

## СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ\*

В.А. Вальцифер, *Институт технической химии УрО РАН*

И.И. Лебедева, *Институт технической химии УрО РАН*

А.С. Старостин, *Институт технической химии УрО РАН*

Разработаны методы синтеза неорганических наполнителей с иерархической структурой на основе тонкодисперсного оксида алюминия для получения текстурированных супергидрофобных поверхностей. Исследовано влияние рецептурных и технологических параметров на морфологию, текстурные свойства, дисперсность и распределение частиц по размерам, модальность иерархической структуры, установлен механизм формирования иерархической структуры и способы ее модифицирования. Разработана методика гидрофобизации тонкодисперсного оксида алюминия, проведен комплекс физико-химических исследований, направленный на изучение гидрофобных свойств полученных наполнителей, оптимизацию количественного и фракционного состава тонкодисперсных гидрофобизированных наполнителей в полимерной матрице. Сформулированы подходы к получению композиционных материалов для создания текстурированных супергидрофобных поверхностей.

**Ключевые слова:** тонкодисперсные наполнители, иерархическая структура, супергидрофобность, оксид алюминия, сферолит, текстурированная поверхность, гидротермальный синтез.

Основными требованиями, предъявляемыми к текстурам, наносимым для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов, являются обеспечение многомодальной шероховатости поверхности и механической прочности используемой текстуры [1]. В настоящее время предложено множество способов создания поверхностных текстур, таких как нанесение покрытий из дисперсий или полимеризацией из растворов [2, 3], фотолитографические [4] и

темплатные методы [5], травление поверхности материалов с последующей обработкой гидрофобными агентами [6] и др. Недостатком перечисленных методов является сложность их реализации, а также ограниченность площади нанесения покрытия. Данных недостатков лишен метод, основанный на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам, встроенных в матрицу гидрофобного материала [7]. Традицион-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 14-03-96009).

но используемые в качестве наполнителей частицы диоксида кремния сферической формы, стеклянные шарики, фторсодержащие латексы, углеродные нанотрубки недостаточно эффективны, так как для создания многомодальной шероховатости требуется комбинировать частицы разной размерности, что увеличивает число стадий при нанесении покрытий. Кроме того, структура полученных агрегатов, формируемая после нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды, часто неоднородна, что не позволяет обеспечить необходимый трехфазный режим смачивания.

В рамках данного проекта авторами предлагается создать наполнители с иерархической структурой на основе тонкодисперсных порошков оксида алюминия и диоксида кремния, что обеспечит формирование заданной поверхностной текстуры, необходимой для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов. Перспективным представляется синтез наполнителей в форме сферолитов, в частности сферолитов концентрического типа – оолитов, состоящих из тонких игл, расположенных сферически слоями вокруг центра, или соматоидов, состоящих из лучевидных отростков, на основе оксида алюминия и диоксида кремния.

Впервые для создания гидрофобных наполнителей авторами было предложено использовать гидрофобизированные наполнители с иерархической структурой на основе тонкодисперсных порошков оксида алюминия и диоксида кремния, что обеспечит формирование заданной поверхностной текстуры, необходимой для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов. Действие данных наполнителей заключается в том, что жидкость не в состоянии проникнуть в углубления микрорельефа поверхности. Контакт жидкости с поверхностью происходит на значительно меньшей площади, где капля не может удержаться на ней, что обеспечивает супергидрофобное состояние поверхности [8, 9].

Целью работы было создание специальных неорганических наполнителей, применяемых для получения текстурированных супергидрофобных поверхностей, а также разработка подходов к их синтезу.

### Экспериментальная часть

Синтез тонкодисперсного оксида алюминия с иерархической структурой в форме оолитов проводили гидротермальным методом в режиме гомогенного осаждения в системе  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  –  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  // СТАВ – DDS // i-PrOH //  $H_2O$  //  $CO(NH_2)_2$  в интервале температур 90–130 °С. Гомогенность процесса достигалась при использовании в качестве осадителя карбамида ( $CO(NH_2)_2$ ). Оксид алюминия получали прокаливанием его фазы-предшественника при температуре 650 °С в течение 5 ч. Структуру и дисперсность оксида алюминия регулировали путем комбинации различных солей алюминия и введения на стадии гидролиза добавок алкоксидов алюминия и других металлов. Обработка поверхности частиц оксида алюминия гидрофобизаторами осуществлялось как парами соединения метилтрихлорсиланом (МТХС), так и растворами в органическом растворителе триметилхлорсиланом (ТМХС), перфтороктилтрихлорсиланом (ПФОТХС), полиметилгидросилоксаном (ПМГС). Перед гидрофобизацией образцы оксида алюминия высушивались в воздушном термостате при 200 °С в течение 2 часов.

Изучение пористой структуры оксидных материалов проводили методом низкотемпературной (–196 °С) адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации материала в вакууме при температуре 350 °С в течение 3 ч. Исследования методом РЭМ проводили на приборе HR-3000 (Evex, США). Исследование образцов методом ПЭМ ВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1,4 Å), порошки оксида алюминия наносили диспергированием из спирта. Значения правого и левого краевых уг-

лов, величина среднего краевого угла определялись на лабораторном гониометре. Перед исследованием образцы оксида алюминия прессовали в таблетки круглой формы диаметром 13 мм.

### Результаты и их обсуждение

Значительное влияние на формирование пористой структуры оксида алюминия оказывают процессы упорядочения и кристаллизации, происходящие внутри образованных на начальном этапе гидротермального синтеза агломератов аморфных частиц. Скорость и глубина этих процессов определяется температурно-временным режимом синтеза.

Исследование морфологии оксида алюминия (рис. 1), показало, что формирование сферолитов радиального типа (оолиты) происходит при температуре гидротермального синтеза 130 °С. Сферолиты оксида алюминия состоят из частиц пластинчатого вида, имеют слоистую структуру (рис. 2).

Размер и пористую структуру сферолитов оксида алюминия и их текстурные свойства можно регулировать, проводя ГТ-синтез из смеси сульфата алюминия с иными его солями, вводя добавки ПАВ и алкоксидов алюминия и других металлов.

Добавление к сульфату алюминия двукратного количества нитрата или хлорида алюминия позволяет уменьшить диаметр сферолитов от 10 до 3–4 мкм, увеличить общий объем пор оксида алюминия от 0,253 до 0,404–0,420 см<sup>3</sup>/г. Синтез из смеси солей  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  /  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , взятых в соотношении 0,6:0,4, позволяет получить сферолиты оксида алюминия с бимодальным распределением пор по размерам.

В результате гидрофобизации на поверхности сферолитов оксида алюминия был сформирован гидрофобный слой. Для оценки эффективности гидрофобизатора рассчитывали величины критического значения добавочного давления Лапласа  $\Delta P_{кр}$ , при котором происходит переход из состояния супергидрофобности в состояние смачивания (таблица). Максимальные значения  $\Delta P_{кр}$  получены для образцов оксидов алюминия, обработанных ПФОТХС, что, предположительно, связано с наличием фторуглеродных концевых групп –CF в молекуле гидрофобизатора. Обработка ПМГС также эффективна, наблюдается незначительное снижение величины  $\Delta P_{кр}$  по сравнению с обработкой ПФОТХС. Обработка ТМХС обеспечивает меньшее, по сравнению с полиметил-

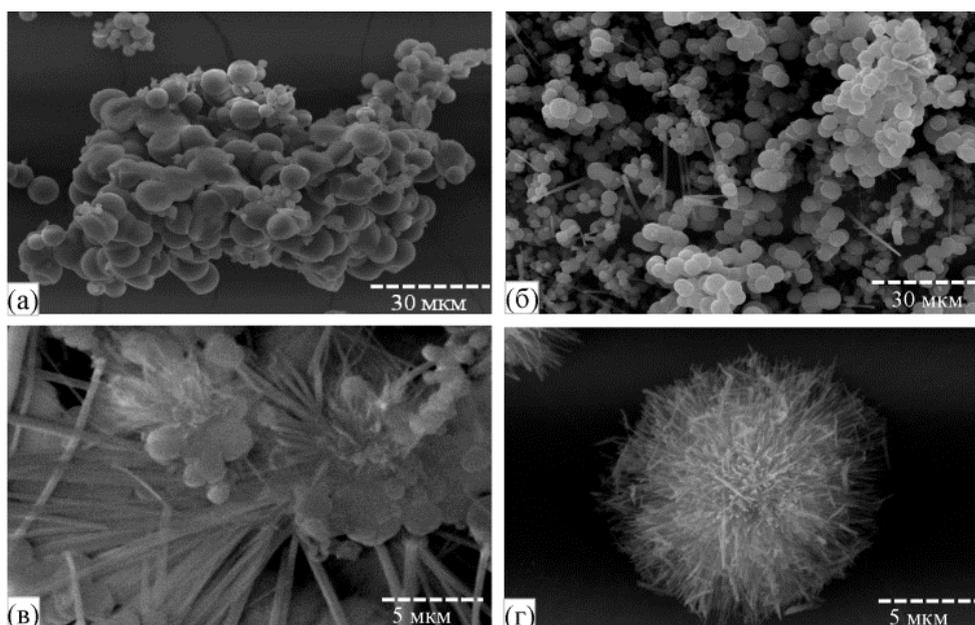


Рис. 1. РЭМ изображения образцов оксида алюминия, полученных методом ГТ-синтеза при температуре 100 (а), 110 (б), 120 (в), 130 °С (г)

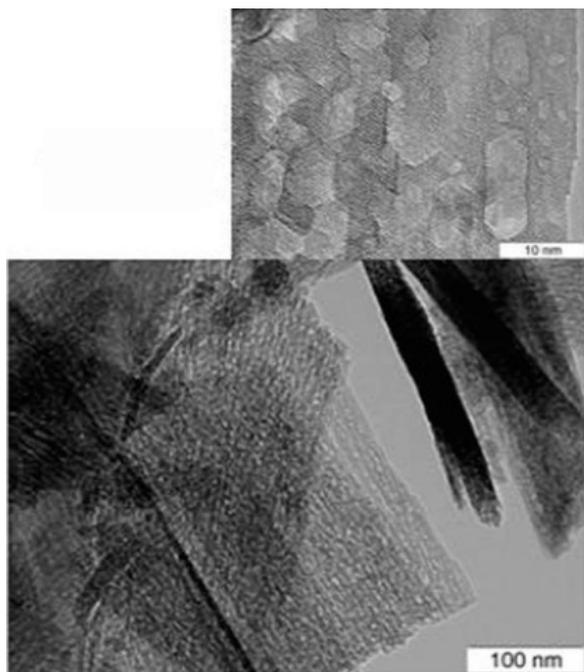


Рис. 2. ПЭМ ВР изображения сферолитов оксида алюминия

гидросилоксаном, значение  $\Delta P_{кр}$ , что, предположительно, обусловлено различной природой гидрофобизатора. Обработка МТХС обеспечивает наименьшее значение  $\Delta P_{кр}$  среди прочих используемых

**Значение  $\Delta P_{кр}$  для сферолитов оксида алюминия, обработанных различными гидрофобизаторами**

Гидрофобизатор	$\Delta P_{кр}$ , Па
Перфтороктилтрихлорсилан	385
Полиметилгидросилоксан	345
Триметилхлорсилан	325
Метилтрихлорсилан	305

соединений, что, предположительно, связано с наличием одного неполярного метильного ( $-CH_3$ ) фрагмента в молекуле.

Таким образом, обработка сферолитов оксида алюминия гидрофобизирующими соединениями позволяет достигнуть устойчивых супергидрофобных свойств поверхности со значением краевого угла смачивания более  $140^\circ$ . Наиболее эффективные гидрофобизирующие соединения для обработки сферолитов оксидов алюминия – ПФОТХС и ПМГС.

Введение гидрофобизированных сферолитов оксида алюминия в полимерную матрицу на основе эпоксидной диановой смолы позволило получить композит с величиной краевого угла смачивания  $150^\circ$  (рис. 3).

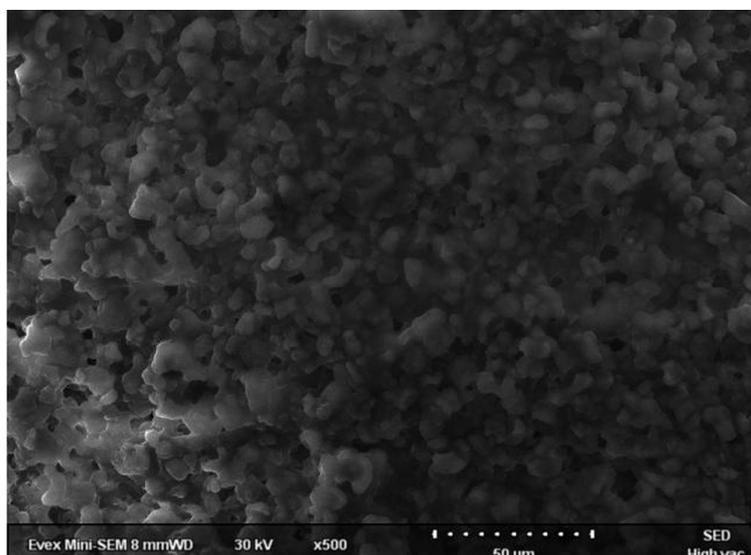


Рис. 3. РЭМ изображение композита, содержащего гидрофобизированные сферолиты оксида алюминия

**Библиографический список**

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – Вып. 7. – С. 619–638.
2. Erbil H.Y., Demirel A.L., Avci Y., Mert O. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface // Science. – 2003. – Vol. 299. – Is. 5611. – P. 1377–1380.

3. *Chiou N.-R., Lu C., Guan J.* [et al.] Growth and alignment of polyaniline nanofibres with superhydrophobic, superhydrophilic and other properties // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 2. – Is. 6. – P. 354–357.
4. *Martines E., Seunarine K., Morgan H.* [et al.] Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns // *Nano Letters*. – 2005. – Vol. 5. – Is. 10. – P. 2097–2103.
5. *He B., Patankar N. A., Lee J.* Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – Is. 12. – P. 4999–5003.
6. *Wang M.-F., Raghunathan N., Ziaie B.* A Nonlithographic Top-Down Electrochemical Approach for Creating Hierarchical (Micro–Nano) Superhydrophobic Silicon Surfaces // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – Is. 5. – P. 2300–2303.
7. *Zhang G., Wang D., Gu Z.-Z., Möhwald H.* Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Binary Colloidal Assembly // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – Is. 20. – P. 9143–9148.
8. *Starostin A.S., Valtsifer V.A., Strelnikov V.N.* [et al.] Robust technique allowing the manufacture of superoleophobic (omniphobic) metallic surfaces // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16. – № 9 – P. 1127–1132.
9. *Grynyov R.S., Bormashenko Ed., Whyman G.* [et al.] Superoleophobic Surfaces Obtained via Hierarchical Metallic Meshes // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32. – Is. 17. – P. 4134–4140.

### SYNTHESIS OF FINE DISPERSIVE HIERARCHICALLY STRUCTURED FILLERS FOR THE CREATION OF TEXTURED SUPERHYDROPHOBIC SURFACES

V.A. Valtsifer, I.I. Lebedeva, A.S. Starostin

*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

The methods have been proposed for synthesis of inorganic fillers with a hierarchical structure based on finely divided aluminum oxide to produce textured superhydrophobic surfaces. We have studied the effect of the prescription and process parameters on the morphology, texture properties, dispersibility and particle size distribution, as well as modality of the hierarchical structure. The mechanism of formation of hierarchical structures and the ways of its modification have also been examined. A technique for alumina spherulite water-repellency treatment has been proposed, the complex of physical and chemical research, aimed at studying the hydrophobic properties of the obtained fillers, the optimization of quantitative and fractional composition of the fine hydrophobized fillers in the polymer matrix has been carried out. The approaches to the production of composite materials to create textured superhydrophobic surfaces were couched.

*Keywords:* fine fillers, hierarchical structure, super-hydrophobicity, alumina, spherulite, textured surface, hydrothermal synthesis.

#### Сведения об авторах

*Вальцифер Виктор Александрович*, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: valtsiferv@mail.ru

*Лебедева Ирина Игоревна*, младший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: irene.i.lebedeva@gmail.com

*Старостин Антон Сергеевич*, младший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: v\_line457@inbox.ru

*Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.*