

DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-67-72

УДК 667.6:[678.746.222+661.682]

ГИДРО- И ОЛЕОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А. Е. СОЛОМЯНСКИЙ¹*, И. Г. ЧИШАНКОВ¹, К. В. ЛАЗНЕВ¹, Г. Б. МЕЛЬНИКОВА², В. Е. АГАБЕКОВ¹¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

Изучена смачиваемость композиционных покрытий из суспензий наночастиц диоксида кремния (SiO_2) с полистиролом (ПС) в этилацетате сформированных на монолитном поликарбонате методом центрифугирования. Обработанные гидролизированным гептадекафтортетрагидродецилтриметоксисилоном (ГФС), они проявляют супергидрофобные и олеофобные свойства. При этом необработанная их часть остается гидрофильной, что дает возможность получать покрытия с чередующимися гидрофобными и гидрофильными участками. Проявление образцами гидрофобных и олеофобных свойств связано с их относительно высокой шероховатостью и наличием на поверхности олигомеров ГФС. Для покрытия SiO_2 -ПС/ГФС, сформированного из суспензии с массовым соотношением SiO_2 : ПС = 2,0 : 1,0, краевой угол смачивания водой составляет около $156,35^\circ$ при гистерезисе 2° , а гексадеканом $127,25^\circ$. Покрытие сохраняет супергидрофобные и олеофобные свойства при температуре -48°C в течение 48 ч. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 в слоях SiO_2 -ПС приводит к уменьшению их шероховатости и краевых углов смачивания водой и гексадеканом. Разработанные покрытия могут быть использованы для создания противообледенительных и самоочищающихся поверхностей, препятствующих осаждению органических загрязнений и конденсации влаги на изделиях из поликарбоната различного функционального назначения.

Ключевые слова: монолитный поликарбонат, наночастицы оксида кремния, полистирол, супергидрофобные покрытия, фторсиланы, олеофобность.

HYDRO- AND OLEOPHOBIC COATINGS FROM POLYSTYRENE AND SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES

А. Е. SALAMIANSKI¹, I. G. CHISHANKOV¹, K. V. LAZNEV¹, G. B. MELNIKOVA², V. E. AGABEKOV¹¹Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, F. Skorini St., 36, 220141, Minsk, Belarus²A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki St., 15, 220072, Minsk, Belarus

Wettability of composite coatings from suspensions of silicon dioxide (SiO_2) nanoparticles with polystyrene (PS) in ethyl acetate formed on monolithic polycarbonate by centrifugation was studied. They exhibit superhydrophobic and oleophobic properties after treatment with hydrolyzed heptadecafluorotetrahydrodecyl trimethoxysilane (HFS) while their untreated part remains hydrophilic, which makes it possible to obtain coatings with alternating hydrophobic and hydrophilic regions. The exhibition of the samples of hydrophobic and oleophobic properties is associated with their relatively high roughness and the presence of HFS oligomers on the surface. For SiO_2 -PS/HFS formed from a suspension with a weight ratio of SiO_2 : PS = 2.0 : 1.0 the water contact angle is 156.35° with a hysteresis of 2° , hexadecane contact angle 127.25° . The coating retains superhydrophobic and oleophobic at a temperature -48°C for 48 hours. The developed coatings can be used to create anti-icing and self-cleaning surfaces that prevent the deposition of organic contaminants and moisture condensation on polycarbonate products for various functional purposes.

* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: solasy@mail.ru

Keywords: monolithic polycarbonate, silicon oxide nanoparticles, polystyrene, superhydrophobic coatings, fluorosilanes, oleophobicity.

Введение

Разработка антиобледенительной защиты изделий различного функционального назначения, в том числе из поликарбоната, актуальная задача современного материаловедения [1, 2]. Одним из способов получения таких материалов с антиобледенительными свойствами является формирование на их поверхности супергидрофобных покрытий, имеющих краевой угол смачивания водой более 150° при гистерезисе смачивания менее 10° [1]. Эти покрытия также устойчивы к загрязнениям. Эффект самоочистения их поверхности, так называемый «эффект лотоса», основан на «зависании» капли воды на неровностях микрорельефа с низкой поверхностной энергией. При таких условиях капля имеет квазисферическую форму и даже при минимальном наклоне, менее 1° , скатывается с поверхности, очищая ее от загрязнений [1]. Увеличение углов смачивания до 150° и выше достигают за счет формирования микрорельефа с контролируемой шероховатостью поверхностного слоя и его последующей обработкой различными гидрофобизаторами на основе алкил- или фторсиланов [1–3]. Причем использование фторированных силанов позволяет получать олеофобные покрытия и материалы, краевой угол смачивания которых неполярными жидкостями, например гексадеканом, превышает 90° [3]. Олеофобизация поверхности предотвращает их загрязнение различными маслами, нефтью, потожировыми следами пальцев и т. п. [1, 3]. Микрорельеф на поверхности различных материалов (поликарбонат, сталь, стекло, бетон и др.) формируют методом осаждения из суспензий на поверхность подложки сферических микро- и/или наночастиц, например из оксидов кремния и титана [2–4]. Преимуществом метода является технологическая простота условий осаждения, отсутствие высоких температур, вакуума [1, 3]. Кроме того, использование композиционных составов, содержащих помимо неорганических частиц и полимер, улучшает устойчивость покрытия к механическим воздействиям [1, 5]. Для формирования супергидро- и олеофобных покрытий целесообразно использовать метод центрифугирования, который позволяет эффективно управлять морфологией и толщиной слоев [3, 6].

Цель работы — создание гидро- и олеофобных покрытий из полистирола (ПС) и наночастиц диоксида кремния (SiO_2) на поверхности монолитного поликарбоната (ПК), которые могут быть использованы для создания противообледенительных и самоочищающихся поверхностей, препятствующих осаждению органических загрязнений и конденсации влаги на изделиях различного функционального назначения.

Материалы и методы исследования

Покрытия SiO_2 –ПС формировали на пластинах монолитного прозрачного поликарбоната толщиной 3 мм («Wogell», Россия) прямоугольной формы площадью $1,5 \text{ см}^2$ методом центрифугирования [3, 6]. Для формирования покрытий наночастицы диоксида кремния с диаметром частиц около 10 нм («Sigma Aldrich», США) диспергировали в 5,0% растворе ПС марки ПСМ–115 («Wogell», Россия) в этилацетате. Массовое соотношение SiO_2 и ПС в полученных суспензиях составляло 1,5 : 1,0; 2,0 : 1,0 и 2,5 : 1,0. Затем на высокоскоростной центрифуге (НПО «Центр», Беларусь) со скоростью 3000 об/мин в течение 2 мин на подложки наносили суспензию SiO_2 в ПС. С целью увеличения шероховатости покрытий формирование слоев SiO_2 –ПС проводили трижды. ПС, который обладает высокой влаго- и морозостойкостью, увеличивает адгезию между слоями SiO_2 [7]. Полученные образцы сушили в течение 20 мин при температуре 60°C .

Поликарбонатные подложки и покрытия SiO_2 –ПС обрабатывали гидролизованным гептадекафтортетрагидродецилтриметоксисиланом (ГФС) для придания им гидро- и олеофобных свойств. Гидролиз ГФС осуществляли в изопропиловом спирте в присутствии 25,0% водного раствора аммиака. Затем гидролизованный ГФС сушили при давлении 10 мм рт. ст. в течение 3 ч, растворяли его в перфторпентадекане и наносили на исходные или покрытые слоями SiO_2 –ПС подложки центрифугированием при скорости 3000 об/мин в течение 1 мин.

Морфологию покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «JSM 6000» («JEOL», Япония). Шероховатость образцов измеряли согласно [5] на профилометре «Surtronic 25» («Taylor Hobson», Великобритания), фиксируя среднеарифметическое отклонение профиля R_a и наибольшую высоту профиля поверхности R_{max} .

Краевой угол смачивания для всех образцов определяли на приборе «DSA 100E» («Krüss», Германия) методом неподвижной капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл, нанесенной на поверхность покрытия или исходной подложки [5]. Гистерезис смачивания образцов дистиллированной H_2O оценивали по разности значений углов её натекания и оттекания при увеличении объема капли с 3 мкл до 5 мкл и его последующего уменьшения до 2 мкл [1, 5].

Результаты и их обсуждение

Покрытия SiO_2 –ПС, сформированные методом центрифугирования на поверхности монолитного поликарбоната, проявляют гидрофильные свойства, о чем свидетельствует значение краевого угла