



СУПЕРГИДРО- ФОБНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А.С. ДРИНБЕРГ,
Холдинговая компания «Пигмент», г. Санкт-Петербург

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ — НАИБОЛЕЕ ПРОГРЕССИВНЫЕ СИСТЕМЫ ПОКРЫТИЙ, ДАЮЩИЕ МАКСИМАЛЬНЫЙ ГИДРОФОБНЫЙ ВОДО- И ГРЯЗЕОТТАЛКИВАЮЩИЙ, А ТАКЖЕ ПРОТИВООБЛЕДЕНТЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ. В ПОСЛЕДНЕЕ ВРЕМЯ ОПУБЛИКОВАНО МНОЖЕСТВО РАБОТ, ПОСВЯЩЕННЫХ ВОПРОСАМ СУПЕРГИДРОФОБНОСТИ, ЧТО СВЯЗАНО С ПЕРСПЕКТИВАМИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭТОГО ЯВЛЕНИЯ В РАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. РАССМОТРИМ ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ И МАТЕРИАЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ТАКИМИ СВОЙСТВАМИ.

1. Угол контакта и состояние капли воды на поверхности

Поверхность любого материала обладает избытком энергии, которая обусловлена большим содержанием свободных связей поверхностных атомов, чем у атомов в объеме. Эта избыточная энергия называется поверхностным напряжением и измеряется либо в энергии на единицу площади, либо в силе на единицу длины в Дж/м² или Н/м.

Капли, распределенные в газовой фазе, подвергаются действию двух сил, определяющих их форму: поверхностное натяжение, которое стремится минимизировать площадь поверхности капли, т.е. сделать ее сферической, и сила гравитации, которая стремится укрупнить ее. Силой гравитации можно пренебречь, как только размер капли становится меньше ее капиллярной длины [1].

Когда капля воды контактирует с очень гладкой и химически однородной поверхностью, часть поверхности раздела твердое-воздух замещается поверхностью раздела твердое-жидкое той же площади. Энергия системы твердое-жидкое-воздух уменьшается, так как появляется новая поверхность раздела. Благодаря этому изменяется форма капли. Если энергия поверхности раздела твердое-жидкое меньше энергии поверхности раздела твердое-воздух, капля стремится растечься по поверхности. Если энергия поверхности раздела твердое-жидкое выше энергии поверхности раздела твердое-воздух, капля стремится стать более сферической. На гладкой и химически однородной поверхности этот угол контакта называется углом Янга, или краевым углом смачивания (рис. 1).

превышает 140°, поверхность считается супергидрофобной [2]. Как показывает практика, на плоских поверхностях наиболее высокое значение угла контакта для воды достигается на материалах типа политетрафторэтилена (тефлона), максимальное значение которого составляет 110–120° (см. рис. 2). Это значит, что только химический состав поверхности не может обеспечить супергидрофобность, требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности.

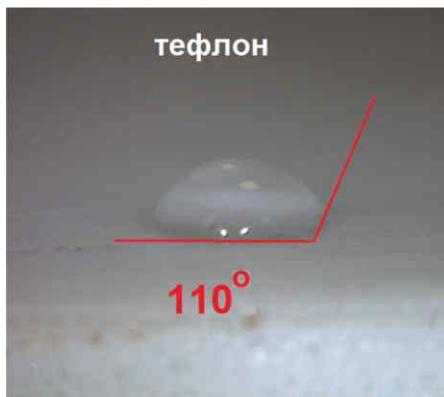


Рис. 2. Капля воды на поверхности тефлона

Если плоскую поверхность сделать не гладкой, а шершавой, то поверхностное напряжение будет не единственным фактором, действующим на смачиваемость водяными каплями, структура поверхности тоже будет влиять на формирование угла контакта. На шершавой текстурированной поверхности осажденная водя-



Рис. 1. Поверхности с различным углом контакта: угол Янга, или краевой угол смачивания

Поверхности, имеющие низкое значение энергии поверхности раздела твердое-воздух, характеризуются тем, что на них отсутствуют полярные поверхностные группы или имеется небольшое их количество. Угол контакта часто используется в качестве меры гидрофобности поверхности, т.е. ее тенденции отталкивать воду. При нулевом значении угла контакта поверхность полностью смачивается, а при значении 180° поверхность полностью не способна смачиваться.

Поверхности с углом контакта >90° классифицируются как гидрофобные, с углом контакта <90° – как гидрофильные. Если угол контакта

на капля может преобразоваться в две основные конфигурации. Первая возможность для капли – принять контур твердой поверхности, смочить пазы или канавки поверхности. Это явление названо состоянием Венцеля, который доказал, что площадь контакта твердое-жидкое под каплей больше на грубой поверхности, и при гладкой поверхности смачивание происходит быстрее, а значит, снижается затрата энергии на смачивание (рис. 3). Таким образом, поверхности, для которых энергия поверхности раздела твердое-жидкое выше энергии поверхности раздела твердое-воздух, будут смачиваться труднее, чем грубые поверхности [1].

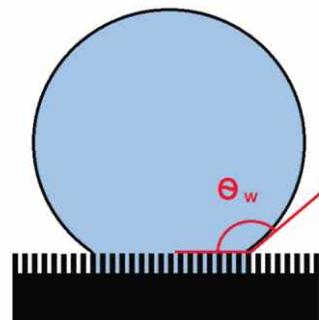


Рис. 3. Схематическая иллюстрация капли в состоянии Венцеля

Условие равновесия для водяной капли, как мы рассматривали выше, описывается уравнением Венцеля-Дерягина.

Капли в состоянии Венцеля обладают тенденцией усиливать присущее поверхности свойство. Гидрофильная (<90°) становится еще более гидрофильной, что влечет за собой уменьшение угла контакта, в то время как гидрофобная поверхность (>90°) становится еще более гидрофобной и, соответственно, увеличивается угол контакта. Зависимость углов контакта от фактора шероховатости поверхности K схематически показана на рис. 4.

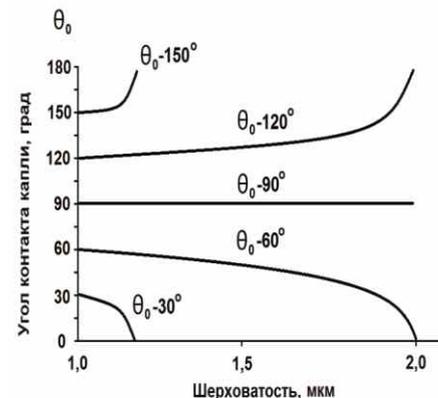


Рис. 4. Величины углов контакта как функция фактора шероховатости, согласно модели Венцеля

Можно видеть, что с увеличением фактора шероховатости углы контакта понижаются для гидрофильных поверхностей и повышаются для гидрофобных поверхностей.

Другая возможность существования капли на шероховатой поверхности рассматривалась Касси и Бакстером. При суспендировании капель на такую поверхность они задерживаются на верхних частях бугорков поверхности и таким образом захватывают воздух в изолированные впадины ниже себя. Это условие известно как состояние Касси-Бакстера. В этом состоянии капля располагается как бы на микровоздухах (см. рис. 5).

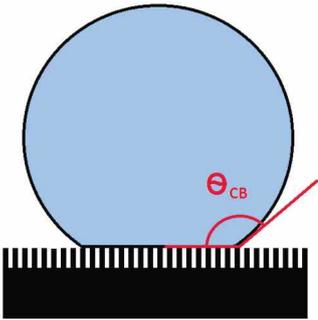


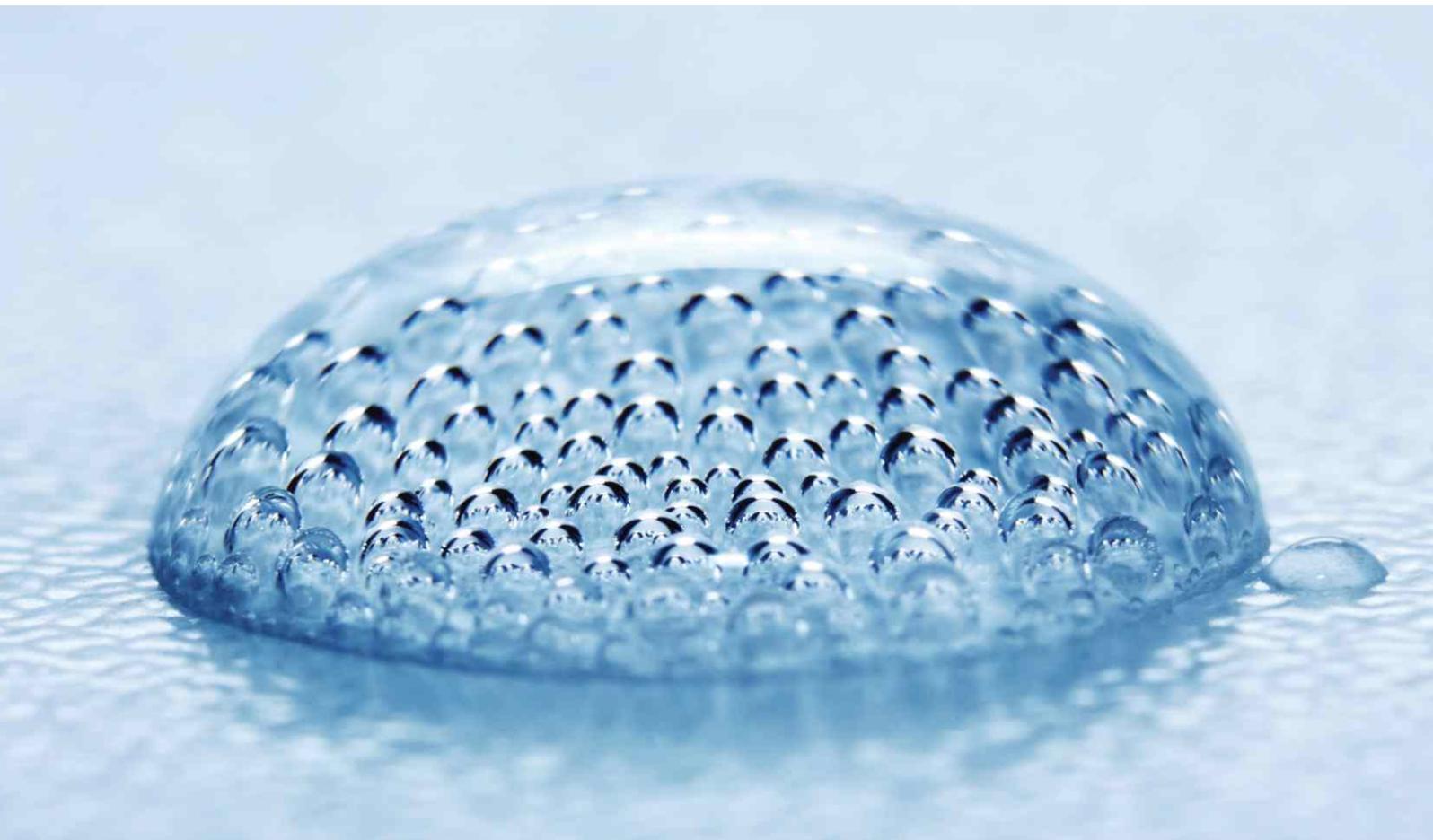
Рис. 5. Схематическая иллюстрация капли в состоянии Касси-Бакстера

Когда водяная капля остается на вершине бугорка, поверхностное напряжение понижается, что приводит к росту угла контакта. Когда капля на поверхности находится в состоянии Касси-Бакстера, площадь твердое-воздух замещается на площадь твердое-жидкость. Касси и Бакстер обозначили фракции поверхности под каплей как f_1 и f_2 соответственно для жидкого-твердого и жидкого-воздуха $f_1 + f_2 = 1$. Чем больше фракция жидкость воздух f_2 под каплей, тем выше угол контакта и больше гидрофильность [1].

Обе модели поведения капли воды на поверхности – Венцеля и Касси-Бакстера – представляют собой энергетически равновесные

состояния, но в то время как одно из состояний (обычно состояние Венцеля) представляет собой минимум глобальной энергии, другое соответствует минимуму локальной энергии, и поэтому последнее является только метастабильным состоянием.

Во всех переходах между различными энергетическими минимумами поверхность раздела между каплей и поверхностью должна перейти энергетический барьер, который для двух достигнутых положений, кроме шероховатости поверхности, зависит от многих факторов. К ним относят давление, вибрацию, влажность, текстуру, размер капли, а также то, как капля переходит на поверхность. Например,



КАПЛИ, РАСПРЕДЕЛЕННЫЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ, ПОДВЕРГАЮТСЯ ДЕЙСТВИЮ ДВУХ СИЛ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИХ ФОРМУ: ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, КОТОРОЕ СТРЕМИТСЯ МИНИМИЗИРОВАТЬ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ, Т.Е. СДЕЛАТЬ ЕЕ СФЕРИЧЕСКОЙ, И СИЛА ГРАВИТАЦИИ, КОТОРАЯ СТРЕМИТСЯ УКРУПНИТЬ ЕЕ. СИЛОЙ ГРАВИТАЦИИ МОЖНО ПРЕНЕБРЕЧЬ, КАК ТОЛЬКО РАЗМЕР КАПЛИ СТАНОВИТСЯ МЕНЬШЕ ЕЕ КАПИЛЛЯРНОЙ ДЛИНЫ [1].

если капля спокойно располагается на верхних частях столбиков гидрофобной поверхности, то энергетический барьер часто слишком высок, чтобы изменить положение, и поверхность остается в состоянии Касси-Бакстера (минимум локальной энергии). Если водяная капля получается путем конденсации пара или она оказывается на структурированной поверхности с кинетической энергией, подвергается вибрации или действию электроэнергии, достижение состояния Венцеля более реально. Сегодня проводятся многочисленные работы с целью нахождения способов предотвращения перехода из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля [1].

2. Поведение капли воды на наклонной поверхности

Когда поверхность, на которой находятся капли воды, наклонна, угол контакта увеличивается и уменьшается на разных сторонах капли соответственно, см. рис 6.

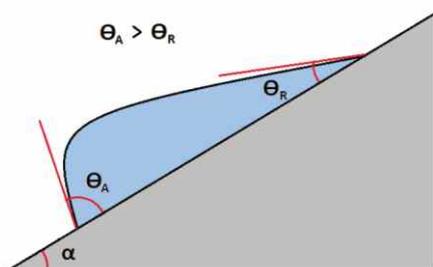


Рис. 6. Повышение и понижение углов контакта, полученные при наклоне поверхности до критического угла

Когда угол наклона достигает критической величины (он называется критическим углом), капля теряет свою цепкость и начинает двигаться вниз по поверхности. Разница между углами контакта до начала движения капли

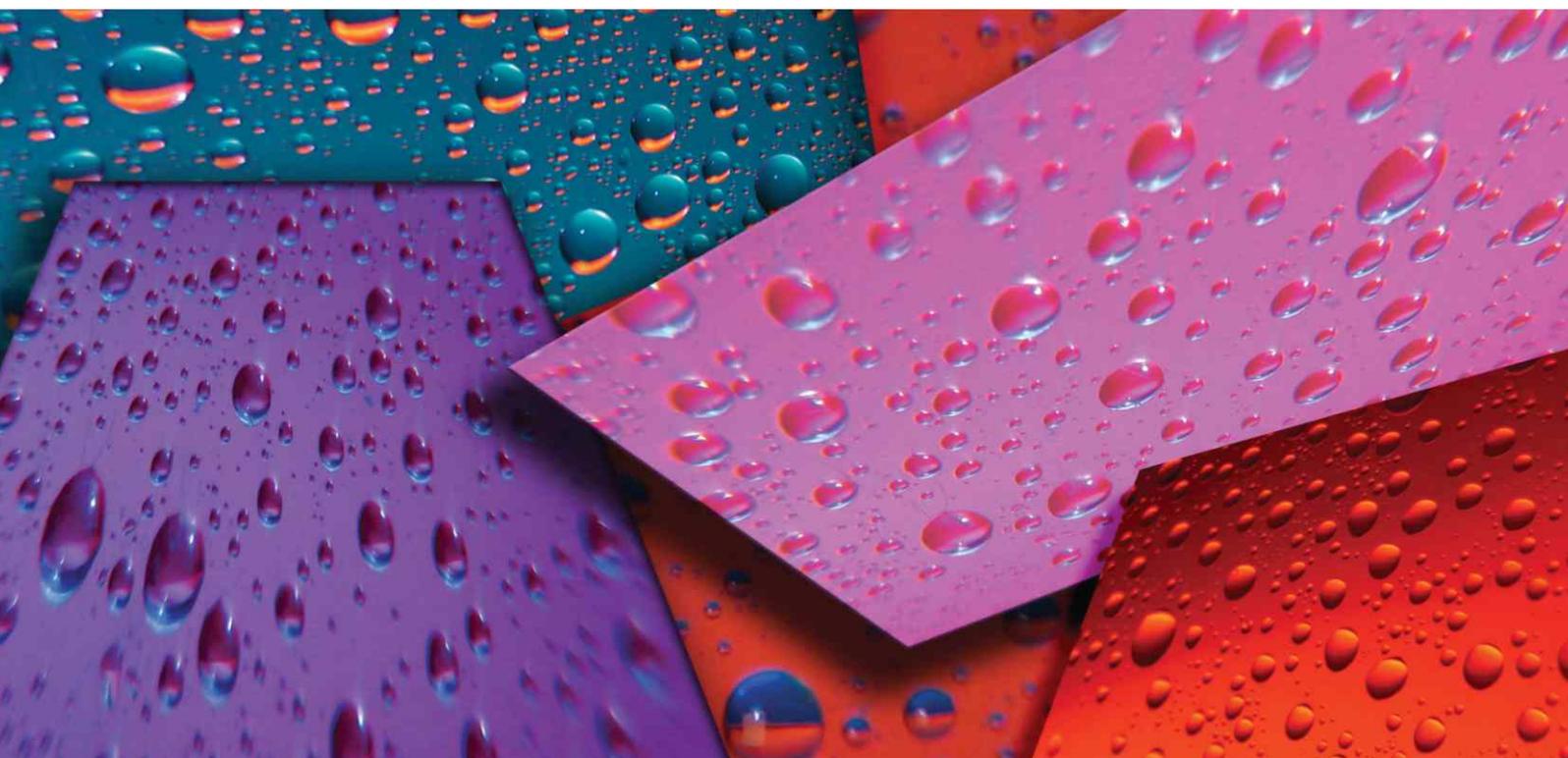
называется контактным углом гистерезиса. Эта величина показывает меру «липкости» поверхности. Чем выше контактный угол гистерезиса, тем легче капле воды удерживаться на поверхности, что означает, что существует энергетический барьер, препятствующий стеканию капли.

Водяные капли могут двигаться по поверхности скольжением, перекачиванием либо смешанным способом. Когда капля катится, в движении находятся молекулы воды, которые находятся вокруг периметра. Они либо смачивают новую поверхность перед каплей, либо подбирают влагу с прежде увлажненной поверхности (см. рис. 7).

Энергетический барьер для повышенного угла контакта меньше, чем для пониженного. Чтобы продвинуться, передним молекулам капли нужно просто спуститься на близлежащую поверхность перед ними.



ВОДЯНЫЕ КАПЛИ МОГУТ ДВИГАТЬСЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ СКОЛЬЖЕНИЕМ, ПЕРЕКАТЫВАНИЕМ ЛИБО СМЕШАННЫМ СПОСОБОМ. КОГДА КАПЛЯ КАТИТСЯ, В ДВИЖЕНИИ НАХОДЯТСЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ, КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ ВОКРУГ ПЕРИМЕТРА. ОНИ ЛИБО СМАЧИВАЮТ НОВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПЕРЕД КАПЛЕЙ, ЛИБО ПОДБИРАЮТ ВЛАГУ С ПРЕЖДЕ УВЛАЖНЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ.



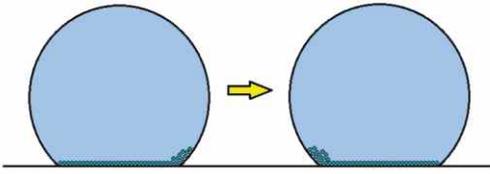


Рис. 7. Капля, перекатывающаяся из одного положения в другое. Голубые кружочки соответствуют молекулам воды, которые находятся в том же положении во время процесса

Для водоотталкивающих поверхностей необходимо, чтобы контактный угол гистерезиса и угол наклона были как можно меньше. Теоретически, если нет контактного угла гистерезиса, капля будет скользить без расхода энергии, пока поверхность хоть немного наклонена. На практике же всегда будет присутствовать некоторый гистерезис (запаздывание) благодаря трению, обусловленному шероховатостью поверхности и ее неоднородностью. Но при тщательном контроле гладкости на микро- и наноуровне можно достичь величины контактного угла гистерезиса, близкого к 1.

Изучалось поведение воды на микроструктурированных поверхностях. Как ожидалось,

наблюдаемый угол наклона повышался с увеличением высоты столбиков. При структуре из параллельных желобков критический угол наклона был меньше в параллельном направлении в этой структуре, чем для столбчатой структуры, но больше в ортогональном направлении. Угол скольжения уменьшался с увеличением веса капли воды для обеих структур (см. рис. 8).

При желобчатой структуре, когда вода протекает в направлении параллельном желобкам, она следует по непрерывной протяженной линии. Когда структуру поворачивают на 90°, линия контакта уже не непрерывная, что видно на рис. 9. Это повышает энергетический барьер для движения капли в данном направлении. Результаты предполагают, что эти поверхности на наклонных плоскостях могут иметь преимущество по сравнению с анизотропным дизайном с точки зрения повышения гидрофобности.

3. Супергидрофобность

В промышленности известны материалы, поверхность которых отличается гидрофобностью, к ним относятся фторполимеры и кремний-органические смолы [3]. Чтобы повысить их гидрофобность, необходимо увеличить шероховатость поверхности и понизить контактный угол гистерезиса до возможно низкой величины.

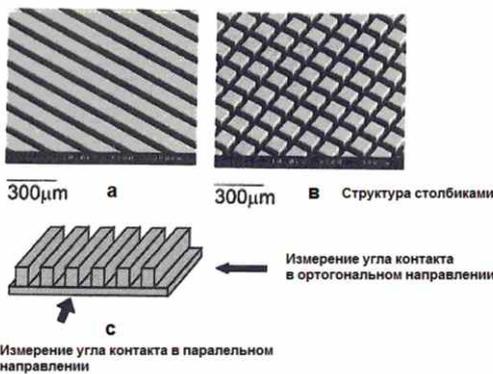
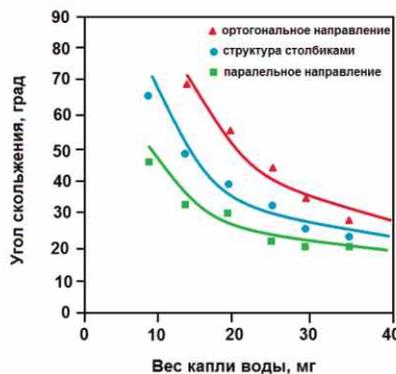


Рис. 8. Микрофотографии: а – желобковой микроструктуры; в – столбчатой микроструктуры с теми же параметрами, как и в желобковой микроструктуре; с – схематическая иллюстрация направлений скольжения в желобковой структуре и зависимость угла скольжения от веса капли, измеренная на обеих структурах (на желобковой в двух направлениях)



Природа подсказала способ создания супергидрофобной поверхности на примере листа лотоса.

Лист лотоса (лат. *Nelumbo*) обладает супергидрофобностью благодаря поверхности с шероховатостью, имеющей двойной эффект. Поверхность состоит из микрошероховатости, образованной сосочковыми клетками эпидермиса и нановыступами из тубулярного эпикутикулярного воска (рис. 10), в результате этого капли воды на поверхности листа лотоса имеют почти сферическую форму (рис. 11). Капли воды на листе лотоса находятся в состоянии Касси-Бакстера, которое подтверждается измерением углов контакта, а его статистическая величина приближается к 164°, что превышает значение 140° для супергидрофобной поверхности. Капли образуют совершенно круглую форму и легко скатываются при небольшом наклоне листа. Скатываясь, капля захватывает на своем пути пыль, насекомых и загрязнения, оставляя за собой чистую и сухую поверхность. Это свойство называется самоочищением.

Наилучшие результаты работ по получению супергидрофобных материалов получены при комбинации химического гидрофобного материала и топографии, в которой наноструктурная текстура накладывается на микроструктуру.

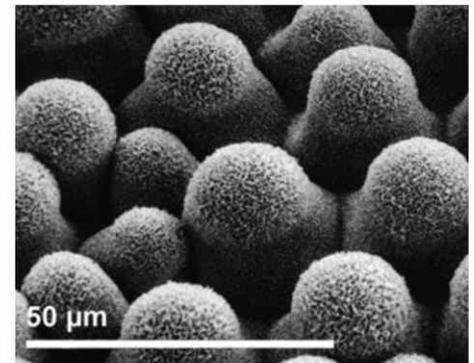


Рис. 10. Структура листа лотоса под электронным микроскопом

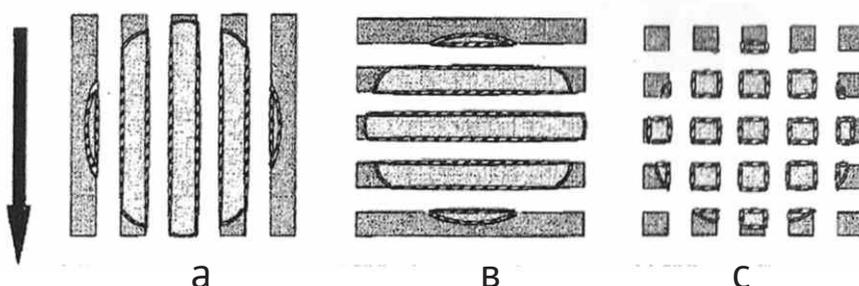


Рис. 9. Вид сверху: а, в – на трехфазовую контактную линию на желобковой поверхности; с – на столбчатой структуре



Рис. 11. Лист лотоса с каплями воды

Вопросу создания супергидрофобных поверхностей посвящено много работ, появление нанотехнологий сделало возможным получение наноструктурированных поверхностей. По состоянию на 2008 год было принято более 200 патентов, имеющих отношение к получению супергидрофобных продуктов, таких как поверхностные покрытия, краски для наружных покрытий, черепицы для крыш, многие из этих продуктов уже поступили в продажу.

Сегодня проводятся исследования на большом количестве субстратов (полимерах, метал-

деленного рельефа поверхности с микроструктурированием. На фотографиях, сделанных с помощью электронного сканирующего микроскопа MIRA3LM (TESCAN), виден характерный рельеф поверхности материала, похожий на лист лотоса под микроскопом (см. рис. 12, 13). Предварительные данные показывают возможность получения покрытий с углом контакта с поверхностью $>150^\circ$.

На рис. 14 представлены два образца покрытий: американское СГПК фирмы «Ultra guard» ultra-ever-dry [6] и покрытие, разработанное

в России в ООО «НИПРОИНС» (ХК «Пигмент»). На рис. 15 эти образцы показаны с каплей воды. На первый взгляд, угол контакта капли воды почти одинаков, но при детальном рассмотрении видно, что отечественный материал СГПК имеет больший угол контакта. Разрабатываемые материалы могут наноситься почти на любую поверхность с формированием СГПК.

Подобные покрытия могут пигментироваться для придания определенного цвета, но ограниченным наименованием пигментов. Как правило, они наносятся на уже готовое лакокрасочное

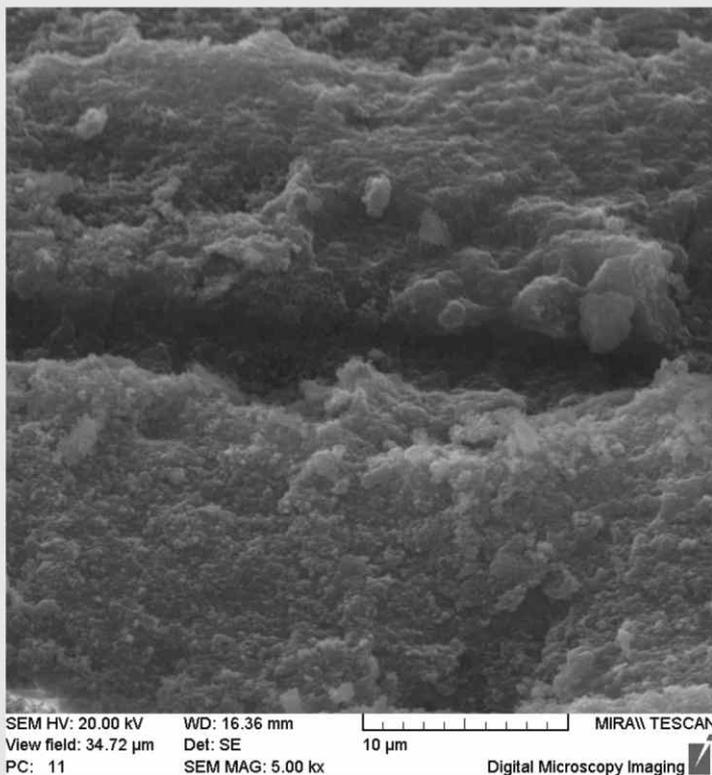


Рис. 12. Фотография СГПК под электронным микроскопом

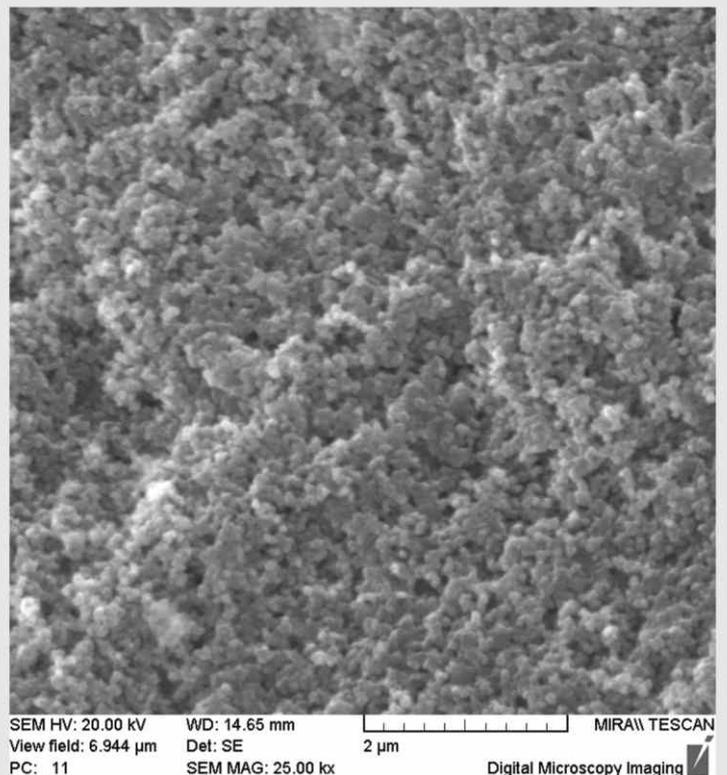


Рис. 13. Фотография СГПК под электронным микроскопом

лах, дереве, текстиле, стекле) для создания супергидрофобных поверхностей, структурированных как на микро-, так и на наноуровне. В зависимости от вида материала выбирается метод создания покрытия – техника литографии (нанопечать), электроспиннинг, фазовая сепарация, последовательные электростатические слои (LBL – layer by layer), травление и анодное окисление, травление и спин-покрытие, графеновое покрытие (графен – аллотропная модификация углерода).

4. Разработка супергидрофобных ЛКМ

В институте НИПРОИНС (ХК «Пигмент») в данный момент ведутся исследования супергидрофобных ЛКМ. Разработаны супергидрофобные покрытия (СГПК), в которых данный эффект достигается и за счет химической природы поверхности материала, и за счет придания ему опре-



НА ФОТОГРАФИЯХ, СДЕЛАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО СКАНИРУЮЩЕГО МИКРОСКОПА MIRA3LM (TESCAN), ВИДЕН ХАРАКТЕРНЫЙ РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА, ПОХОЖИЙ НА ЛИСТ ЛОТОСА ПОД МИКРОСКОПОМ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПОКАЗЫВАЮТ ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С УГЛОМ КОНТАКТА С ПОВЕРХНОСТЬЮ $>150^\circ$.

покрытие, имеют прозрачную или слегка матовую поверхность.

5. Заключение

На данный момент исследования и разработки в этой области продолжаются. К сожалению, наши покрытия пока обладают недостаточными физико-механическими свойствами. Требуется доработка данной технологии для промышленного применения. Так же отрабатывается технология их нанесения на различные подложки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Knausgard K. Superhydrophobic Anti-Ice Nanocoatings. – Norwegian University of Science and Technology, Department of Structural Engineering, Oslo, August 2012. – 127 p.

2. Калинская Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. – М.: ЛКМ-пресс, 201. – 181 с.

3. Kim S.H. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces // J. Adhes. Sci. Technol. 2008. Vol. 22, hh. 235–250.

4. Barthlot W. Scanning electron microscopy of the epidermal surface in plants // D. Claugher (ed.). Application of the scanning EM in taxonomy and functional morphology. Systematics Associations's Special Volume. – Clarendon Press, Oxford. P. 69–94.

5. Андросов В.П. Будда Шакьямуни и индийский буддизм. Современное истолкование древних текстов. – М.: Восточная литература-РАН, 2001. – 508 с.

6. <http://ultra-ever-dry.info>.

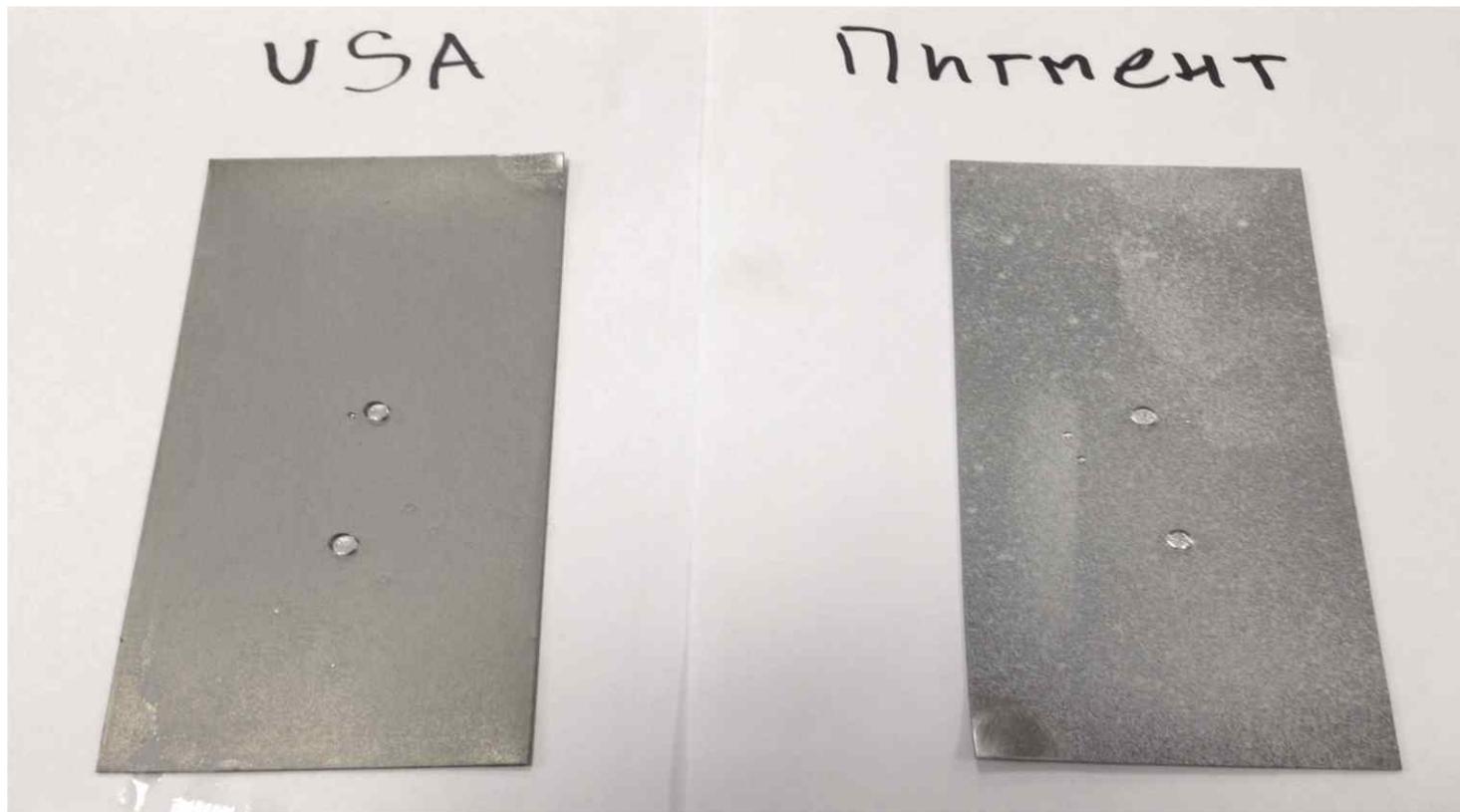


Рис. 14. Пластины с нанесенными СГПК: ultra-ever-dry (США) и СГПК ХК «Пигмент» (Россия)

В результате должно получиться СГПК, удовлетворяющее всем требованиям заказчика, который хочет получить универсальное супергидрофобное несмачивающееся покрытие, наносимое практически на любую поверхность.

Такие материалы могут применяться в качестве противообледенительных покрытий, для защиты от наледи на линиях электропередач, для обработки наземного и воздушного транспорта и различных объектов.

СГПК могут использоваться как антивандальные покрытия для защиты исторических памятников и общественных мест.

На основе таких систем можно формировать грязеотталкивающие покрытия для защиты одежды, фасадов зданий и автомобильного транспорта и дорожного хозяйства и т.п. ■



Рис. 15. Образцы СГПК: а – капля воды на подложке с покрытием ultra-ever-dry (США); в – капля воды на подложке с покрытием ХК «Пигмент» (Россия)