

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 678.043.53:539.216.2

### ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ

© 2024 г. В. М. Акулова<sup>a, \*</sup>, А. Е. Соломянский<sup>a</sup>,  
Г. Б. Мельникова<sup>b</sup>, З. С. Гурина<sup>a</sup>, В. Е. Агабеков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,  
Ф. Скорины 36, Минск, 220141 Республика Беларусь

<sup>b</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,  
П. Бровки 15, Минск, 220072 Республика Беларусь

\*e-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Поступила в редакцию 29.02.2024 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

Изучены смачиваемость, трибологические и оптические свойства покрытий на основе олигомеров гексадецилтриметоксисилана, гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (ГЕФС), сформированных на подложках из монокристаллического кремния, силикатного стекла, стали марки 12Х17 методом центрифугирования, а также на хлопчатобумажной и льняной тканях – пропиткой. Показано, что значения краевого угла смачивания водой данных покрытий превышает 100°. Установлено, что покрытия на основе олигомеров ГЕФС повышают светопропускание силикатного стекла в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм и увеличивают износостойкость поверхностей – кремниевой в 50, стеклянной в 34 и стальной в 18 раз.

*Ключевые слова:* гидрофобное покрытие, органоалкоксисиланы, краевого угол смачивания, сканирующая зондовая микроскопия, трибометр

DOI: 10.31857/S0044185624020025, EDN: NRHBYZ

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для защиты от влаги и загрязнений стекол транспортных средств, бетонных сооружений, металлических и полимерных изделий, а также одежды и обуви широко используются гидрофобные покрытия, характеризующиеся значениями краевого угла смачивания (КУС) водой равным и выше 90° [1, 2]. Для формирования таких покрытий на гладких и текстурированных поверхностях применяют различные методы: “dip-coating” (погружение), “spin-coating” (центрифугирование), адсорбции (самоорганизации) кремнийорганических соединений и фторполимеров из их растворов или паров [1–3]. На основе органохлор- и алкоксисиланов с алкил- и/или фторсодержащими заместителями можно создавать гидрофобные слои толщиной не более 10 нм с КУС водой в интервале 90–104° [1, 4–6], которые позволяют

улучшить антифрикционные свойства прецизионных узлов трения и микроэлектромеханических систем [7]. Однако применение данных кремнийорганических соединений в качестве материала покрытий затруднено по причине их спонтанного гидролиза в процессе формирования слоев методами самоорганизации из растворов, погружения или центрифугирования, который приводит к уменьшению их стойкости к механическому воздействию и/или КУС водой [7–11]. В частности, показано, что гидрофобность слоев на основе смеси димеров и тримеров гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (ГЕФС) и олигомеров гексадецилтриметоксисилана (ГЕМС) выше, чем у покрытий из ГЕФС и ГЕМС [7, 9, 11]. Цель данной работы – создание гидрофобных покрытий на основе олигомеров ГЕМС (о-ГЕМС) и ГЕФС (о-ГЕФС) на кремниевых, стеклянных, стальных поверхностях, а также хлопчатобумажной и льняной тканях.

Для получения тонких пленок на основе кремнийорганических соединений на твердой поверхности использовали метод центрифугирования, который позволяет оптимизировать скорость и время вращения, ускорение, и тем самым обеспечивает эффективное управление морфологией и толщиной слоев [12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз ГЕМС осуществляли в гексане в присутствии соляной кислоты. В 10% раствор ГЕМС добавляли 200 мкл 1 М HCl и диспергировали полученную смесь в ультразвуковой ванне (Sonogex Bandelin, Германия) в течение 10 мин. Затем о-ГЕМС сушили при 160°C в течение 5 мин и растворяли фракцию димеров и тримеров ГЕМС в тетрагидрофуране. Гидролиз ГЕФС проводили в изопропиловом спирте с добавлением 50 мкл 25.0% водного раствора аммиака в 10 мл его 2.0% раствора в изопропанол. Затем смесь диспергировали в ультразвуковой ванне (Сапфир, Россия) в течение 10 мин. Полученные о-ГЕФС сушили при давлении 10 мм рт. ст. в течение 36 ч и растворяли фракцию димеров и тримеров ГЕФС в гексафторбензоле (степень чистоты  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich). Покрытия из о-ГЕМС и о-ГЕФС формировали на пластинах монокристаллического кремния, стали марки 12X17 и силикатного стекла прямоугольной формы площадью 1.5 см<sup>2</sup> методом центрифугирования [12] из их растворов концентрацией 20 и 25 мг/мл в тетрагидрофуране и гексафторбензоле соответственно на высокоскоростной центрифуге ЦВ 01/1 (НПО “Центр”, Беларусь). Предварительно кремниевые и стеклянные подложки гидрофилизировали в растворе “пираны” (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соотношении 1 : 2.5 по объему) в течение 45 мин при температуре 50.0°C. Стальные пластины несколько раз промывали хлороформом. Скорость вращения подложек варьировали в диапазоне от 600 до 6000 об/мин для получения покрытий о-ГЕМС или о-ГЕФС различной толщины.

Гидрофобизацию лоскутов квадратной формы площадью 2 см<sup>2</sup> хлопчатобумажной (х/б) и льняной тканей осуществляли, выдерживая их в соответствующих растворах о-ГЕМС или о-ГЕФС с концентрацией 20 мг/мл в течение 15 минут. Затем полученные образцы тканых материалов сушили при температуре 20°C в течение 30 минут.

Морфологию и шероховатость ( $R_a$ ) покрытий на основе олигомеров ГЕМС и ГЕФС ис-

следовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nanoscope IIIA (Veeco Instrument, США), используя кантилеверы с константой жесткостью 16 Н/м. Скорость сканирования составляла 3–5 Гц. Толщину слоев о-ГЕМС или о-ГЕФС оценивали, анализируя профиль сечения поверхности через искусственно созданный зондом микроскопа дефект в их структуре [13].

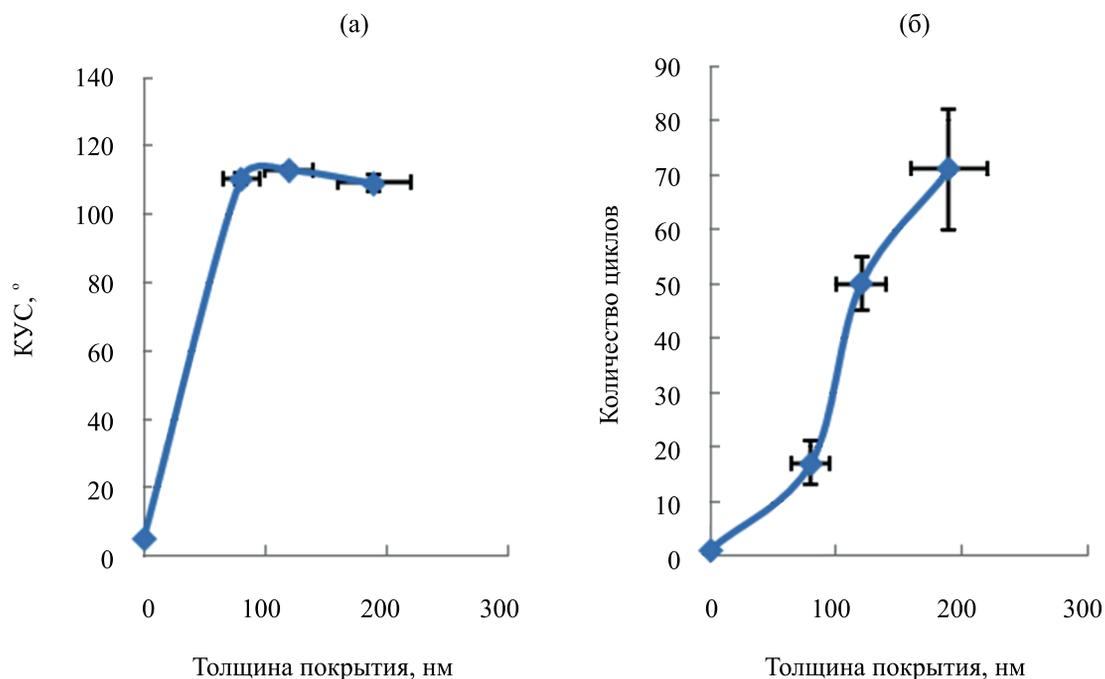
Краевой угол смачивания образцов измеряли методом “неподвижной” капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Krüss, Германия) [13].

Спектры пропускания силикатного стекла до и после формирования на его поверхности покрытий о-ГЕМС или о-ГЕФС измеряли на спектрофотометре Maya2000 Pro (Ocean Optics, США) в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм.

Триботехнические испытания образцов проводили на микротрибометре возвратно-поступательного типа при нормальной нагрузке 1.0 Н [13]. В качестве индентора использовали шарик диаметром 3.0 мм из стали марки 95X18. Линейная скорость скольжения индентора 4.0 мм/с, длина его хода 3.0 мм, в цикле (в прямом и обратном направлениях) – 6 мм. Тестирование образцов прекращали при достижении значений коэффициента трения ( $k_f$ )  $\sim 0.4$  для покрытий о-ГЕМС или о-ГЕФС на кремниевых [14] и  $\sim 0.5$  на стальных [15], стеклянных поверхностях [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значение КУС  $\leq 5.0^\circ$  гидрофильной кремниевой поверхности увеличивается до  $106.8 \pm 2.2^\circ$  и  $113.1 \pm 1.2^\circ$  после формирования на ней покрытий, толщиной  $65.0 \pm 15.0$  нм из о-ГЕМС (табл. 1) и  $120.0 \pm 20.0$  нм из о-ГЕФС (рис. 1а). При этом удаление материала данных покрытий из зоны контакта поверхностей и их повреждение в паре трения сталь 95X18 (сфера) – кремний (плоскость) наблюдается после  $57 \pm 3$  для о-ГЕМС (табл. 1) и  $49 \pm 5$  циклов скольжения для о-ГЕФС (рис. 1б), а  $k_f$  кремниевой поверхности уменьшается с 0.2 до 0.07. Увеличение толщины покрытий на основе олигомеров данных кремнийорганических соединений сопровождается ростом шероховатости и уменьшением их однородности. Так, значения  $R_a < 0.5$  нм кремниевой поверхности увеличивается с 2.5 нм до 6.6 нм при изменении толщины слоя о-ГЕМС от  $65.0 \pm 15.0$  нм до  $230.0 \pm 50.0$  нм. Значение  $R_a$  покрытия о-ГЕФС также возрастает с 1.5 нм



**Рис. 1.** Зависимость КУС (а) и количества циклов (б) от толщины покрытий на основе о-ГЕФС, сформированных на кремнии до удаления материала покрытия из зоны поверхностей и их повреждения.

**Таблица 1.** Толщина, значения КУС водой и трибологические свойства покрытий на основе о-ГЕМС

Подложка	Толщина покрытия, нм	КУС, °	Количество циклов до удаления материала покрытия из зоны контакта поверхностей и их повреждения
Кремниевая	0	≤ 5	1
	65.0 ± 15.0	106.8 ± 2.2	57 ± 3
	76.0 ± 20.0	104.6 ± 1.3	102 ± 15
	140.0 ± 20.0	105.5 ± 1.9	122 ± 21
	176.0 ± 38.0	100.2 ± 3.5	129 ± 15
	230.0 ± 50.0	100.3 ± 5.8	126 ± 54
Стальная	0	82.0 ± 0.2	4
	41.0 ± 15.0	109.2 ± 1.8	41 ± 6
	66.0 ± 20.0	108.6 ± 1.4	53 ± 5
	124.0 ± 16.0	106.2 ± 2.4	87 ± 14
	142.0 ± 30.0	101.4 ± 1.2	116 ± 24
	164.0 ± 50.0	102.2 ± 4.2	93 ± 38
Стеклоанная	0	18.0 ± 1.0	2
	52.0 ± 10.0	107.1 ± 1.7	49 ± 4
	88.0 ± 23.0	105.7 ± 1.1	76 ± 8
	106.0 ± 29.0	104.2 ± 1.4	93 ± 11
	165.0 ± 15.0	102.5 ± 2.2	107 ± 14
	189.0 ± 22.0	103.6 ± 4.8	106 ± 22

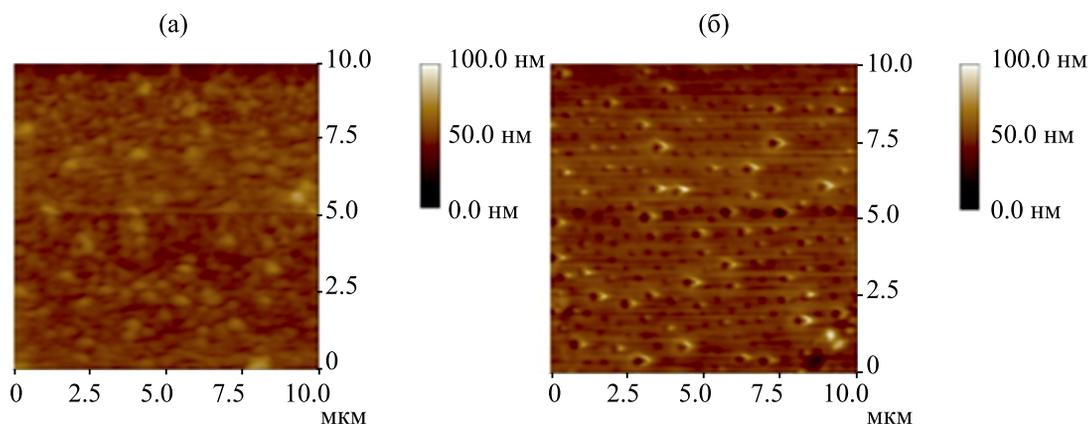


Рис. 2. АСМ-изображения покрытий из о-ГЕМС с КУС водой  $106.8 \pm 2.2^\circ$  (а) и о-ГЕФС с КУС водой  $113.1 \pm 1.2^\circ$  (б), сформированных на кремнии.

до 5.2 нм при увеличении его толщины от  $120.0 \pm 20.0$  нм до  $190.0 \pm 30.0$  нм.

Покрытия на основе о-ГЕМС в отличие от слоев из о-ГЕФС содержат в своей структуре агломераты олигомеров ГЕМС (рис. 2а), способствующие уменьшению значений их КУС по сравнению с КУС для о-ГЕФС [11].

Формирование покрытий на основе о-ГЕМС (табл. 1) или о-ГЕФС на стальных и стеклянных подложках (рис. 3) также позволяет придавать им гидрофобные свойства. Наибольшими значениями КУС,  $112.5 \pm 1.0^\circ$  и  $113.4 \pm 1.6^\circ$ , характеризуются покрытия из о-ГЕФС толщиной  $120.0 \pm 10.0$  нм и  $110.0 \pm 10.0$  нм, полученные на стали и стекле соответственно. Удаление материала данных покрытий из зоны контакта поверхностей и их повреждение в парах трения сталь 95Х18 (сфера) – сталь 12Х17, стекло (плоскость) наблюдается после  $71 \pm 15$  циклов скольжения для о-ГЕФС на стали и  $68 \pm 8$  циклов на стекле (рис. 3), а  $k_f$  стеклянной и стальной поверхностей уменьшается с 0.2 до 0.08. Значения КУС покрытий из о-ГЕФС на стали толщиной  $234.0 \pm 10.0$  нм и стекле  $213.0 \pm 10.0$  нм составляют  $109.6 \pm 1.2^\circ$  и  $108.7 \pm 1.8^\circ$  соответственно, что также обусловлено ухудшением их однородности при увеличении толщины.

Необходимо отметить, что формирование на поверхности силикатного стекла о-ГЕМС не оказывает существенного влияния, а о-ГЕФС увеличивает его светопропускание в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм (рис. 4). В частности, покрытие из о-ГЕФС с наибольшим значением КУС водой на силикатном стекле повышает

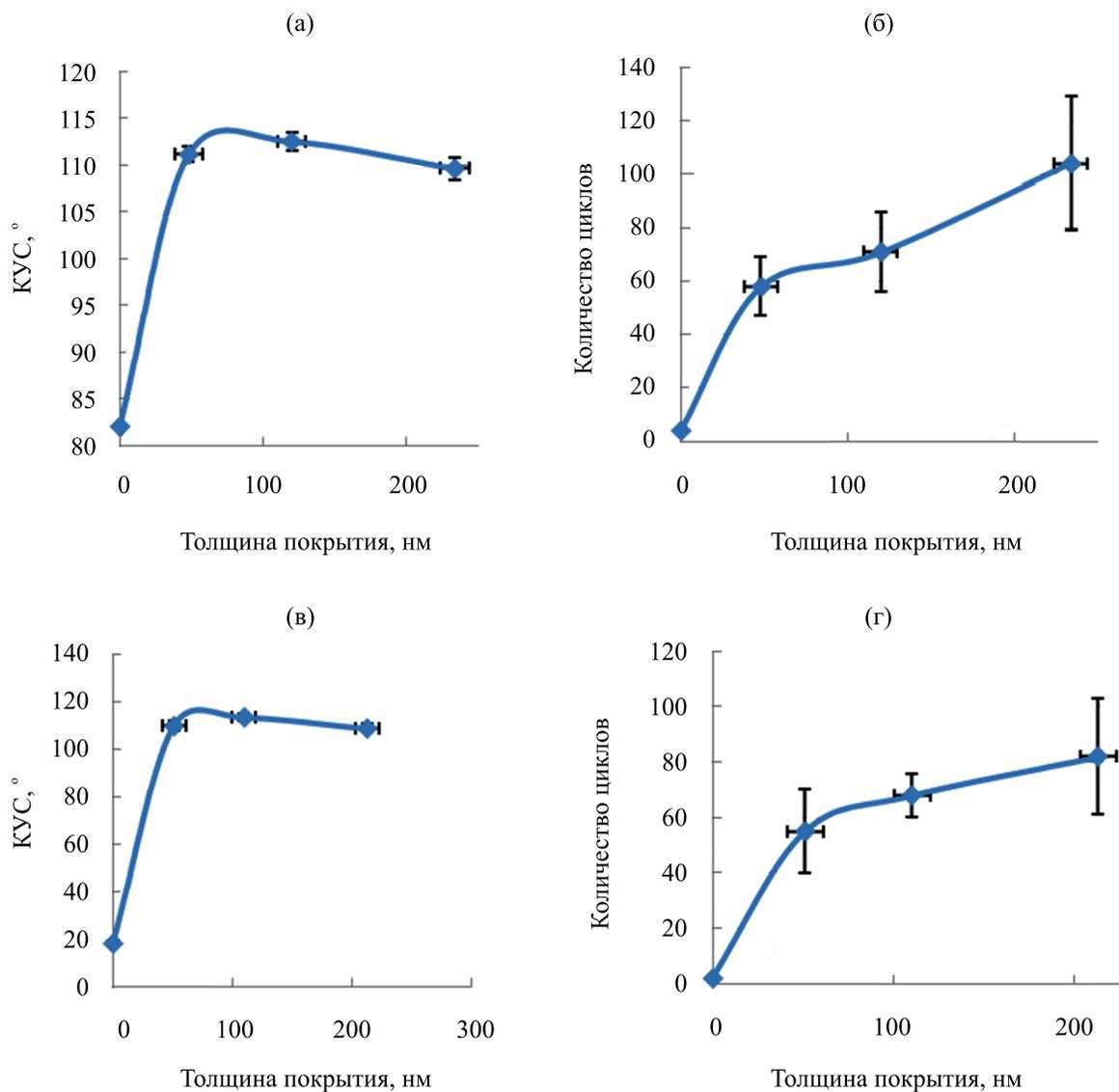
его светопропускание при длине волны 550 нм с  $91.2 \pm 0.2\%$  до  $94.8 \pm 0.1\%$  (рис. 4, кривая 3).

Повышение пропускающей способности достигается благодаря покрытию из о-ГЕФС, которое уменьшает отражение и преломление света при его прохождении через силикатное стекло [17]. Значения КУС гексадеканом гидрофобных покрытий из о-ГЕМС и о-ГЕФС менее  $40^\circ$  и  $80^\circ$  соответственно, что указывает на отсутствие у них олеофобных свойств.

Пропитка изначально гидрофильных льняной и х/б тканей с КУС водой менее  $5^\circ$  о-ГЕМС или о-ГЕФС позволяет придавать им гидрофобные, а в случае с о-ГЕФС – и олеофобные свойства (табл. 2), обусловленные наличием в о-ГЕФС фторсодержащих радикалов [1].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формирование покрытий на основе о-ГЕМС и о-ГЕФС на подложках из монокристаллического кремния, силикатного стекла, стали марки 12Х17 и хлопчатобумажной, льняной тканях центрифугированием и пропиткой соответственно позволяет придавать им гидрофобные свойства. Значения КУС водой данных покрытий превышает  $100^\circ$ . Покрытия из о-ГЕФС, характеризующиеся КУС водой более  $110^\circ$ , увеличивают износостойкость кремниевой, стеклянной и стальной поверхностей в 50, 34 и 18 раз соответственно. Формирование на поверхности силикатного стекла покрытия о-ГЕФС увеличивает его светопропускание в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм. Значения КУС водой и гексадеканом пропитанной о-ГЕФС льняной ткани составляют  $138.6 \pm 5.2^\circ$ ,



**Рис. 3.** Зависимость КУС (а, в) и количества циклов (б, г) от толщины покрытий на основе о-ГЕФС, сформированных на стали 12Х17 (а, б) и силикатном стекле (в, г) до удаления материала покрытия из зоны поверхностей и их повреждения.

**Таблица 2.** Значения КУС водой и гексадеканом тканых материалов, обработанных о-ГЕМС и о-ГЕФС

Ткань	КУС водой, °		КУС гексадеканом, °		Количество вещества на материале, мг	
	о-ГЕФС	о-ГЕМС	о-ГЕФС	о-ГЕМС	о-ГЕФС	о-ГЕМС
х/б	136.4 ± 6.5	125.3 ± 1.7	125.0 ± 2.0	<5	1.8 ± 0.5	9.5 ± 1.9
льняная	138.6 ± 5.2	127.4 ± 5.4	124.0 ± 1.5	<5	1.7 ± 0.5	17.5 ± 1.8

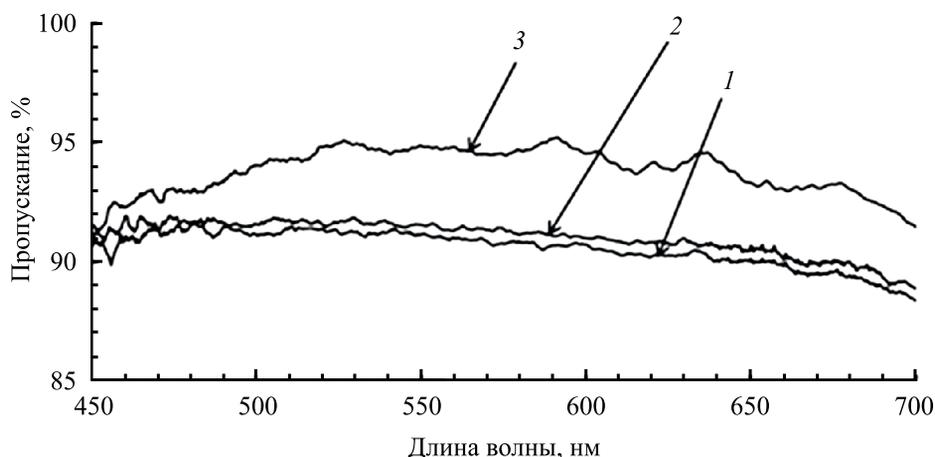


Рис. 4. Спектры пропускания силикатного стекла до (1) и после формирования на его поверхности покрытий о-ГЕМС (2) и о-ГЕФС (3).

$127.4 \pm 5.4^\circ$  соответственно. Разработанные гидрофобные покрытия на основе о-ГЕМС и о-ГЕФС могут быть использованы для увеличения сроков эксплуатации микроэлектромеханических и оптоэлектронных устройств, а также защиты поверхности текстильных, стеклянных и металлических изделий различного функционального назначения от влаги и органических загрязнений.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнялась в соответствии с Договором с БРФФИ №Х23В-001.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
2. Jiang B., Li G.-J., Liu H.-Q. et al. // J. Iron Steel Res. Int. 2018. V. 25. P. 975–983.
3. Khan M.Z., Baheti V., Militky J. // J. Ind. Text. 2020. Vol. 50. № 4. P. 543–565.
4. Yuryevna L., Adikovna A. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 953. P. 1–8.
5. Venkata Jagadeesh R., Lakshminarayanan V. // J. Appl. Electrochem. 2020. V. 50. № 11. P. 1129–1138.
6. Li M., Su B., Zhou B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 508. P. 1–8.
7. Fan Z., Zhi C., Wu L. et al. // Coatings. 2019. V. 9. № 11. P. 1–10.
8. Kumar A., Gogoi B. // Tribol. Int. 2018. V. 122. P. 114–118.
9. Zhang L., Lin N., Zou J. et al. // Opt. Laser Technol. 2020. V. 127. P. 1–10.
10. Dhotel A., Xu Z., Delbreilh L. et al. // MATEC Web of Conferences. 2013. V. 3.
11. Akamatsu Y., Hamaguchi S. Water-repellent solution and method of forming water-repellent film on substrate by using the solution / P. US6235833. Publ. date: 22.05.2001.
12. Tyona M.D. // Advances in Materials Research. 2013. V. 2. №4. P. 195–208.
13. Akulova V., Salamianski A., Chishankov I., Agabekov V. // Soft Materials. 2022. V. 20. № 2. P. 161–167.
14. Salamianski A.E., Zhavnerko G.K., Agabekov V.E. // Surface and Coating Technology. 2013. V. 227. P. 62–64.
15. Sahoo R.R., Biswas S.K. // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. V. 333. № 2. P. 707–718.
16. Zhang P., Xue Q., Du Z. et al. // Wear. 2000. V. 242. № 1–2. P. 147–151.
17. Matin A., Baig U., Akhtar S. et al. // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 136. P. 105–192.