

Пороговый эффект деградации супергидрофобных покрытий, вызванный воздействием озона

© А.Г. Домантовский, А.М. Емельяненко, К.А. Емельяненко, Л.Б. Бойнович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия
e-mail: doman-alex@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2021 г.

В окончательной редакции 23 марта 2021 г.

Принято к публикации 24 марта 2021 г.

Показано, что применение импульсной лазерной обработки наносекундной длительности позволяет получить покрытие с мультимодальной шероховатостью на поверхности алюминиевого сплава. Покрытие состоит, главным образом, из микро- и наночастиц оксида алюминия. Последующее осаждение гидрофобного агента из газовой фазы позволяет получить покрытие, обладающее супергидрофобными свойствами. С помощью инфракрасной спектроскопии отражения исследовано влияние озона на свойства супергидрофобного покрытия. При временах воздействия озона с концентрацией 50 mg/m^3 , не превышающих 250 min, эффект деградации покрытия практически не наблюдается, что связано с самовосстановлением рабочих характеристик в процессе озонирования. При больших временах воздействие озона приводит к необратимой деградации супергидрофобного покрытия, обусловленной, главным образом, десорбцией гидрофобной части молекулы гидрофобизатора при разрыве связей типа Si–C, а также адсорбцией озона на текстурированной поверхности.

Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, ИК спектроскопия, озон, гидрофобный агент, алюминиевый сплав, десорбция, адсорбция.

DOI: 10.21883/JTF.2021.08.51107.55-21

Введение

Технологическое применение многих материалов ограничено тем, что в реальных условиях эксплуатации они подвергаются агрессивному воздействию окружающей среды или рабочей атмосферы. Для защиты поверхности материала от разрушающего воздействия среды предложены различные способы — поверхностное легирование, термическая или термохимическая обработка, нанесение защитных покрытий и многое другое. Одним из таких способов, интенсивно разрабатываемых в последние годы, является создание на поверхности материала защитного супергидрофобного покрытия [1]. Эти покрытия характеризуются высокими значениями краевых углов ($> 150^\circ$) и малыми углами скатывания ($< 10^\circ$) капель воды с поверхности покрытия при ее наклоне. Супергидрофобные материалы (покрытия) обладают целым комплексом уникальных свойств: высокой стойкостью к коррозии и различным загрязнениям, устойчивостью к обледенению и биообрастанию [1,2] и др. Такие свойства супергидрофобных поверхностей являются привлекательными для использования их для различных приложений.

Для получения поверхностей с супергидрофобными свойствами необходимо создание многоуровневой шероховатости (или текстуры) и минимизация поверхностной энергии [1]. Последнее проводится, как правило, путем нанесения гидрофобного агента, т.е. материала, понижающего поверхностную энергию. Очень привле-

кательными и перспективными материалами в качестве гидрофобного агента являются функциональные фторкремнийорганические соединения или фторорганосиланы [3]. Эти материалы находят широкое применение, поскольку обладают уникальным сочетанием свойств: низкой поверхностной энергией за счет фторорганической группы и способностью образовывать прочные химические связи между атомами подложки и кремния, входящим в состав молекулы гидрофобизатора.

В настоящее время предложены разные способы получения многоуровневых текстур с низкой поверхностной энергией, позволяющие получать супергидрофобные покрытия для практических приложений [1,4]. Благодаря простоте, технологичности и высокой производительности, а также возможности использования для широкого класса материалов, чрезвычайно перспективным является способ создания супергидрофобных поверхностей с использованием импульсных лазеров [5–8]. В целом ряде работ показано, что совместное использование импульсной лазерной обработки с последующей хемосорбцией гидрофобного агента на поверхность материала позволяет получить гидрофобное покрытие с рекордными значениями рабочих характеристик, в частности, максимальными значениями углов смачивания [5–7].

Однако для длительного сохранения свойств супергидрофобности, что является необходимым условием для практического использования таких материалов, нужно, чтобы химическая связь между гидрофобным агентом и подложкой была максимально прочной, а создан-

ное покрытие обладало способностью к самовосстановлению, т.е. восстановлению рабочих характеристик в процессе эксплуатации. Под воздействием внешних факторов, таких как агрессивная внешняя среда, тонкий (толщиной порядка 1 nm) верхний слой, образованный молекулами гидрофобного агента, будет разрушаться. Одним из таких факторов, приводящих к потере супергидрофобности, является воздействие озона, который может образовываться, например, под воздействием ультрафиолетового излучения. Кроме того, поскольку озон является одним из самых сильных окислителей (уступая только фтору [9]), изучение механизмов деградации защитных свойств покрытия представляет отдельный интерес. Таким образом, выяснение механизмов, приводящих к разрушению гидрофобного слоя под действием озона, является важным как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Для изучения механизмов деградации супергидрофобного покрытия под воздействием озона, нами были выбраны образцы алюминиево-магниевого сплава ввиду того, что сплавы на основе алюминия чрезвычайно широко используются в различных областях промышленности, таких как судостроение, химическое машиностроение, строительство и пр.

1. Экспериментальная часть

Образцы для исследования представляли собой пластины размером 1.5×2 см и толщиной 2 mm из алюминиево-магниевого сплава АМг2 (Al — основа, Mg — 1.8–2.6 mass.%, остальные легирующие элементы — Si, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Ti). На одной из сторон пластины создавалось супергидрофобное покрытие по следующей схеме. На первом этапе образцы обрабатывались импульсным лазером с наносекундной длительностью, в результате на поверхности формировалась текстура с многомодальной шероховатостью. На втором этапе для придания поверхности супергидрофобных свойств проводилось нанесение гидрофобизатора методом осаждения из газовой фазы. Все технологические параметры процесса формирования супергидрофобного покрытия приведены в [6].

В настоящей работе использовался гидрофобизатор, представляющий собой функциональный фторорганосилан; химическая формула: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Реакционно-способные группы при атоме кремния (три группы $-\text{OCH}_3$) отвечают за способность связываться с поверхностями различных материалов (в нашем случае — с поверхностью оксида алюминия), а фтороорганическая цепь с концевой группой $-\text{CF}_3$ отвечает за гидрофобность.

Непосредственно после изготовления покрытия обладали ярко выраженными супергидрофобными свойствами: краевой угол $\theta = (170 \pm 1.5)^\circ$, а угол скатывания $< 3^\circ$. На рис. 1 приведены типичные изображения поверхности покрытия, полученные в сканирующем электронном

микроскопе при малых (рис. 1, а) и больших (рис. 1, б) увеличениях, а также оптическое изображение капли воды на созданном покрытии (рис. 1, с).

Испытание на стойкость покрытий к воздействию озона было проведено в генераторе озона „Ozonbox air-15“ (Россия). Этот генератор производит озон из атмосферного кислорода. Воздух подается в генератор с помощью приточного вентилятора (воздушный поток равен $290 \text{ m}^3/\text{h}$). Озон генерируется в кварцевых разрядниках (производительность генератора по озону составляет 15 g/h) и поступает наружу через выходную трубу, в которой размещались исследуемые образцы. Влияние озона на поверхность материала исследовалось с помощью отражательной инфракрасной фурье-спектроскопии.

Образец помещали в генератор на фиксированное время, после чего переносили в ИК спектрометр для записи спектра отражения. Разница во времени между моментом окончания озонирования и началом записи спектра не превышала 5 min. Время записи спектра не превышало 3 min. Таким образом, разница во времени между моментом окончания озонирования и окончанием записи ИК спектра, не превышала 8 min.

Все спектры получены на ИК спектрометре Nicolet 6700 („Thermo Scientific“, США) с использованием приставки для зеркального отражения Smart SAGA. Угол падения составлял 80° , диаметр круговой области образца, использованной для анализа, был равен 8 mm. Все спектры получены в одинаковых условиях: разрешение 4 cm^{-1} , спектральный диапазон от 650 до 4000 cm^{-1} . Для регистрации ИК спектра использовался охлаждаемый жидким азотом HgCdTe (МСТ) детектор (фотодиод на основе твердого раствора кадмий–ртуть–теллур). Все спектры получались в результате усреднения 128 сканов. Спектр сравнения (фона) получался непосредственно перед каждым измерением спектра исследуемого образца.

Все спектры получены в координатах волновое число — отражательная способность. Обработка экспериментальных спектров (коррекция базовой линии, сглаживание) проводилась с использованием программного обеспечения OMNIC™.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Влияние озона на поверхность образца может быть обусловлено как адсорбцией озона в поверхностном слое образца с последующим взаимодействием с материалом, так и путем непосредственного взаимодействия озона с поверхностным слоем материала с адсорбированным гидрофобным агентом, приводящего к разрыву связей между подложкой и адсорбированным слоем, с последующей потерей супергидрофобности.

Для проверки возможности накопления (адсорбции) озона в поверхностном слое алюминиевого сплава после

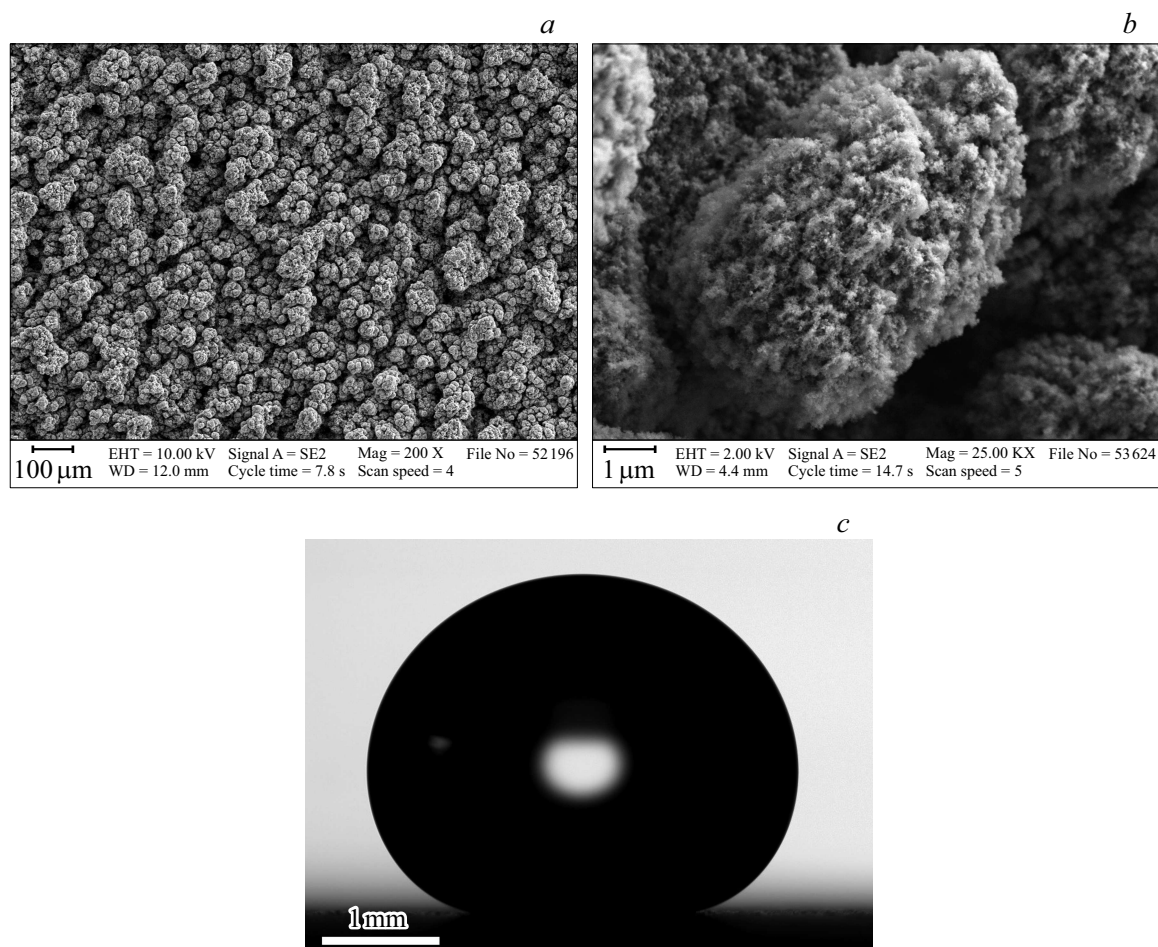


Рис. 1. Морфология поверхности супергидрофобного покрытия (*a, b*) и изображение капли воды (*c*).

лазерного текстурирования были проведены следующие эксперименты. Известно, что озон, представляющий собой нелинейную трехатомную молекулу, обладает интенсивным поглощением при 1000 cm^{-1} , связанным с активным в ИК области спектра колебанием [10,11]. Именно эта область спектра была выбрана для исследования процесса адсорбции озона. Сначала исследование адсорбции проводилось на гидрофильном образце, текстурированном по аналогичному режиму (после лазерного текстурирования поверхность сплава становится супергидрофильной; поверхность становится супергидрофобной только после нанесения гидрофобизатора). Изучалась зависимость отражательной способности образца с адсорбированным озоном от времени обработки в озонаторе.

При использовании ИК спектроскопии отражения регистрируемой величиной является коэффициент отражения R , представляющий собой отношение интенсивностей отраженного и падающего света. В общем случае, коэффициент отражения для сложной системы, включающей границы раздела и поверхностные пленки, сложным образом связан с поглощением излучения компонентами системы и отражением на межфазных гра-

ницах, через соотношения Крамерса–Кронига. Пересчет из спектра отражения в спектр поглощения является нетривиальной и неоднозначной задачей. Однако общей закономерностью является снижение коэффициента отражения при росте поглощения компонентами системы. Поэтому анализ спектра отражения позволяет судить о поглощении в исследуемой системе.

Прямое экспериментальное определение поглощения, обусловленного адсорбцией озона в поверхностном слое, затруднено. Это связано с сильным перекрытием в области $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ полос поглощения озона и связей типа Me-O и Me=O [12,13], где Me используется для обозначения атомов металла. Для выявления изменений спектра, определяемых поглощением озона при разных временах экспозиции в озоне, сравнивались формы и интенсивности полос отражательной способности в области спектра $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ после коррекции базовой линии, что позволяло более точно отслеживать изменение отражательной способности образца. При таком сравнении предполагалось, что увеличение поглощения связано, главным образом, с адсорбцией озона в поверхностном слое. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что после 6 дней выдержки об-

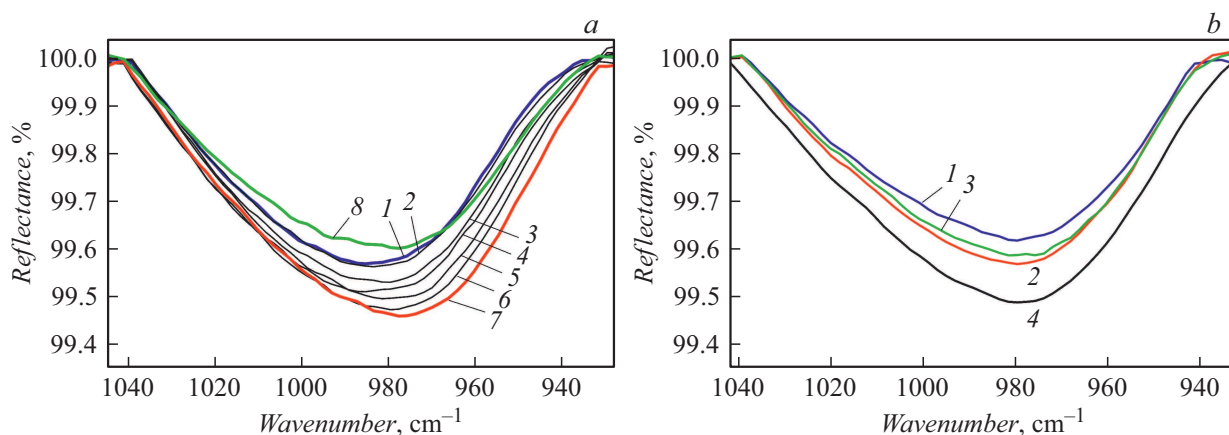


Рис. 2. ИК спектры в области максимального поглощения озона для разного времени озонирования. *a* — супергидрофильный образец: 1 — исходный, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 30, 5 — 100, 6 — 150, 7 — 250, 8 — 250 min с последующей выдержкой 6 дней после воздействия. *b* — супергидрофобный образец: 1 — исходный, 2 — 250, 3 — 250 min с последующей выдержкой 6 дней после воздействия, 4 — 500 min.

разца после обработки озоном, которых заведомо достаточно для полного разложения адсорбированного озона, площадь пика падала до величины исходной площади, полученной для образца перед началом эксперимента (рис. 2, *a*). Небольшое отличие площадей и формы пика находится в пределах точности определения. Кроме того, известно, что воздействие озона на оксид алюминия не приводит к изменению поглощения в исследуемой области спектра за счет появления новых типов связей или разрыва старых [13].

В результате для гидрофильного образца получена монотонная зависимость: уменьшение отражательной способности (рост поглощения) с увеличением времени обработки озоном (рис. 2, *a*). Эти данные надежно свидетельствуют о том, что в случае гидрофильного образца имеет место адсорбция озона.

Аналогичные эксперименты, выполненные с супергидрофобным образцом, показали, что имеет место более сложное поведение. На начальном этапе, когда время обработки озоном не превышает ~ 250 min, адсорбция озона практически не наблюдается (рис. 2, *b*). Согласно результатам обработки экспериментальных спектров, выполненной по аналогичной процедуре, при малых временах надежно зафиксировать эффект накопления озона в поверхностном слое не удалось. С учетом ошибки измерения, оцениваемой в 5%, интегральная площадь пика остается постоянной.

Однако при временах обработки порядка 450–500 min наблюдается увеличение поглощения вблизи 1000 cm^{-1} (рис. 2, *b*). Это дает основание заключить, что при малых временах контакта с озоном, его адсорбция на супергидрофобную поверхность мала и лишь при временах, больших ~ 250 min, имеет место адсорбция озона, которую удается надежно детектировать. Ввиду того, что изменение спектра мало, сложно говорить о точных количественных оценках увеличения поглощения в этой области спектра. Однако можно утверждать, что при

временах порядка 500 min происходит надежно детектируемое увеличение поглощения. Отметим, что при таких временах обработки наблюдается необратимое ухудшение супергидрофобности — уменьшение угла смачивания и увеличение угла скатывания.

Ухудшение супергидрофобных свойств должно сопровождаться деградацией гидрофобного слоя на поверхности материала. Это проявляется на ИК спектрах в областях $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ и $1150\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, отвечающих полосам поглощения гидрофобизатора [12–14].

На рис. 3 приведены ИК спектры гидрофобного образца в области характеристических колебаний C–H (рис. 3, *a*) и C–F-групп (рис. 3, *b*) до и после воздействия озона. Необходимо отметить следующее. На рис. 3, *a* обращает на себя внимание уменьшение поглощения полос 2880 и 2930 cm^{-1} . Эта область спектра отвечает валентным колебаниям C–H в группах CH_2 , входящих в состав молекулы гидрофобизатора, а именно к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям [12]. На рис. 3, *a* приведены спектры в исходном состоянии и после обработки озоном в течение 250 и 500 min. После обработки озоном в течение 500 min поглощение в указанном диапазоне уменьшается почти до нуля.

Кроме того, наблюдается уменьшение поглощения в диапазоне $1150\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, *b*). В этой области спектра находятся характеристические частоты колебаний, отвечающие связям C–F в функциональных группах CF_2 и CF_3 в молекуле гидрофобизатора (область „отпечатков пальцев“) [3,12,14]. Необходимо отметить, что зависимость поглощения от времени обработки озоном в этом диапазоне напоминает временную зависимость адсорбции озона для супергидрофобного образца. При малых временах (порядка 250 min и менее) изменение (уменьшение) поглощения незначительно (рис. 3, *b*). С другой стороны, после длительной обработки озоном

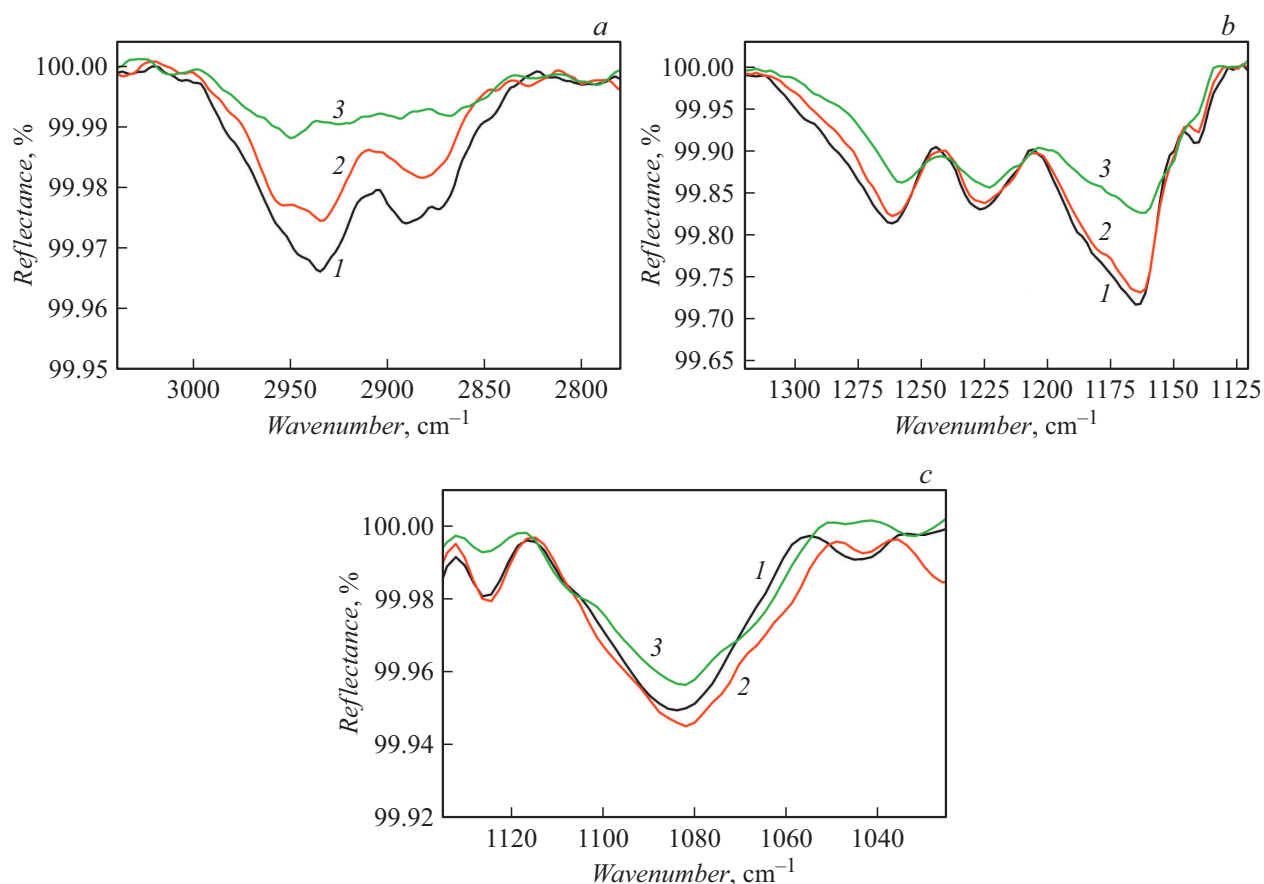


Рис. 3. ИК спектры супергидрофобного образца до (1) и после (2 — 250, 3 — 500 min) обработки озоном. Приведены спектры для разных диапазонов волновых чисел, отвечающих характеристическим частотам колебаний: *a* — связи C–H, *b* — связи C–F, *c* — связи Si–O–Si.

(500 min) наблюдается значительное уменьшение поглощения.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что при малом времени озонирования (~ 250 min и менее) эффект деградации гидрофобного покрытия незначителен, а при длительном (~ 500 min) воздействии озона происходит необратимое уменьшение поглощения в области спектра, отвечающее водород-углеродным и фтор-углеродным связям. При этом остается открытым вопрос о механизме, ответственном за такое уменьшение.

Для выяснения этого вопроса были проанализированы ИК спектры супергидрофобного образца после различных времен обработки озоном в области 1100–1050 cm^{-1} . Согласно литературным данным [12,15,16], эта область волновых чисел отвечает связям типа Si–O–Si. Известно, что присоединение молекулы гидрофобизатора к подложке происходит за счет образования связей типа Me–O–Si, при этом одновременно идет образование связей между самими молекулами гидрофобизатора (так называемая „сшивка“) за счет образования связей типа Si–O–Si [17].

На рис. 3, *c* приведены ИК спектры супергидрофобного образца в исходном состоянии и после обработки

озоном в течение 250 и 500 min. Из приведенных зависимостей видно, что поглощение меняется незначительно. Это означает, что в результате воздействия озона на поверхность образца не происходит разрыва связей между молекулами гидрофобного агента друг с другом (связи типа Si–O–Si). Иными словами, образованная за счет атомов кремния двумерная система связей не разрушается или разрушается незначительно. При этом деградация гидрофобных свойств под действием озона связана с отрывом гидрофобного хвоста молекулы гидрофобизатора. В таком процессе поглощение всеми рассмотренными выше характеристическими колебаниями будет падать, с полным согласии с нашими наблюдениями.

Таким образом, на основании данных отражательной ИК спектроскопии можно сделать вывод, что деградация защитных свойств покрытия (потеря супергидрофобности) связана с десорбцией гидрофобной части молекулы при разрыве связи Si–C в молекуле гидрофобного агента под действием озона. При малых временах озонирования, когда число десорбирующихся с поверхности гидрофобных фрагментов невелико, имеет место процесс частичного самозалечивания, проявляющийся в спонтанной диффузии молекул гидрофобизатора из пор покрытия на участки с удаленными гидрофобными фраг-

ментами [18]. Такая диффузия инициируется градиентом поверхностного натяжения материала между участками, покрытыми молекулами гидрофобного агента, и участками, с которых под воздействием озона гидрофобный фрагмент был удален. Постоянство поглощения в области спектра вблизи 1000 cm^{-1} при небольших временах озонирования указывает на незначительную адсорбцию озона на текстурированную поверхность. Однако скорость процесса самозалечивания определяется диффузией гидрофобного агента по поверхности, поэтому идет относительно медленно. При длительном воздействии озона деградация материала, вызванная постоянным окисляющим действием озона, будет расти, приводя к росту поглощения ИК излучения адсорбированными молекулами озона.

Такой механизм открывает потенциальную возможность для увеличения периода времени, в течение которого покрытие обладает способностью к самовосстановлению супергидрофобных свойств. Можно полагать, что при увеличении содержания гидрофобизатора в поверхностном слое способность к самовосстановлению должна увеличиваться.

Заключение

С помощью отражательной ИК спектроскопии проведено исследование механизмов деградации супергидрофобного покрытия на поверхности алюминиевого сплава под воздействием озона. Установлено, что при временах озонирования, не превышающих 250 min, эффект деградации незначителен. При временах озонирования порядка 500 min наблюдается необратимое ухудшение супергидрофобных свойств, проявляющееся в разрыве внутримолекулярной связи и десорбции гидрофобной части молекулы гидрофобизатора, а также в адсорбции озона на супергидрофобной поверхности. При этом двумерная система связей между самими молекулами гидрофобизатора разрушается незначительно.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: проект № 19-29-13011.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. Успехи химии, **77** (7), 619 (2008). DOI: 10.1070/RC2008v077n07ABEH003775
- [2] Jan Genzer, Kirill Efimenko. Biofouling, **22** (5), 339 (2006). DOI: 10.1080/08927010600980223
- [3] J.-D. Brassard, D.K. Sarkar, Jean Perron. Appl. Sci., **2** (2), 453 (2012). DOI: 10.3390/app2020453
- [4] J.T. Simpson, S.R. Hunter, T. Aytug. Rep. Prog. Phys., **78**, 086501 (2015). DOI: 10.1088/0034-4885/78/8/086501
- [5] Н.Е. Сатаева, К.А. Емельяненко, А.Г. Домантовский, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович. Российские нанотехнологии, **15** (2), 158 (2020).
- [6] N.E. Sataeva, L.B. Boinovich, K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, A.M. Emelyanenko. Surf. Coat. Technol., **397**, 125993 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125993
- [7] L.B. Boinovich, K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, A.M. Emelyanenko. Langmuir, **34** (24), 7059 (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01317
- [8] F. Guittard, T. Darmanin. *Bioinspired Superhydrophobic Surfaces: Advances and Applications with Metallic and Inorganic Materials* (Jenny Stanford Publishing, 2017), p. 198.
- [9] В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. *Физическая химия озона* (Изд-во МГУ, М., 1998)
- [10] K.M. Bulanin, J.C. Lavalley, A.A. Tsyganenko. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **101** (2–3), 153 (1995). DOI: 10.1016/0927-7757(95)03130-6
- [11] К.М. Буланин, Т.Д. Коломийцова, В.В. Берцев, Д.Н. Щепкин. Опт. и спектр., **114** (2), 238 (2013).
- [12] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Wiley, 8th edition, 2014), p. 464.
- [13] J.M. Roscoe, J.P.D. Abbatt. J. Phys. Chem. A, **109** (40), 9028 (2005). DOI: 10.1021/jp050766r
- [14] J. Piwowarczyk, R. Jędrzejewski, D. Moszyński, K. Kwiatkowski, A. Niemczyk, J. Baranowska. Polymers, **11** (10), 1629 (2019). DOI: 10.3390/polym11101629
- [15] F. Xue, D. Jia, Y. Li, X. Jing. J. Mater. Chem. A, **3**, 13856 (2015). DOI: 10.1039/c5ta02780b
- [16] L.-Y. Cui, S.-D. Gao, P.-P. Li, R.-C. Zeng, F. Zhang, S.-Q. Li, E.-H. Han. Corrosion Sci., **118**, 84 (2017). DOI: 10.1016/j.corsci.2017.01.025
- [17] M. Brehm, J.M. Scheiger, A. Welle, P.A. Levkin. Adv. Mater. Interfaces, **7**, 1902134 (2020). DOI: 10.1002/admi.201902134
- [18] L.B. Boinovich, E.B. Modin, A.R. Sayfutdinova, K.A. Emelyanenko, A.L. Vasiliev, A.M. Emelyanenko. ACS Nano, **11** (10), 10113 (2017). DOI: 10.1021/acsnano.7b04634