

Миронюк О.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Баклан Д.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ СТОХАСТИЧНИХ СУПЕРГІДРОФОБНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

У статті досліджується подрібнений кальцит з різним гранулометричним складом марок Normcal-2 і Normcal-100. Проведено функціоналізацію кальциту за допомогою стеаринової кислоти. Сучасні роботи з гідрофобізації поверхонь використовують складні методи одержання текстур, що унеможлиблює використання цього ефекту на великих площах. Одним з простих шляхів вирішення проблеми є використання традиційного методу нанесення покриттів, наприклад, пневматичним розпиленням або зануренням з наступним випаровуванням органічного розчинника або води. При цьому основним фактором, який визначає стабільність стану Касі поверхні, є геометрія частинок дисперсної фази, яка формує структуру. У роботі проведено аналіз останніх публікацій і встановлено, що співвідношення критичного значення поверхневої енергії текстурованих та відповідних плоских поверхонь є на поточний момент не досить дослідженим. Також не досить висвітленим є процес втрати гідрофобних властивостей поверхнями на основі мікророзмірних елементів текстури у разі зниження значень поверхневого натягу змочуючої рідини. У роботі було встановлено взаємозв'язок між критичними значеннями поверхневої енергії плоских та мікротекстурованих супергідрофобних поверхонь на основі карбонату кальцію. Варіювання поверхневого натягу пробних рідин для текстурованих поверхонь було здійснено на основі зміни співвідношення компонентів у водно-етанольній суміші. Поверхневий натяг сумішей було визначено методом сталагмометрії. Встановлено критичні значення поверхневого натягу, визначені за методом Зісмана для текстурованих поверхонь. Показано залежність стійкості стану Касі від дисперсності структуроутворюючих частинок, яка своєю чергою визначається відстанню між елементами текстури поверхонь. Встановлено, що перспективним напрямом одержання поверхонь, стійких до дії ПАР та олів, є використання структур з якомога нижчим періодом, оброблених речовинами з власною низькоповерхневою енергією.

Ключові слова: супергідрофобність, карбонат кальцію, стеаринова кислота, поверхнева енергія, стохастичні структури.

Постановка проблеми. Більшість сучасних робіт, що присвячені інженерії супергідрофобних поверхонь, використовують складні для масштабування методи одержання текстур [1]. Це робить неможливим використання цього ефекту на великих площах, наприклад, в авіакосмічній галузі, в автомобільній та будівельній індустрії. Одним зі шляхів вирішення проблеми масштабування є використання традиційного методу нанесення покриттів – пневматичним розпиленням або зануренням з наступним випаровуванням носія. Останнім може виступати як органічний розчинник, так і вода. Для формування поверхневої структури такі покриття повинні містити мінімальну кількість плівкоутворювача – значно

нижчу за критичну концентрацію. При цьому основним фактором, який визначає стабільність стану Касі поверхні, є геометрія частинок дисперсної фази, яка формує структуру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що розмір «виступів» на поверхні повинен бути значно меншим за розміри краплі рідини для реалізації ефекту. У роботах [2; 3] було розглянуто використання дворівневих ієрархічних структур – мікророзмірні частинки містять на своїй поверхні нанорозмірні виступи, або зв'язані частинки. Перший рівень забезпечує механічну стабільність та високі стартові значення кутів змочування та скочування, а другий рівень – стійкість структури до дії оточуючих факторів – водяної пари, розчинів

з пониженим поверхневим натягом, змочування водною фазою, яка потрапляє на поверхню з певною швидкістю, тощо [4]. Матеріалами, які використовуються для одержання названих структур є, в основному, досить гідрофільні сполуки – оксиди кремнію, цинку та алюмінію, які для реалізації стану Касі стосовно води потребують функціоналізації речовинами з низькою поверхневою енергією. З цих речовин найбільш вживаними є фторовані вуглеводні з активними функціональними групами, що здатні взаємодіяти з поверхнею оксидів. У разі використання дисперсних карбонатів кальцію та інших мінералів з основною поверхнею для функціоналізації застосовують олеїнову або стеаринову кислоту і їх солі.

Історичне рівняння Касі-Бакстера (1) [5] пов'язує кут змочування текстурованої та ідентичної за хімічним складом плоскої поверхні:

$$\cos \theta_e = f(\cos \theta_s + 1) - 1 \quad (1)$$

де θ_e – власне кут змочування текстурованої поверхні; θ_s – кут змочування плоскої гідрофобізованої поверхні; f – доля площі поверхні, яка контактує з краплею рідини.

Незважаючи на те, що в більш пізніх роботах [6] демонструється неможливість використання цього простого рівняння для об'єктивного опису супергідрофобних поверхонь, у найбільш достовірному на поточний момент підході, який розглядає щільність лінії трифазного контакту [7], кут змочування плоскої поверхні також використовується як основа для подальшого розрахунку. Отже, вагомість цього параметру не викликає сумнівів.

В оглядовій статті [8] зазначаються основні проблеми, які обмежують технологічне впровадження супергідрофобних поверхонь. Однією з основних є нестійкість цих поверхонь до дії рідин з пониженим значенням поверхневого натягу, зокрема, розчинників та розчинів поверхнево-активних речовин. Вплив останніх залежить як власне від їх концентрації, так і її відношення до критичної концентрації міцелотворення (яка своєю чергою визначається хімічною структурою ПАВ) [9].

Розглянуто також залежність кутів змочування супергідрофобних поверхонь різної текстури від поверхневого натягу рідини, що змочує [10]. Незважаючи на спірне порівняння властивостей гідрофобізованих поверхонь різного хімічного складу, авторами переконливо показана значна роль саме текстури поверхні, що забезпечує стабільність стану Касі в умовах наднизької поверхневої енергії.

Постановка завдання. Відкритим залишається питання про співвідношення критичного значення поверхневої енергії текстурованих та

відповідних плоских поверхонь. Також не досить висвітленим є процес втрати гідрофобних властивостей поверхнями на основі мікророзмірних елементів текстури у разі зниження значень поверхневого натягу змочуючої рідини.

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між критичними значеннями поверхневої енергії плоских та мікротекстурованих супергідрофобних поверхонь на основі карбонату кальцію.

Для досягнення цієї мети в роботі використовуються дисперсні частинки кальциту різного гранулометричного складу, проводиться їх функціоналізація стеариною кислотою, встановлюються та порівнюються критичні значення поверхневої енергії для цих матеріалів.

Виклад основного матеріалу дослідження. У роботі було використано подрібнений кальцит Normcal-2 і Normcal-100 (Туреччина). Всі покриття наносилися методом наливу на скляну поверхню і подальшою сушкою за 50°C для видалення розчинника. Стеаринова кислота була придбана у Sigma-Aldrich (США).

Величини кута змочування води вимірювали за допомогою цифрового гоніометра. Для аналізу морфології краплі води на поверхні використовувалися камера Delta Optical HCDE-50 (Китай) і відповідне програмне забезпечення ScopeTek View (Китай).

Дисперсні частинки наповнювачів відігравали роль агента, що формує текстуру поверхні. З рис. 1 видно, що за геометричною формою частинки близькі до сколів кубічної, частинки суцільні, а їх поверхня не розвинена, як наприклад, у випадку осажденного карбонату кальцію [11]. Розподіл частинок за розмірами дрібної крейди є значно ширшим ніж у крупної. Значення середнього розміру дрібної фракції становить 4,2 мкм, а крупної – 45 мкм.

З урахуванням рекомендації щодо кількості модифікатора [12] обробку поверхні обох фракцій карбонату кальцію здійснювали в 1 мас. % етанольному розчині стеаринової кислоти. Після витримки 5 г кожної фракції в 30 мл розчину протягом 24 годин рідину над осадом було декантовано, а дисперсні матеріали промиті двократно чистим етанолом та відфільтровані на паперовому фільтрі.

Одержана суспензія була нанесена на поверхню стандартного предметного скла для мікроскопії та рівномірно висушена для одержання суцільного шару. Такі зразки за рахунок створення щільної структури поверхні (рис. 2) товщиною 0,3–0,5 мм здатні стабільно утримувати краплі деіонізованої води в стані Касі та мають порівняно низькі значення кутів скочування – до 10 градусів.

Звертає на себе увагу те, що такі стохастичні поверхні не є рівномірними, тобто сказати, що вони є упорядкованими і характеризуються періодом структури, що є сталим і виводиться безпосередньо з розміру частинок, не можна. Однак певні патерни організації виступів структури все ж таки повторюються. Для крупної фракції середня максимальна відстань між виступами в кластері знаходиться в межах 300 мкм, для дрібної – 65 мкм. В останньому випадку матеріал також містить невелику кількість крупної фракції, що зумовлює включення в названу структуру.

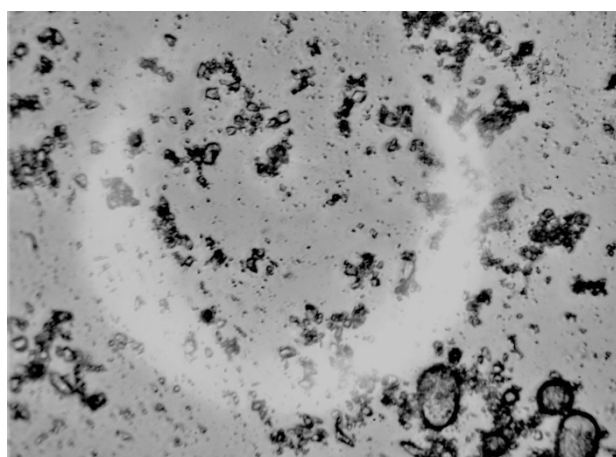
Ці характеристичні розміри структури бралися до уваги під час гоніометричного дослідження при виборі розміру крапель тестових рідин. Їх об'єм становив 18 мкм, а середній діаметр – 1,8 мм.

Незважаючи на відсутність зв'язуючого, одержані плівки мають достатню механічну міцність

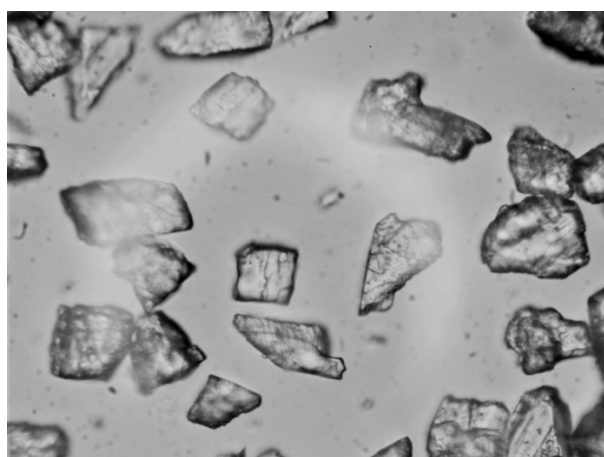
для стабільного утримання крапель деіонізованої води (рис. 3).

Варіювання поверхневого натягу пробних рідин для текстурованих поверхонь здійснювалося на основі зміни співвідношення компонентів у водно-етанольній суміші. Поверхневий натяг сумішей вимірювався методом сталагмометрії, а результати порівнювалися з наявними в літературі [13]. Оскільки у разі підвищення вмісту етанолу значення поверхневого натягу суміші зменшуються за рахунок зменшення його полярної компоненти, закономірно знижуються і значення кута змочування систем (рис. 4).

Система на основі крупної фракції (крива 1 на рис. 4) хоча і характеризується підвищеними значеннями кута змочування, але швидко переходить у стан змочування і вже за вмісту спирту 32 об. % має кут, порівняний з кутом модифікатора. Дрібніша фракція (крива 2 на рис. 4) має кут змочу-

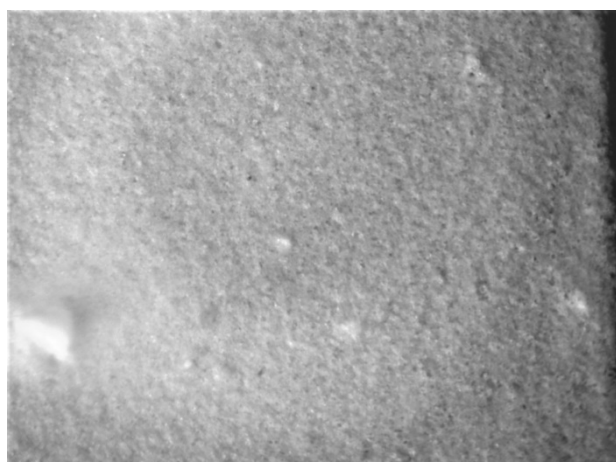


а

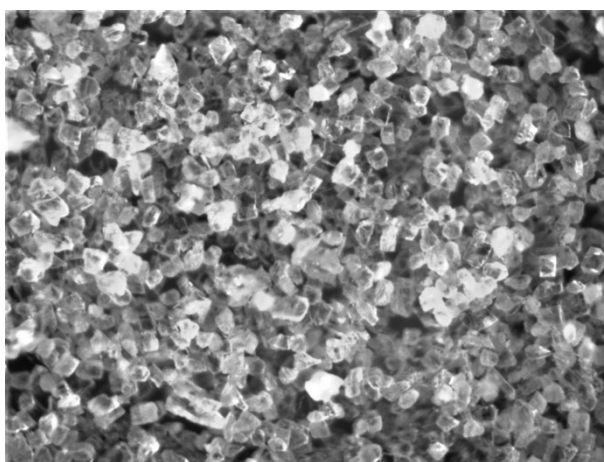


б

Рис. 1. Мікроскопія частинок дисперсного кальциту (збільшення в 400 разів): а – дрібна фракція; б – крупна фракція



а



б

Рис. 2. Поверхня покриттів на основі обробленої стеариновою кислотою карбонату кальцію на основі фракціонованих матеріалів (збільшення в 50 разів): а – дрібна фракція; б – крупна фракція

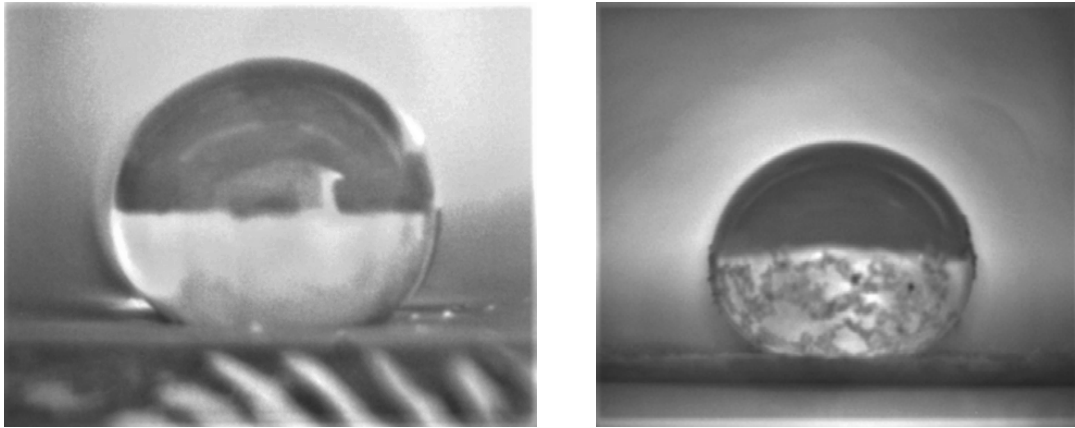


Рис. 3. Краплі води на поверхні покриттів на основі:
а – дрібної фракції; б – крупної фракції

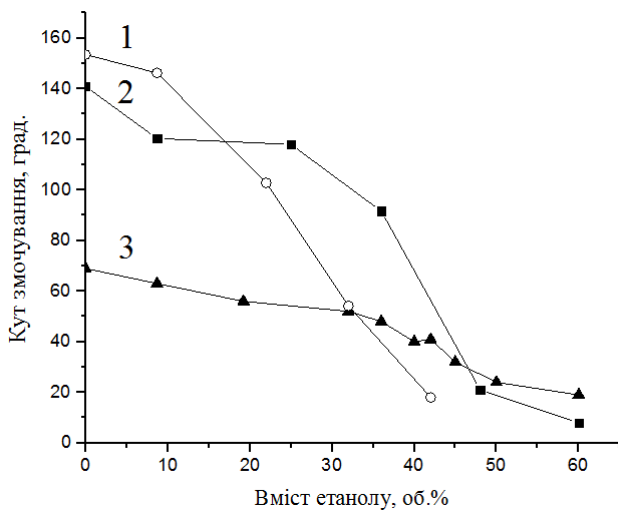


Рис. 4. Залежність кута змочування від вмісту етанолу в пробній рідині для систем: 1 – покриття на основі крупної фракції; 2 – покриття на основі дрібної фракції; 3 – плоска поверхня стеаринової кислоти

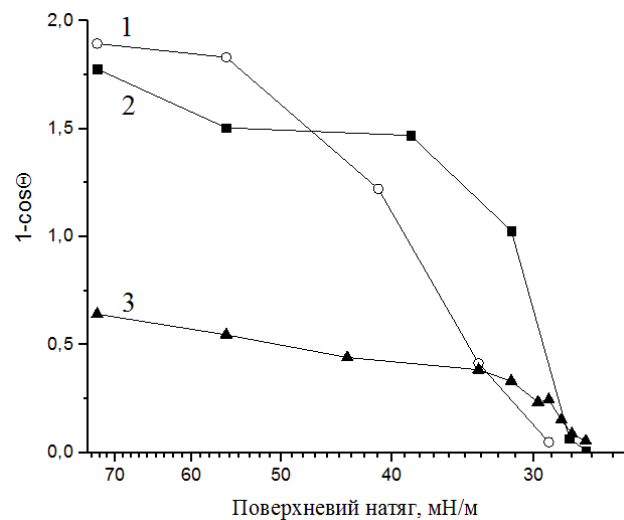


Рис. 5. Графік Зісмана для систем: 1 – покриття на основі крупної фракції; 2 – покриття на основі дрібної фракції; 3 – плоска поверхня стеаринової кислоти

вання водою на 12 градусів нижче ніж крупна, але виявляє більшу стабільність: стан Касі остаточно зникає за вмісту спирту в суміші на рівні 47 об. %.

У роботі приймалося, що активована поверхня карбонату кальцію характеризується зниженою полярністю на рівні зі стеариновою кислотою та, відповідно, її критична енергія змочування може бути знайдена методом Зісмана [14]. Цим же методом була визначена і поверхнева енергія стеаринової кислоти (рис. 5).

Як видно з кривої стеаринової кислоти (3 на рис. 5), поверхнева енергія цієї речовини становить близько 27 мН/м, що збігається з даними роботи [15] та за порядком співпадає з поверхневою енергією жирних кислот [16].

Криві, що належать структурованим поверхням (1 та 2 на рис. 5), принципово відрізняються

від кривої стеаринової кислоти наявністю гістезису, що відповідає стану Касі. Звертає на себе увагу положення точки перегину кривих, що відповідає переходу з цього стану до стану Вентцеля. Для дрібної фракції абсциса цієї точки становить 33 мН/м, а для крупної – 48 мН/м, тобто покриття з меншою відстанню між елементами структури характеризуються підвищеною стійкістю до рідин з низьким значенням поверхневого натягу.

Втім реальна поверхнева енергія обробленої поверхні карбонату кальцію, як видно з графіка, наближається до поверхневої енергії модифікатора – стеаринової кислоти. Невелика відмінність критичної енергії у дрібної та крупної фракції (26,5 та 28,6 мН/м відповідно) найвірогідніше зумовлена похибкою вимірювання.

Висновки. Встановлено, що критичні значення поверхневого натягу, визначені методом Зісмана для текстурованих поверхонь, еквівалентні цим значенням модифікаторів. Тобто енергетичні умови повного змочування у стохастичних системах, сформованих з дисперсних частинок, можна сформулювати, знаючи лише відповідні параметри модифікатора.

Показано, що стійкість стану Касі залежить від дисперсності структуроутворюючих частинок, яка своєю чергою визначає відстань між еле-

ментами текстури таких поверхонь. Зменшення цієї відстані, з одного боку, призводить до зменшення кута змочування таких поверхонь водою, а з іншого – до підвищення їх стійкості до дії рідин з низькою полярністю у сенсі зниження енергії переходу від стану Касі до стану Вентцеля.

З огляду на зазначене перспективним напрямом одержання поверхонь, стійких до дії ПАР та олив, є використання структур з якомога нижчим періодом, оброблених речовинами з власною низькоповерхневою енергією.

Список літератури:

1. Yildirim Erbil H. Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives. *Langmuir*. 2020. Vol. 36. No. 10. P. 2493–2509.
2. Wen R., Xu S., Zhao D., Lee Y.C., Ma X., Yang R. Hierarchical Superhydrophobic Surfaces with Micropatterned Nanowire Arrays for High-Efficiency Jumping Droplet Condensation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. No. 51. P. 44911–44921.
3. Lee E., Lee K.H. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical structures. *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. No. 1. P. 4101.
4. Hauschwitz P. Large surface functionalization by laser-induced micro and nanostructures. 2021.
5. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 1944. Vol. 40. P. 546–551.
6. Gao L., McCarty T.J. How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*. 2007. Vol. 23. P. 3762–3765.
7. Extrand C.W. Criteria for ultralyophobic surfaces. *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 5013–5018.
8. Hooda A., Goyat M.S., Kumar Pandey J., Kumar A., Gupta R. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 142. P. 105557.
9. Chang F.M., Sheng Y.J., Chen H., Tsao H.K. From superhydrophobic to superhydrophilic surfaces tuned by surfactant solutions. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. No. 9. P. 094108.
10. Dufour R., Perry G., Harnois M. et al. From micro to nano reentrant structures: hysteresis on superomniphobic surfaces. *Colloid Polym Sci*. 2013. Vol. 291. P. 409–415.
11. Tlili M., Amor M., Gabrielli C., Joiret S., Maurin G. On the initial stages of calcium carbonate precipitation. *European Journal of Water Quality*. 2006. Vol. 37. P. 89–108.
12. Cao Z., Daly M., Clémence L., Geever L.M., Major I., Higginbotham C.L., Devine D.M. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 378. P. 320–329.
13. Ghahremani H., Moradi A., Abedini-Torghabeh J., Hassani S.M. Measuring surface tension of binary mixtures of water + alcohols from the diffraction pattern of surface ripples. *Der Chemica Sinica*. 2011. Vol. 2. No. 6. P. 212–221.
14. Hejda F., Kousal J. Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches. *Proceedings of Contributed Papers. Proceedings of the 19th Annual Conference of Doctoral Students*. 2010. P. 25–30.
15. Gros A.T., Feuge R.O. Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1952. Vol. 29. P. 313–317.
16. Chumpitaz L.D.A., Coutinho L.F., Meirelles A.J.A. Surface tension of fatty acids and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1999. Vol. 76. P. 379–382.

Myronyuk O.V., Baklan D.V. DETERMINATION OF STOCHASTIC SUPERHYDROPHOBIC STRUCTURES SURFACE ENERGY BASED ON CALCIUM CARBONATE

The article investigates crushed calcite with different particle size distribution of Normcal-2 and Normcal-100 brands. Functionalization of calcite with stearic acid was performed. Modern works on surface hydrophobization use complex methods of obtaining textures, which makes it impossible to use this effect on large areas. One simple way to solve the problem is to use the traditional method of coating, for example, pneumatic spraying or immersion, followed by evaporation of organic solvent or water. In this case, the main factor that determines the stability of the Kasi surface is the geometry of the particles of the dispersed phase, which forms the structure. The paper analyzes the recent publications and finds that the ratio of the critical

value of the surface energy of textured and the corresponding flat surfaces is currently insufficiently studied. Also insufficiently illuminated is the process of loss of hydrophobic properties of surfaces based on micro-dimensional elements of the texture while reducing the values of surface tension of the wetting fluid. The relationship between the critical values of the surface energy of flat and microtextured superhydrophobic surfaces based on calcium carbonate was established. The variation of the surface tension of the test liquids for textured surfaces was carried out on the basis of the change in the ratio of the components in the water-ethanol mixture. The surface tension of the mixtures was determined by stalagmometry. The critical values of surface tension determined by the Zisman method for textured surfaces are established. The dependence of the stability of the Cassie state on the dispersion of structure-forming particles is shown, which in turn is determined by the distance between the elements of the surface texture. It is established that a promising direction of obtaining surfaces resistant to surfactants and oils is the use of structures with the shortest possible period, treated with substances with their own low surface energy.

Key words: superhydrophobicity, calcium carbonate, stearic acid, surface energy, stochastic structures.