $106 \div 109^\circ$, а самого гидрофобного тела - фторопласта – $112 \div 118^\circ$.

Однако природа показывает нам примеры абсолютной гидрофобности, т.е. абсолютного несмачивания водой (поверхности некоторых растений покрыты воском, а перья водоплавающих птиц - жиром). Углы смачивания водой восков и жиров - порядка 100° . Поэтому простой гидрофобизацией эти явления объяснить нельзя. И оказалось, что явления полной гидрофобизации определяются шероховатостью поверхности.

Шероховатость смачиваемой поверхности обуславливает отклонение измеряемого краевого угла от краевого угла на гладкой поверхности. В соответствии с формулой Венцеля-Дерягина [1,2], угол смачивания шероховатой поверхности связан с углом смачивания гладкой поверхности уравнением:

$$\cos\theta = S/S_0 \cdot \cos\theta_0 = r \cdot \cos\theta_0,$$

где $r = S/S_0$ – коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности S к кажущейся S_0 .

Как следует из этой формулы, на шероховатой поверхности краевой угол увеличивается в случае гидрофобных поверхностей, когда $\theta_0 > 90^\circ$, т.к. величина r всегда больше 1.

В научной литературе это явление описывается как режим гетерогенного смачивания на гидрофобной поверхности. **Из данной формулы получается, что при угле смачивания 109° достаточна шероховатость $r = 3$, чтобы угол смачивания этой поверхности был равен 180° .**

Однако одной формулой нельзя объяснить все известные факты полной гидрофобности поверхности, т.к. из неё не вытекает ни форма шероховатости, ни размер капли смачивающей жидкости. Условия реализации смачивания зависят от геометрических особенностей рельефа твердой поверхности. Поскольку супергидрофобное состояние с гетерогенным режимом смачивания представляется весьма перспективным, это направление стало для нас главным в научной и технологической разработке.

Для получения материалов с большими краевыми углами необходимо использовать совместное влияние шероховатости поверхности и её гидрофобной химической структуры. Именно подбором поверхностной текстуры можно достичь супергидрофобных состояний.

Большинство из применяемых в настоящее время методов позволяют получать гидрофобные материалы на основе неупорядоченных поверхностных текстур. В этом случае технологические режимы нанесения покрытия или обработки поверхности подбирают в процессе долгой и кропотливой экспериментальной работы. В то же время, способом нанесения покрытий из научно обоснованного состава дисперсий и суспензий можно получить высокоупорядоченную и хорошо контролируемую поверхностную шероховатость.

Способ получения супергидрофобных покрытий, основанный на применении наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам оказался наиболее эффективным для его внедрения в технологию производства. **В этом — главное отличие полученных нами гидрофобизирующих композиций от известных, ранее опубликованных в авторских свидетельствах и патентах. И именно в этом заключается преимущество нашего подхода к проблеме гидрофобизации и прямого влияния на достижение положительного технического результата.**

Перспективность способа получения супергидрофобных покрытий, основанных на применении нанонаполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам, обусловлена прежде всего относительной простотой нанесения покрытий на большие площади. Кроме того, возможно применение композитных составов, при этом можно не только придать гидрофобность поверхностной текстуре, но и химически связать ее с поверхностью подложки, вследствие чего повышается устойчивость гидрофобного покрытия в условиях эксплуатации.

В заключение следует отметить, что обеспечение многомодальной шероховатости поверхности и механической прочности используемой текстуры – основные требования, предъявляемые к текстурам для достижения высокогидрофобного и супергидрофобного состояния поверхности материалов, что и было нами достигнуто.

-
1. R.Wensel. Ind. Eng. Chem., 28, 988. (1936).
 2. Б.В.Дерягин. Докл. АН СССР, 51, 337. (1946).
 3. M.Nikita, K.Tanaka, T.Nakamura, T.Kajiyama, A.Takahara, Langmuire, 21,7299 (2005).
 4. V.Zhao, Q.Lu, D.Chen, Y. Wei. J.Mater. Chem., 16, 4504 (2006).
 5. G.Zhang, D. Wang, Z.-Z. Gu, H. Mohwald, Langmuire, 21, 9143 (2005).

6. M.Ferrari, F.Ravera, L.Liggieri. *Appl.Phys. Lett.*, 88, 203125 (2006).
7. Л.Б.Войнович, А.М.Емельяненко, А.М.Музафаров, Л.М.Мышковский, А.С.Пашинин, А.Ю.Цивадзе, Д.И.Ярова, *Российские нанотехнологии*, 2006.
8. L.Zhu, Y.Jin. *Appl.Surf.Sci.*, 253, 3432 (2007)
9. W.Ming, D.Wu, R. van Benthem, G. de With. *Nano Lett.* 5, 2298 (2005).
10. Y.Li, X.I.Huang, S.H.Heo, C.C.Li, Y.K.Choi, W.P.Cai, S.O.Cho. *Langmuir*, 23, 2169 (2007).
11. I.Bruvo, L.Zhai,Z.Wu, R.E.Cohen, M.F.Rubner. *Langmuir*, 23, 7293 (2007).
12. P.-S.Tsai, Y.-M.Yang, Y.-L.Lee. *Nanotechnology*, 18,1 (2007).