

ЧЕ ЛІ

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

<https://orcid.org/0009-0006-5530-0061>e-mail: [liche1kpi@gmail.com](mailto:liche1kpi@gmail.com)

БІЛОУСОВА АННА

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

<https://orcid.org/0000-0002-2818-8450>e-mail: [a.bilousova@kpi.ua](mailto:a.bilousova@kpi.ua)

МИРОНЮК ОЛЕКСІЙ

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

<https://orcid.org/0000-0003-0499-9491>e-mail: [o.myronyuk@kpi.ua](mailto:o.myronyuk@kpi.ua)

## ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ ТИПУ ТЕКСТУРОУТВОРЮЮЧИХ ЧАСТИНОК НА ГІДРОФОБНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ

У цьому дослідженні основною метою є вивчення впливу різних частинок на гідрофобні характеристики покриття. Експериментальний підхід передбачає використання традиційного методу хімічного осадження для виготовлення частинок ZnO. Згодом на основі цих частинок ZnO синтезуються композиційні матеріали SiO<sub>2</sub>-ZnO. Покриття формується з використанням стирол-бутилметакрилату як основної сировини.

Ключові слова: наночастинки, покриття, гідрофобність, полімер, змочування

CHE LI, BILOUSOVA ANNA, MYRONYUK OLEKSIY

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

### ESTABLISHING THE TYPE OF TEXTURE FORMING PARTICLES ON HYDROPHOBIC PROPERTIES OF COATINGS

In this study, the primary objective is to investigate the impact of various particles on the hydrophobic characteristics of a coating. The experimental approach involves employing a conventional chemical precipitation method to fabricate ZnO particles. Subsequently, composite materials of SiO<sub>2</sub>-ZnO are synthesized based on these ZnO particles. The coating is formulated using styrene-butyl methacrylate as the principal raw material. Different particles, namely TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, and ZnO-SiO<sub>2</sub>, are individually added to the coating, allowing for the exploration of the influence of distinct mass ratios on the resulting hydrophobic angle.

The findings of this investigation reveal a notable trend in the contact angles of the four materials as the mass ratio varies. Initially, the contact angles experience an increase, followed by a subsequent decrease. Remarkably, when the mass ratio of ZnO-SiO<sub>2</sub> is set at 60%, the contact angle achieves an impressive 152.5°, meeting the criteria for superhydrophobicity. In comparison to a pure acrylate polymer coating, the incorporation of particles induces agglomeration on the coating's surface. This agglomeration can be conceptualized as clustered particles, contributing to heightened surface roughness in the coating and consequently enhancing its hydrophobic properties.

The observed variations in contact angles underscore the nuanced interplay between mass ratios and hydrophobicity, shedding light on the optimization possibilities for achieving superhydrophobic coatings. The study suggests that manipulating the composition of particles within the coating formulation can be a viable strategy for tailoring hydrophobic properties. Furthermore, the surface modifications induced by particle incorporation provide valuable insights into the underlying mechanisms governing the hydrophobic behavior. This research contributes to the broader understanding of materials science and surface engineering, offering potential applications in areas where superhydrophobic coatings are desirable, such as anti-fouling surfaces, self-cleaning materials, and advanced protective coatings. The exploration of such multifaceted relationships between particle composition and hydrophobicity holds promise for the development of innovative materials with tailored surface properties.

Keywords: nanoparticles, coatings, hydrophobicity, polymer, wetting

### Постановка проблеми

Гідрофобні властивості захисних покриттів є важливими в різних сферах застосування, особливо там, де необхідний захист від плісняви та корозії, морозостійкість, самоочищення поверхні, тощо [1].

Інтеграція мікро- та нанорозмірних частинок у такі покриття може значно вплинути на їхні властивості, включаючи водовідштовхування. Однак, в контексті розробки покриттів з використанням частинок як текстуроутворювальних елементів, виникає необхідність визначення оптимального співвідношення між плівкоутворювачем і власне частинками. Ця проблема полягає у виявленні закономірностей, які визначають оптимальну кількість та розподіл частинок у покритті з урахуванням характеристик плівкоутворювача.

Це стає актуальним у зв'язку з постійним прагненням до розробки покращених матеріалів з вдосконаленими функціональними характеристиками.

### Аналіз останніх джерел

Супергідрофобна обробка передбачає створення шорстких структур на поверхні підкладки на мікро- та нано рівні з подальшою модифікацією шорсткої поверхні матеріалами з низькою поверхневою енергією для досягнення гідрофобності. Завдяки великому куту змочування з водою (>150°) супергідрофобні плівки демонструють особливі властивості, такі як самоочищення, висока корозійна стійкість, захист від плісняви та обледеніння. Формування супергідрофобних покриттів переважно передбачає реалізацію двоетапного процесу: спочатку виконується підготовка шорстких структур, за наступним етапом слідує модифікація з

низькою поверхневою енергією [2]. Супергідрофобні поверхні можуть бути підготовлені на металах, деревині, склі та інших матеріалах. На сучасному етапі розвитку формування супергідрофобних поверхонь, серед інших, включають процеси хімічного осадження з газової фази [3], та золь-гель метод [4].

У цьому експерименті за допомогою простого методу осадження при кімнатній температурі було синтезовано стабільні частинки ZnO і частинки SiO<sub>2</sub>-ZnO з відмінними експлуатаційними характеристиками. Покриття були отримані з використанням чотирьох матеріалів: TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO і ZnO-SiO<sub>2</sub>. Також була проаналізована морфологія поверхні та кути змочування.

**Метою роботи** є встановлення вилливу типу мікро- та нанорозмірних частинок - TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> та синтезованих золь-гель методом ZnO та SiO<sub>2</sub>-ZnO на водовідштовхувальні властивості покриттів на основі стиролбутилметакрилатного полімеру.

#### **Виклад основного матеріалу**

В якості основного наповнювача використовували частинки ZnO (синтезовані методом хімічного осадження), цитрат натрію, гідроксид натрію, PVP, TEOS, IPA (ізопропіловий спирт), розчин аміаку, акриловий полімер (стирол-бутилметакрилат; Neocryl B 880), ксилол, TiO<sub>2</sub> (P25) та SiO<sub>2</sub> (пірогенний діоксид кремнію).

Значення кута змочування визначалося за допомогою цифрової камери Delta Optical HCDE-50 та програмного забезпечення ScoreTek View. Морфологія покриття була досліджена за допомогою растрового електронного мікроскопа MIRA3 (TESCAN).

#### **Приготування квіткоподібних частинок ZnO.**

Для отримання квіткоподібних мікросфер ZnO був використаний одностадійний метод синтезу [5]. Приготування розчину А відбувалося шляхом додавання до розчину нітрату цинку Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в деіонізованій воді цитрату натрію, та його перемішування протягом 30 хвилин до повного розчинення компонентів. Розчин В (NaOH у деіонізованій воді) б покрпельно внесено до розчину А. Процес перемішування тривав протягом двох годин.

Після завершенні реакції, зразок перебував в термостаті при 80°C протягом 5 годин. Отримана суспензія після етапу центрифугування була тричі промита деіонізованою водою та абсолютним етанолом, та витримувалася в сушильній шафі при 80°C протягом 5 годин до повної дегідратації. У кінці зразок проходив термічну обробку в муфельній печі при 500°C протягом 2 годин. Отримані частинки ZnO були механічно дезагреговані для подальшого використання.

#### **Приготування частинок ZnO-SiO<sub>2</sub>.**

Для приготування розчину А, було розчинено 0,05 г полівінілпіролідону (PVP) та додано 0,5 г частинок оксиду цинку (ZnO) в 30 мл ізопропілового спирту. Процес перемішування тривав протягом 30 хвилин. Розчин В складався з 2,5 г тетраетоксисилану (TEOS), який розчиняли в 20 мл ізопропілового спирту (IPA). Після чого розчин В поступово вводили до розчину А, підтримуючи рН в межах 8,5-9,5 за рахунок введення розчину гідроксиду амонію. Суміш перемішувалася протягом 1 години і виримувалася при 80°C протягом 6 годин. Після цього відбувалося фільтрування утвореного осаду, трикратна промивка деіонізованою водою та ізопропіловим спиртом, а також сушка. Остаточний продукт піддавався термічній обробці в муфельній печі при 500°C. В результаті подрібнення були отримані готові композитні частинки ZnO-SiO<sub>2</sub>.

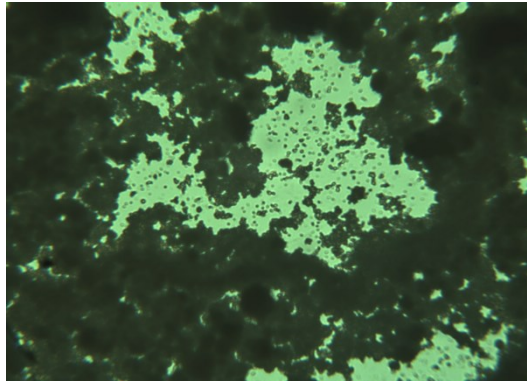
#### **Приготування покриттів.**

В якості полімерної матриці використовувався стирол-арильний полімер, який розчинявся у ксилолі у масовому співвідношенні 1:5. Після досягнення повного розчинення цього плівкоутворювача, до розчину було додано частинки наповнювачів у визначених масових співвідношеннях: SiO<sub>2</sub> (від 0% до 40%), TiO<sub>2</sub> (від 20% до 95%), ZnO (від 20% до 80%) та ZnO-SiO<sub>2</sub> (від 20% до 80%). Отримані покриття були рівномірно нанесені на скляну пластину розміром (2,5 см × 1 см × 0,02 см) та висушені при температурі 55°C протягом 10 хвилин.

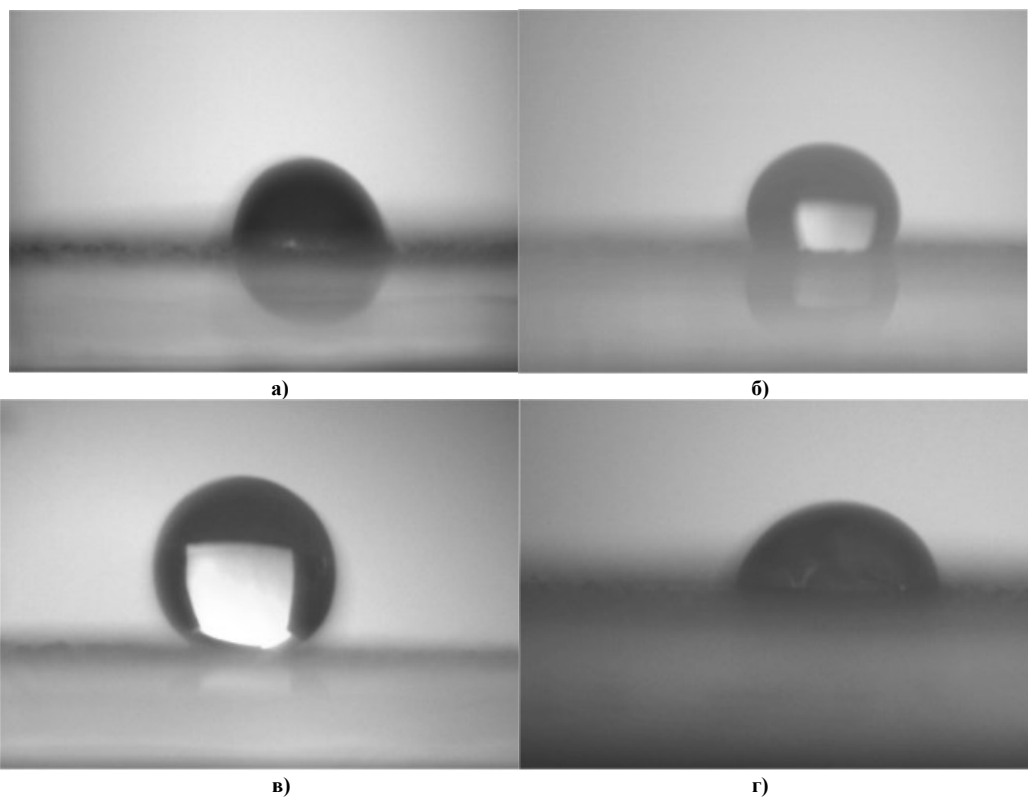
#### **Вимірювання кута змочування:**

Для визначення кута змочування використовувався метод сидячої краплі. Вимірювання для кожного зразку здійснювалося в 5 різних точках поверхні. Основним результатом вимірювань було середнє значення кута змочування з цих вимірів.

На рис. 1 наведено мікроскопічне зображення морфології покриття з частинками TiO<sub>2</sub> (діаметр первинних частинок складає приблизно 25-50 нм). В плівці виявлено помітне явище агрегації, що пояснюється високою поверхневою енергією TiO<sub>2</sub>. Компонентами цих агрегатів можуть виступати як агломерати самого діоксиду титану, так і агломеровані частинки, сформовані під час інкапсуляції TiO<sub>2</sub> акриловим полімером.

Рис. 1. Морфологія покриття з частинками  $\text{TiO}_2$ 

Після рівномірного нанесення покриття на скляну поверхню методом наливу, було визначено його кут змочування водою. Як показано на Рис. 2, зі зростанням масового вмісту  $\text{TiO}_2$  в плівковому композиті кут змочування між краплями води та поверхнею скла спочатку підвищується і після досягнення найвищих значень за вмісту  $\text{TiO}_2$  80% зменшується.

Рис. 2. Кут змочування покриття при різному вмісті  $\text{TiO}_2$ : а) 20%; б) 40%; в) 80%; г) 85%

Таблиця 1

Кут змочування плівок наповнених  $\text{TiO}_2$ 

%	Кут змочування, °
20	73,8
40	120
60	135,3
80	149,3
85	72,3
90	76
95	71,2

У таблиці 1 наведені виміри кутів змочування  $\text{TiO}_2$  при різних масових співвідношеннях. Для ступеней наповнення до 40 % кут змочування близький до показника чистого акрил-стирольного полімеру. При збільшенні вмісту  $\text{TiO}_2$  до 80%, кут змочування досягає свого максимального значення - 149,3°. Цей ефект пояснюється тим що додавання  $\text{TiO}_2$  збільшує шорсткість поверхні покриття, що обумовлює досягнення таких високих кутів за рахунок реалізації стану змочування Касі [6]. При досягненні максимального кута

змочування спостерігається тенденція до його подальшого зменшення при збільшенні масового співвідношення  $TiO_2$ . Це можна пояснити тим, що надлишок  $TiO_2$  призводить до недостатності в кількості стиролакрилового плівкоутворювача для вкриття його поверхні, що збільшує результуючу полярність поверхні і, як наслідок, зменшує кут змочування.

На Рис. 3 представлено мікроморфологічне зображення поверхні покриття на основі гідрофобізованого нанорозмірного  $SiO_2$  (діаметр первинних частинок – порядку 30 нм). Поверхня нанокompозитної плівки  $SiO_2$  відзначається високою рівномірністю текстури. Спостерігається щільне розташування і накопичення цих сферичних частинок з вираженою дисперсією та відсутністю явної агломерації.

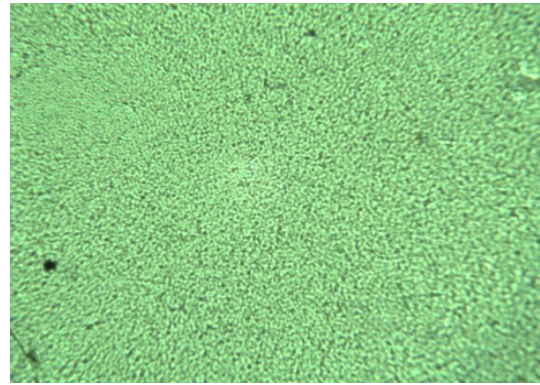


Рис. 3. Морфологія покриття з частинками  $SiO_2$

Згідно рисунку 4, при зміні масового співвідношення  $SiO_2$ , кут змочування між краплями води та поверхнею покриття також екстремально змінюється залежно від ступеня наповнення. При вмісті частинок 40% у покритті виникають тріщини і задирки, що відшаровуються. Це може бути пов'язано з недостатністю кількості акрилового полімеру для змочування розвиненої поверхні частинок кремнезему.

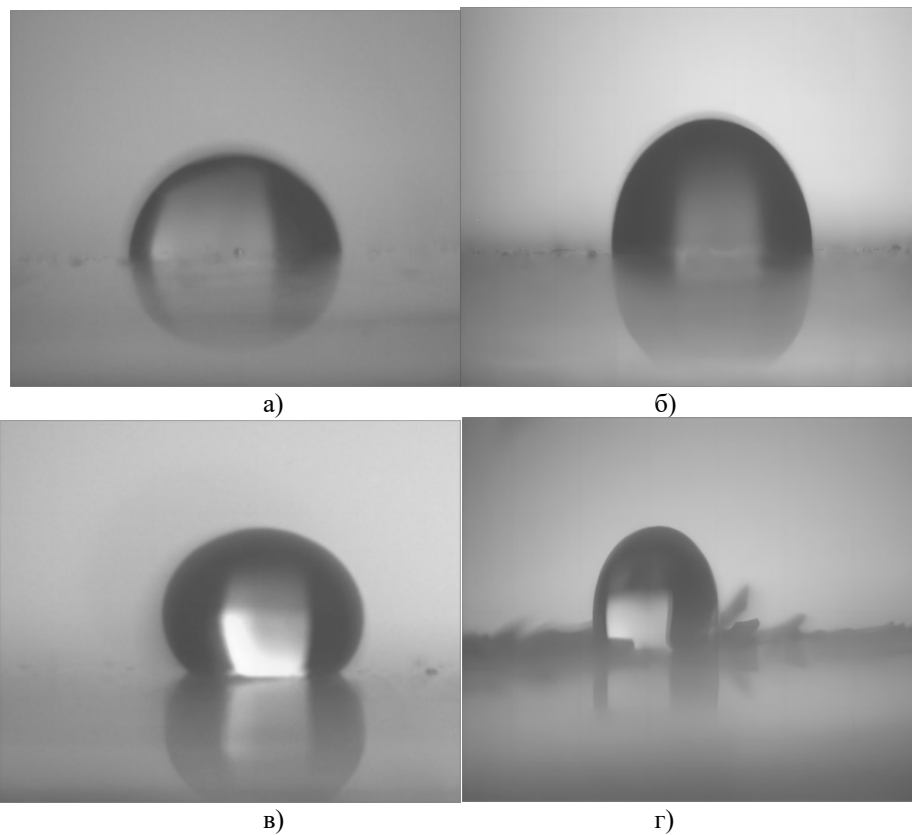


Рис. 2. Кут змочування покриття при різному вмісті  $SiO_2$ : а) 3%; б) 15%; в) 30%; г) 40%

Таблиця 2

Змочування покриттів на основі  $SiO_2$

%	Кут змочування, °
0	74
3	74
6	74
9	79
15	77
20	97
25	88
30	126
40	109

При вмісті SiO<sub>2</sub> менше 9% зміна кута змочування у порівнянні з чистим полімером не є очевидною (Табл. 2); при масовому співвідношенні 30% його значення досягає максимального значення – 126 °, що вказує на формування аномалій змочування за моделлю Венцеля, або Венцеля-Касі. При перевищенні масового співвідношення 30% його значення починає знижуватися.

На Рис. 5 представлено мікроморфологічну структуру покриття з наповнювачем ZnO, яка є відносно гладкою, з вкрапленнями крупніших частинок за рахунок невеликої агломерації. Діаметр цих агломератів варіюється в діапазоні 500 – 1000 нм.

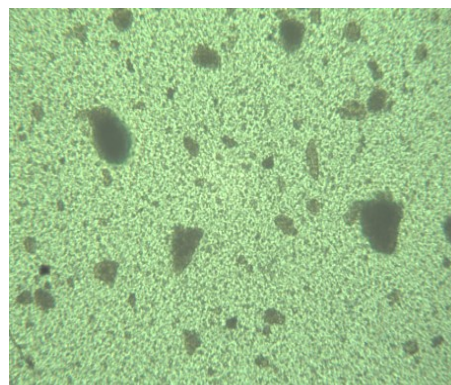


Рис. 5. Морфологія покриття наповненого частинками ZnO

На Рис. 6 представлені зображення сидячих крапель на поверхні покриттів наповнених ZnO при масових співвідношеннях 20%, 40%, 60% і 80%. В залежності від вмісту неорганічної фази у випадку цієї системи спостерігається схожий на попередні екстремальний характер зміни кута змочування.

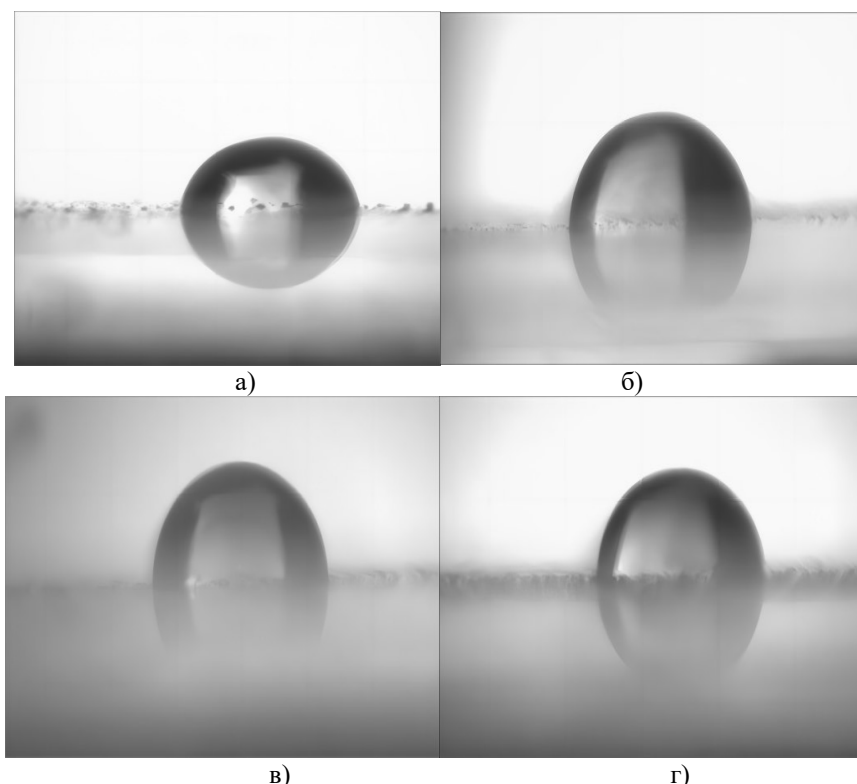


Рис. 6. Кут змочування покриття при різному вмісті ZnO: а) 20%; б) 40%; в) 60%; г) 80%)

У Табл. 3 наведені вимірні кути змочування ZnO при різних масових співвідношеннях, при досягненні масового співвідношення 60%, кут змочування досягає максимального значення - 74,8°. Порівняно з кутом змочування чистого В 880, цей результат значущо не змінюється. Таким чином, додавання ZnO не викликає очевидного впливу на гідрофобні властивості В 880. Причиною може бути те, що введення ZnO не змінює шорсткість поверхні покриття [7].

Таблиця 3

Змочування покриттів на основі ZnO	
%	Кут змочування, °
20	69
40	71,8
60	74,8
80	71,3

На Рис. 7 наведено мікроморфологічну структуру матеріалу покриття ZnO-SiO<sub>2</sub>. На поверхні покриття спостерігаються агломерати ZnO-SiO<sub>2</sub>, їх відносно середній, а дисперсність добре виражена. Загалом, поверхня покриття виглядає відносно впорядкованою. Структура, порівняно з покриттям SiO<sub>2</sub>, може бути пояснена введенням частинок ZnO; зокрема, збільшення поверхневої енергії призводить до легкої

агломерації частинок [8].

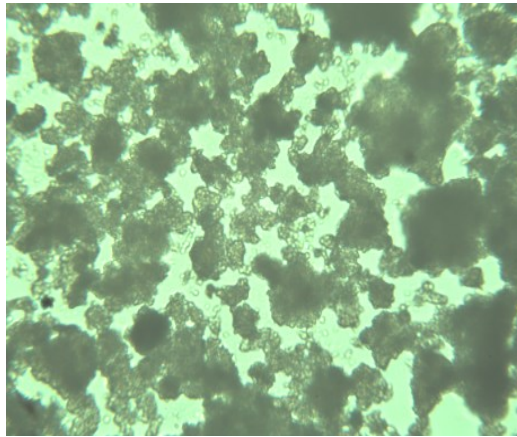


Рис. 7. Морфологія покриття з частинками ZnO-SiO<sub>2</sub>

На рисунку 8 представлено зображення кута змочування ZnO-SiO<sub>2</sub> при масових співвідношеннях 20%, 60%, 70% і 80%.

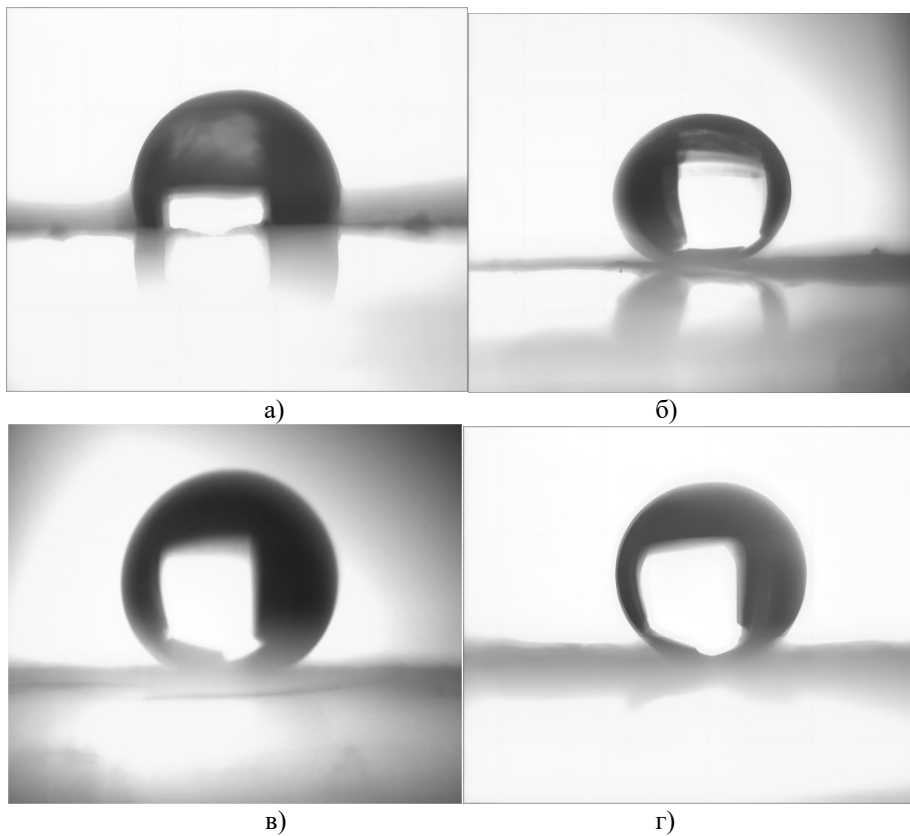


Рис. 8. Кут змочування покриття при різному вмісті ZnO-SiO<sub>2</sub>: а) 20%; б) 60%; в) 70%; г) 80%

Згідно з таблиці 4, видно, що при масовому співвідношенні 60% кут змочування водою досягає максимального значення 152.5°, що відповідає супергідрофобному стану.

Таблиця 4

Змочування покриттів на основі ZnO-SiO <sub>2</sub>	
%	Кут змочування, °
20	119,5
40	135,2
60	152,5
65	144,8
70	139,6
75	139,8
80	133,5

При порівнянні чотирьох проаналізованих типів наповнювачів для стиролбутилметакрилатних покриттів показано, що частинки ZnO-SiO<sub>2</sub> забезпечують найвищий рівень гідрофобності. Втім, системи на основі частинок TiO<sub>2</sub> за ступеня наповнення 80% також наближаються до супергідрофобного стану за своїми водовідштовхувальними характеристиками. Відмічено, покриття на основі змішаного ZnO-SiO<sub>2</sub> значно ефективніше відштовхують воду ніж покриття з окремими наповнювачами ZnO та SiO<sub>2</sub>.

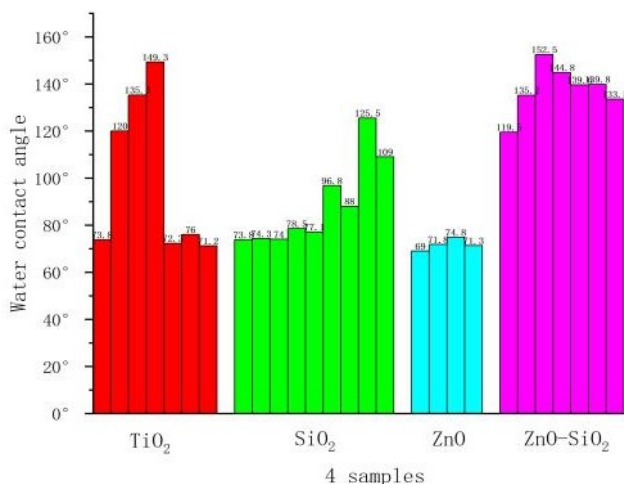


Рис. 9. Змочуваність водою покриттів з різними наповнювачами

Додавання ZnO не призводить до збільшення гідрофобних властивостей, а наночастинки SiO<sub>2</sub> при масовому співвідношенні 30% досягають максимального кута 126°, але потім його значення починає знижуватися. В свою чергу, системи з TiO<sub>2</sub> при ступені наповнення 80% наближаються до супергідрофобного стану.

Використання електронної мікроскопії дозволяє спостерігати утворення агрегованих частинок на поверхні покриття при введенні чотирьох типів частинок, що певною мірою збільшує шорсткість поверхні покриття. Крім того, за винятком ZnO, кут контакту для інших зразків значно збільшується при зміні масового співвідношення, що є наслідком комбінованого впливу низької поверхневої енергії та шорсткості.

## Висновок

Шляхом використання простого одноетапного методу синтезу були отримані частинки ZnO і ZnO-SiO<sub>2</sub>, також з чотирьох зразками частинок були створені та проаналізовані покриття на основі стиролбутилметакрилату. Кут змочування чистого акрилового полімерного покриття складає 73,6°, що пояснюється низькою гідрофільністю бутилового ефіру у самому стиролбутилметакрилаті, що певною мірою зменшує поверхневу енергію покриття [9].

Встановлено взаємозв'язок між типом частинок та водовідштовхувальними властивостями покриттів. Частинки ZnO-SiO<sub>2</sub> забезпечують найвищий рівень гідрофобності та стабільності та проявляють явище синергії.

## References

- Chabas A., Lombardo T., Cachier H., et al. Behaviour of self-cleaning glass in urban atmosphere. *Building and environment*. 2008. № 43(12). P. 2124-2131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.12.008>.
- Zhang X., Shi F., Niu J. et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*. 2008. № 18(6). P. 621-633. DOI: <https://doi.org/10.1039/B711226B>.
- Huang L., Lau S. P., Yang H. Y., et al. Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. 109(16). P. 7746-7748. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp046549s>.
- Shirtcliffe N. J., McHale G., Newton M. I., et al. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*. – 2003. 19(14). P. 5626-5631. DOI: <https://doi.org/10.1021/la034204f>.
- Xu Y, Jin J, Li X, et al. Simple synthesis of ZnO nanoflowers and its photocatalytic performances toward the photodegradation of metamitron. *Materials Research Bulletin*. 2016. № 76. P. 235-239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.062>.
- Darmanin T., Guittard F. Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. № 2(39). P. 16319-16359. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA02071E>.
- Eita M., Wagberg L., Muhammed M. Spin-assisted multilayers of poly (methyl methacrylate) and zinc oxide quantum dots for ultraviolet-blocking applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. № 4(6). P. 2920-2925. DOI: <https://doi.org/10.1021/am300243u>.
- Srivastava V., Gusain D., Sharma Y.C. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International*, 2013. № 39(8). P. 9803-9808. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.110>.
- Zhang L., Somasundaran P., Singh S.K., et al. Synthesis and interfacial properties of sophorolipid derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. № 240(1-3). P. 75-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.02.016>.