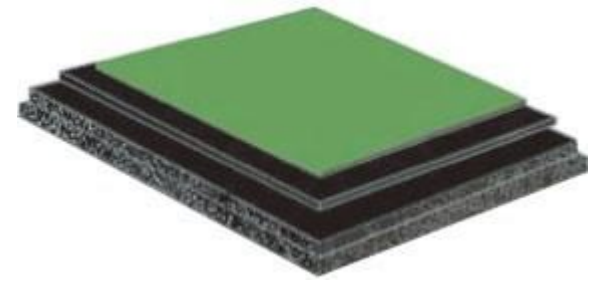
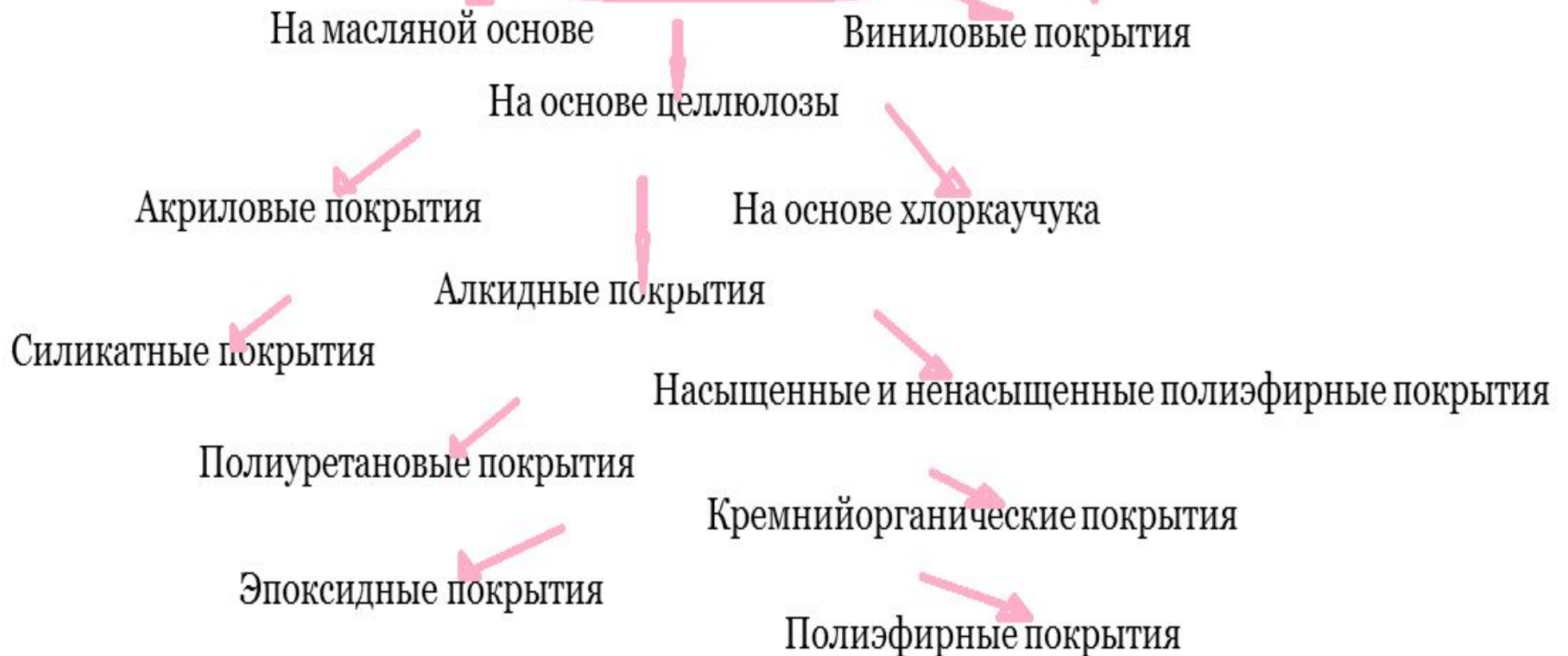


**Покрyтия:
виды, принципы создания, свойства,
применение.
Получение покрyтий золь-гель методом.
Супергидрофобные покрyтия.**

1. Краски, покрyтия и растворители /Д.Стойе, В. Фрейтаг (ред.) пер. с англ. 2-го изд. Под. ред. Э.Ф. Ицко. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 528 стр.
2. Handbook of Sol-Gel Science and Tehnology. Processing Characterization, and Application/ edited by Sumio Sakka, Kluwer Academic Publishers. New York. 2005.
3. Brin Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing ACADEMIC PRESS, INC., Am Imprint of Elsevier, 1990. - 908 p.

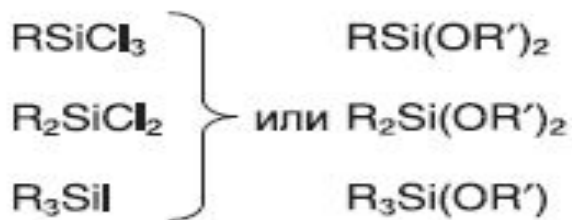


Типы покрытий



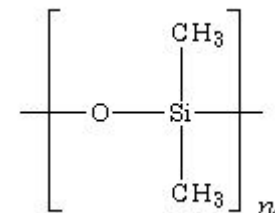
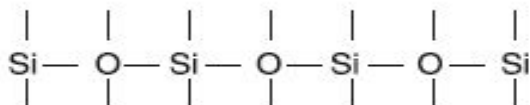
Кремнийорганические покрытия

Кремнийорганические или полиорганосилоксановые смолы – ВМС, образ-ся в результате превращения различных мономерных соединений Si, содержащих орг. радикалы и функц. группы способные замещаться на OH-



Имеют низкую поверхностную энергию,
высокую термостойкость,
низкую температуру стеклования,
прозрачны для УФ- излучения

R= CH₃, C₂H₅, CH₂=CH, C₆H₅



Название соединения	Химическая формула	Плотность	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C
Метилтрихлорсилан	CH ₃ SiCl ₃	1,27	65,7	-77,8
Диметилдихлорсилан	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,06	70,1	-76,1
Этилтрихлорсилан	C ₂ H ₅ SiCl ₃	1,24	98,8	-105,6
Диэтилдихлорсилан	(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	1,05	129,0	-96,5
Винилтрихлорсилан	CH ₂ =CHSiCl ₃	1,26	92,0	-
Фенилтрихлорсилан	C ₆ H ₅ SiCl ₃	1,32	201,0	-
Дифенилдихлорсилан	(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	1,22	304,4	-

Силикатные покрытия

На основе растворимого
стекла (K, Na, Li – жидкое стекло)

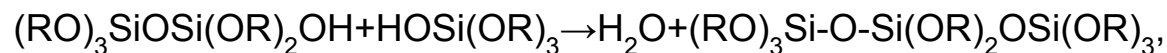
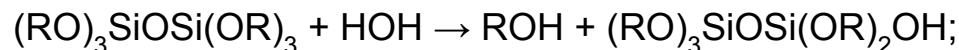
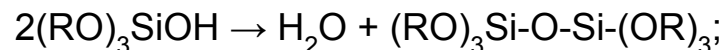
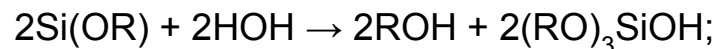
Покрyтия для наружных
и вн. работ, архитектурных
сооружений, фасадов и др.

На основе алкилсиликатов
(эфирь кремниевой кислоты)

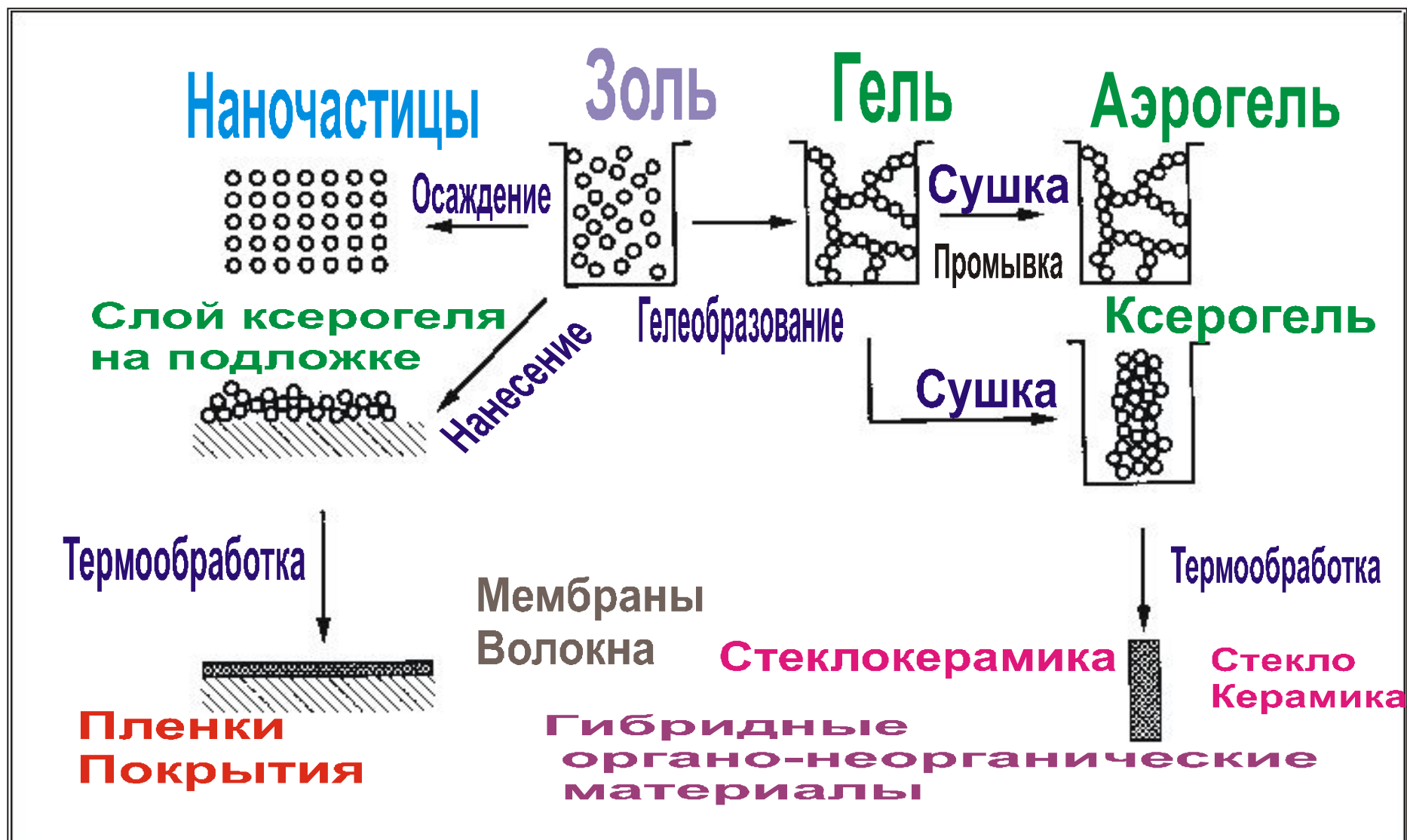
Антикоррозионные, термостойкие
и др. покpытия

При гидролизе алкоксисоединений кремния расщепляются связи Si – OR с образованием силанолов Si – OH, которые очень неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых связей Si-O-Si, являющихся основным структурным элементом полисилоксанов, обеспечивающих пленкообразующие свойства.

К.А. Андрианов установил, что гидролиз и поликонденсация протекают по следующей схеме:



где R – органический радикал, для ТЭОС R – C₂H₅.



Термином «золь-гель процесс» обычно обозначают технологию получения технически ценных неорганических и органо-неорганических материалов на основе превращения гомогенных растворов в золь и далее в гель.

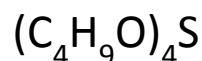
Эфиры ортокремниевой кислоты. Тетраэтоксисилан.

Эфиры ортокремниевой кислоты и их производные (-алкокси (арокси) силаны $\text{Si}(\text{OR})_4$ и алкил (арил), алкокси (арокси) силаны $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_4$ — обширный класс кремнийорганических соединений.

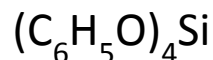
Эти соединения широко применяются как самостоятельно, так и в качестве исходных веществ для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров.

Примеры

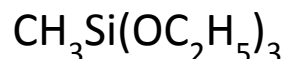
Тетрабутоксисилан



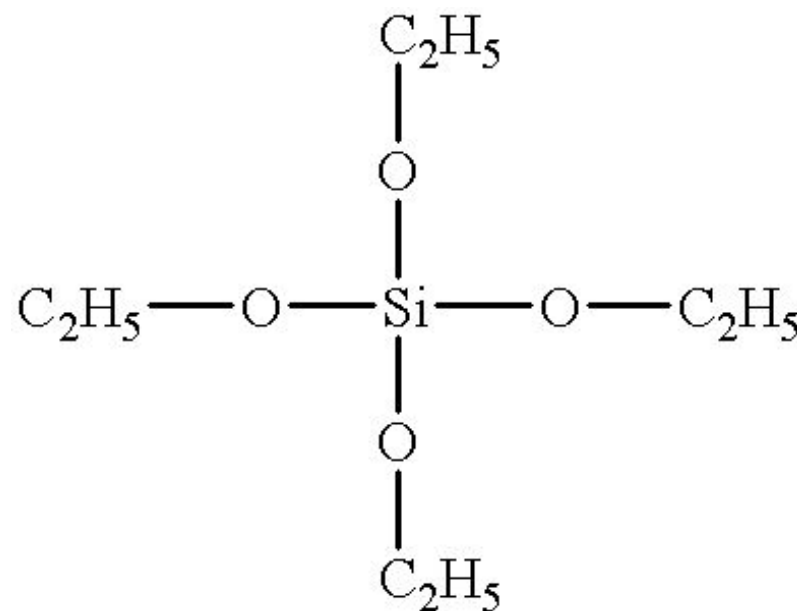
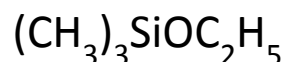
Тетрафеноксисилан



Метилтриэтоксисилан



Триметилэтоксисилан

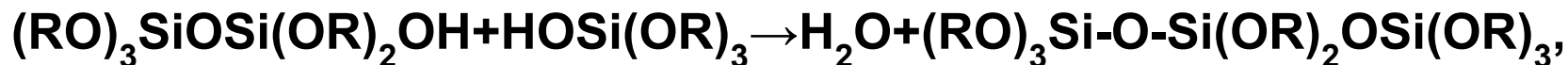


Тетраэтоксисилан

При гидролизе алкоксисоединений кремния расщепляются связи Si – OR

с образованием силанолов Si – OH, которые очень неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых связей Si-O-Si, являющихся основным структурным элементом полисилоксанов, обеспечивающих пленкообразующие свойства.

К.А. Андрианов установил, что гидролиз и поликонденсация протекают по следующей схеме:



где R – органический радикал, для ТЭОС R – C₂H₅.

Нанесение покрытий

1. Предварительная обработка поверхности подложки:

- Удаление посторонних веществ (механическая и химическая очистка).
- Создание адгезионной поверхности.

2. Нанесение (распыление, окунание, налив, кистью и др.).

3. Сушка (испарение воды, орг. растворителей, реакция между компонентами для образования макромолекул).

Свойства и тестирование покрытий

Механические свойства

1. Оценка адгезионной прочности – метод решетчатого надреза.
2. Твердость (испытание с помощью маятникового прибора)
3. Эластичность (деформация падающим грузом)
4. Прочность на истирание (износ) (метод падающего песка)

Химические свойства

1. Устойчивость к воздействию паров воды водостойкость (конденсационная камера Кливленда)
2. Коррозионная стойкость (воздействие солевого тумана)

Испытание на разрушение под влиянием атмосферных воздействий

Формирование супергидрофобных покрытий золь-гель методом

Эффект лотоса



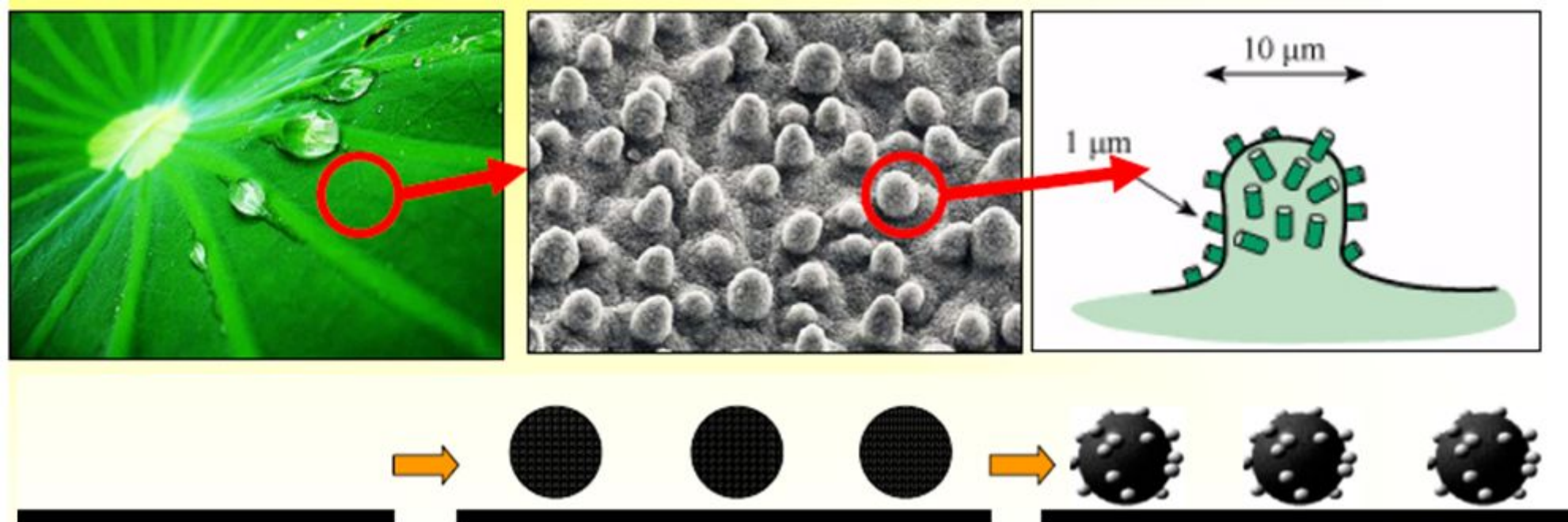
Neinhuis C, Barthlott W: Characterization and distribution of waterrepellent, self-cleaning plant surfaces. Annals of Botany 1997, 79:667-677.

Вода, попадающая на поверхность листьев, собирается в сферические капли. При стекании с листа вода захватывает с собой частицы пыли, тем самым очищая поверхность растения.



Естественные гидрофобные поверхности

Поверхность многих растений и мех животных обладают водоотталкивающими свойствами.



Уникальные функциональные свойства СГП:

- *водонепроницаемость**
- *стойкость к коррозии**
- *устойчивость к биообрастанию, к неорганическим и органическим загрязнениям**

Применение супергидрофобных материалов

- Защита *стекла и фасадов* опор ЛЭП от коррозии и растрескивания
- Супергидрофобизирующая обработка зданий из стекла и бетона позволяет существенно снизить остроту проблемы *очистки стекол и фасадов* от загрязнений
- Супергидрофобизирующая обработка различных *тканей и одежды*
- Использование противообледенительных покрытий в *авиации*

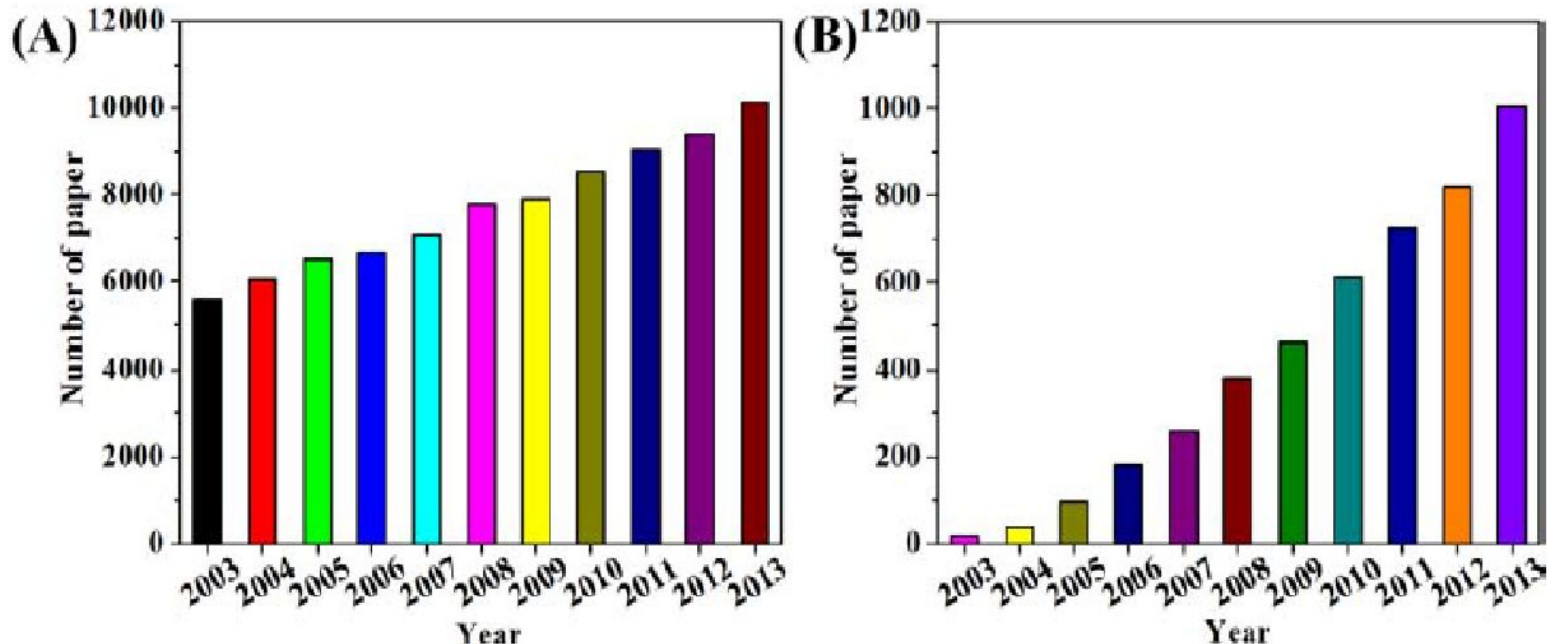
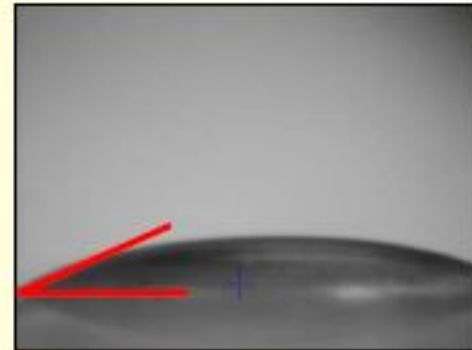


Figure 1: Number of papers published in the last ten years under the topic of (A) hydrophobic/or hydrophobicity and (B) superhydrophobic/or superhydrophobicity (Source: ISI Web of Science).

What's “Superhydrophobic” Surface ?

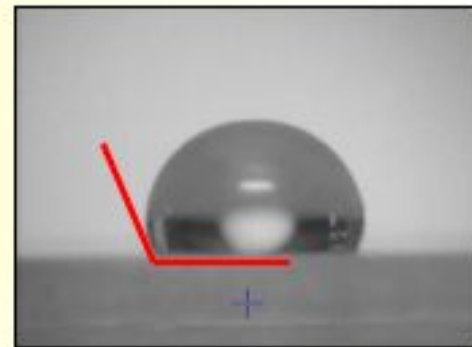
Hydrophilic Surface:

Water Contact Angle $< 90^\circ$



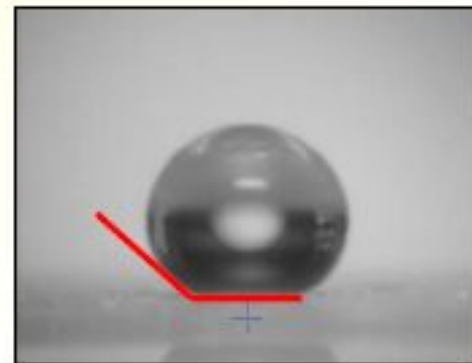
Hydrophobic Surface:

Water Contact Angle $> 90^\circ$ (Contact angle of wax coated paper is $\sim 115^\circ$)

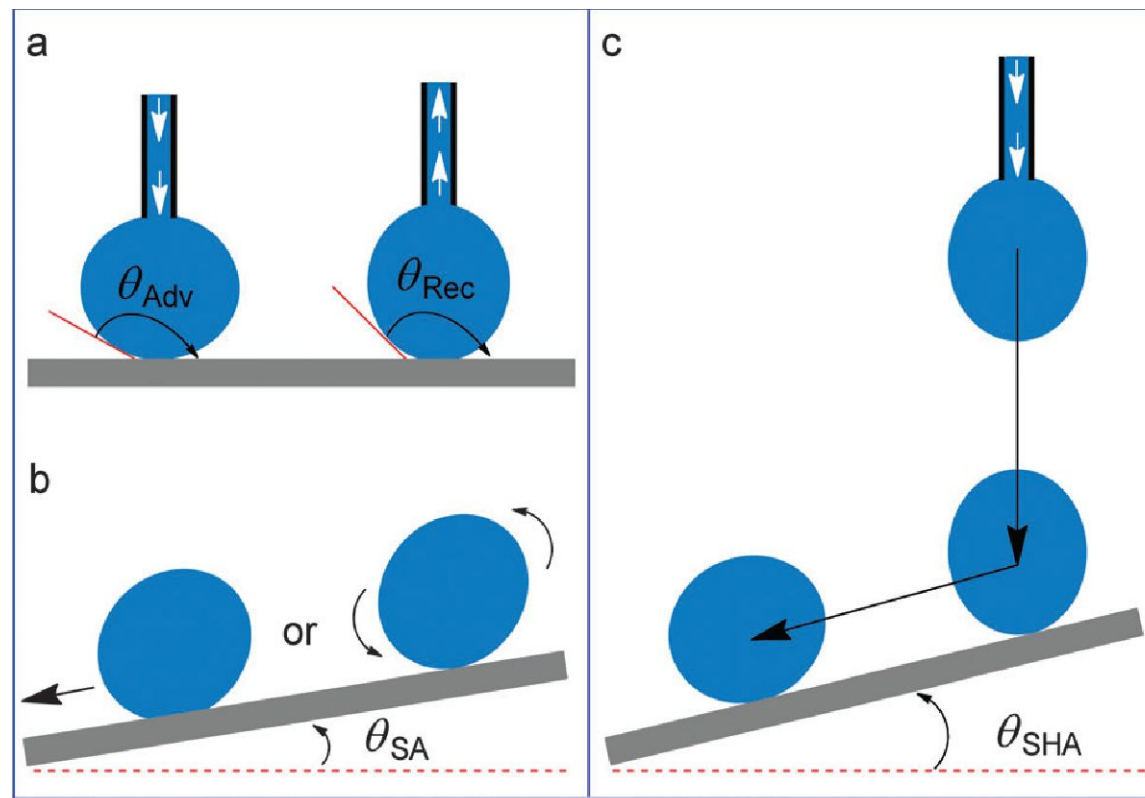
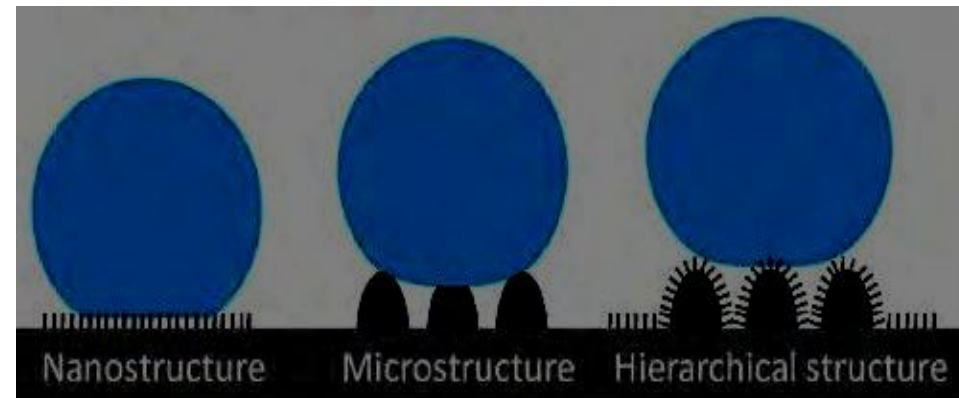
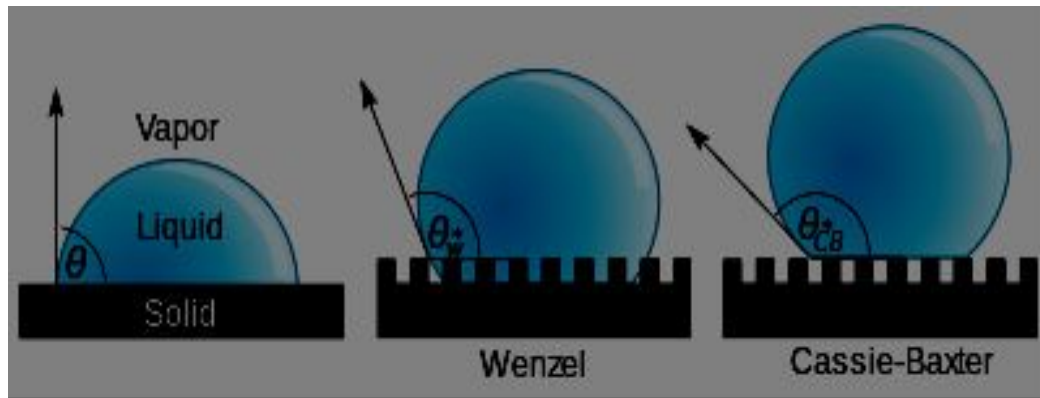


Superhydrophobic Surface:

Water Contact Angle $> 150^\circ$
(On a flat surface, no chemical has a water contact angle is greater than 125°)



Существование метастабильного состояния Касси и устойчивого состояния Венцеля.



Методы позволяющие получать гидрофобные механически и химически устойчивые поверхности

- Плазменное электролитическое оксидирование (г/ф покрытия на Mg сплавах)
- Фотолитографии
- Мягкой литографии
- Электронного и ионного травления
- Золь-гель синтез
- Осаждения из паровой фазы
- Полимеризация под давлением

Супергидрофобные покрытия

Высокие значения краевого угла более 150°C ,

малые углы соскальзывания капель

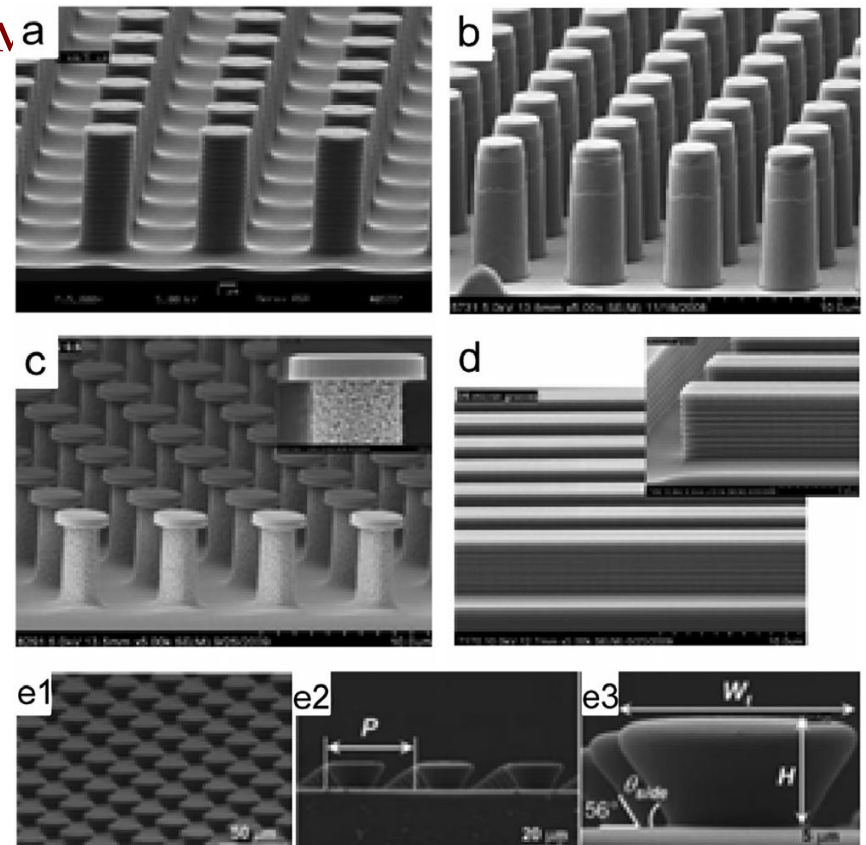
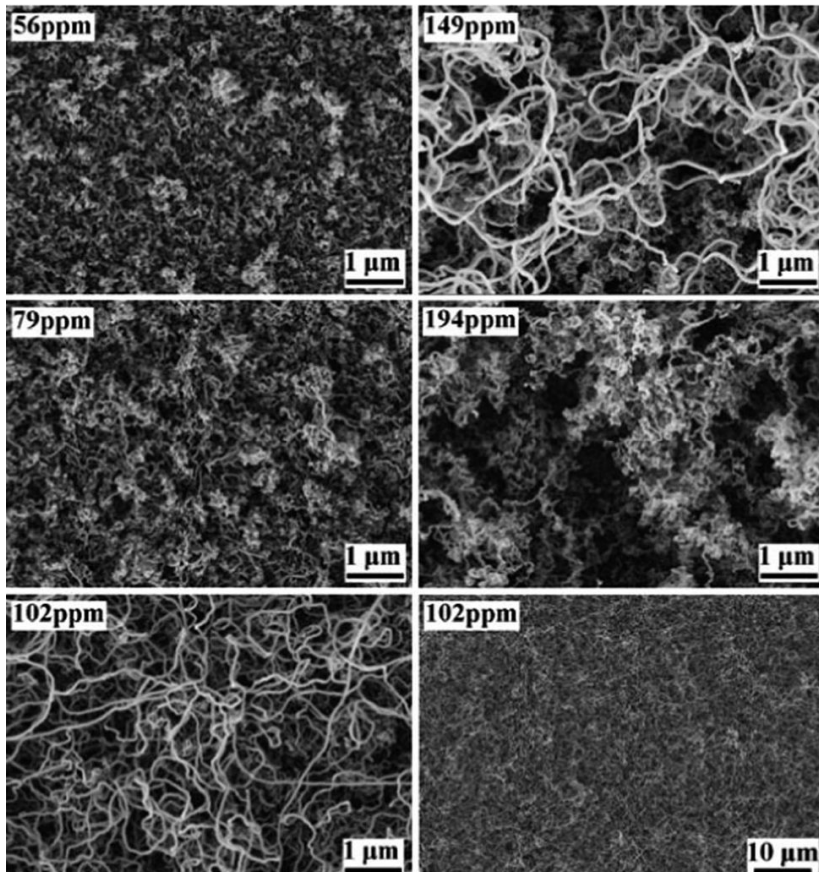
Определенная топология
поверхности

Литографические методы
(электронное, ионное

травление),

тем

Неупорядоченный рельеф
(золь-гель синтез)



Нанесение покрытий полученных золь-гель методом

1. Предварительная обработка поверхности подложки:
 - Удаление посторонних веществ (механическая и химическая очистка).
 - Создание адгезионной поверхности.
2. Нанесение (распыление, окунаение, налив, кистью и др.).
3. Сушка (испарение воды, орг. растворителей, реакция между компонентами для образования макромолекул).

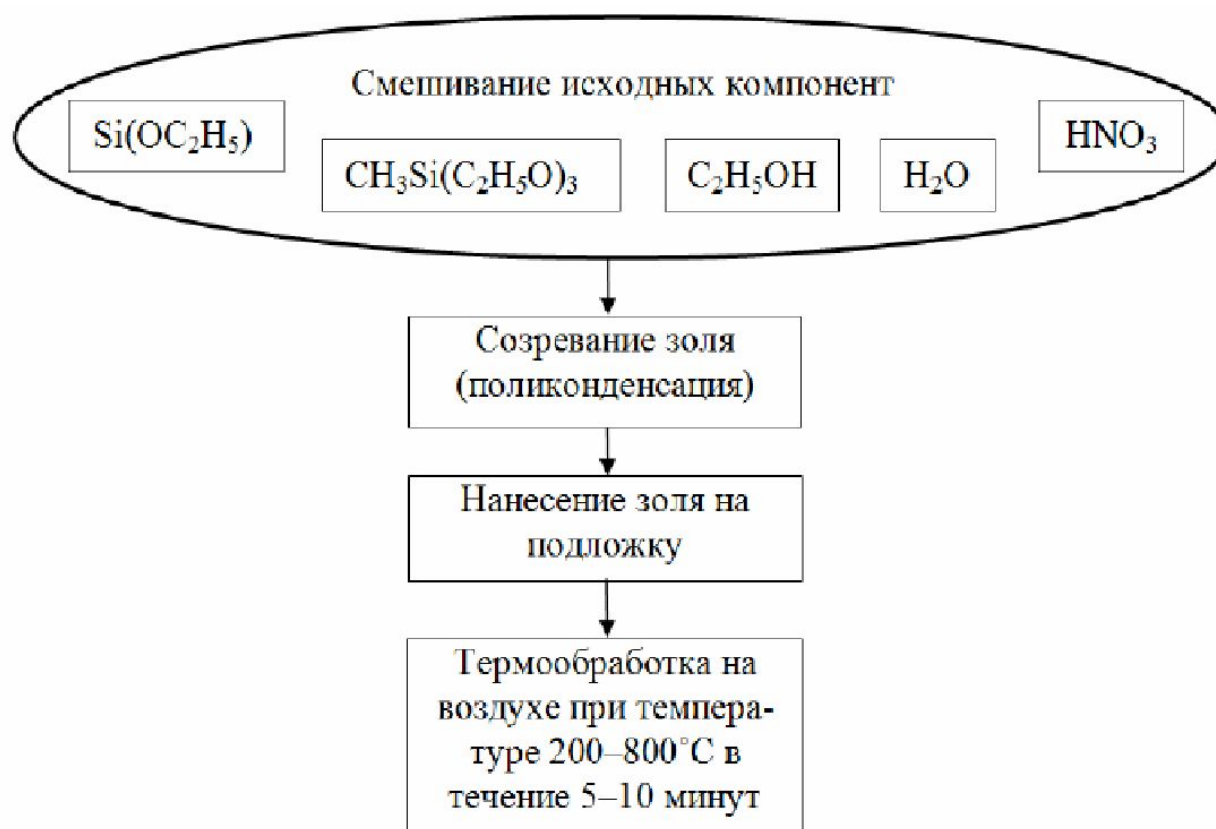
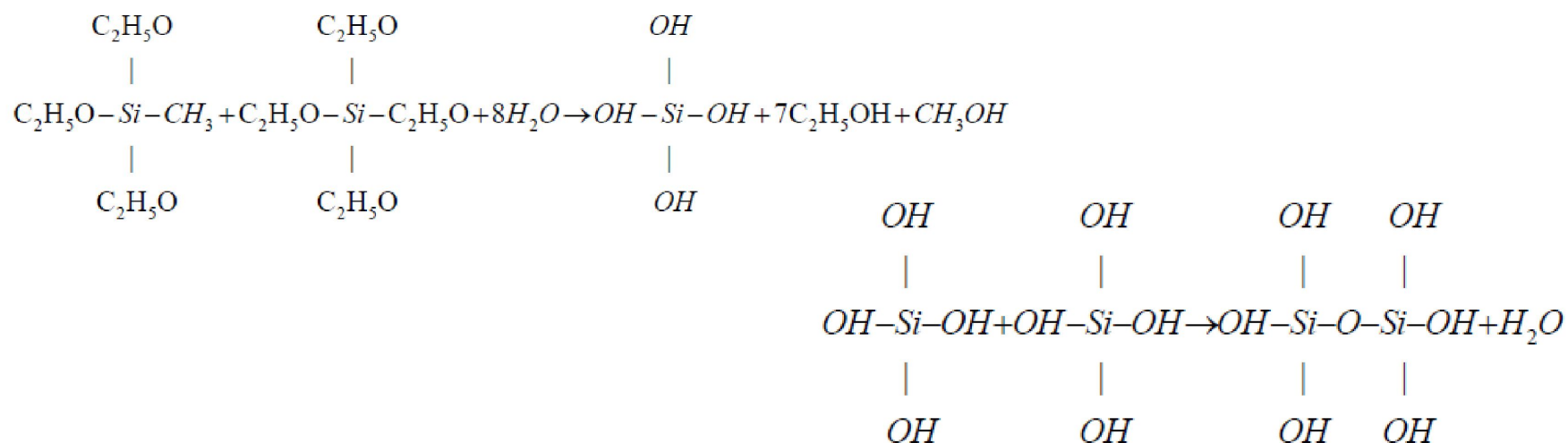
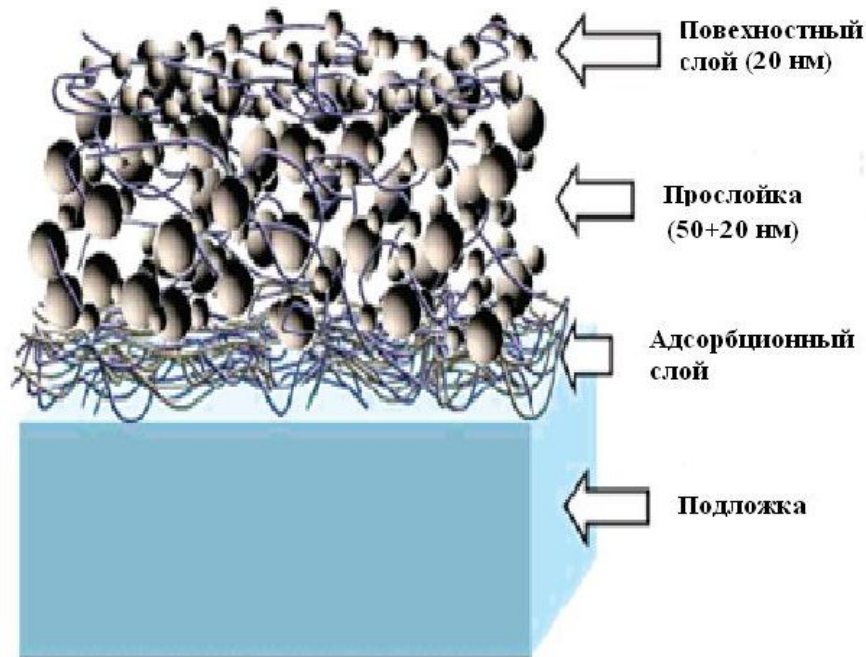
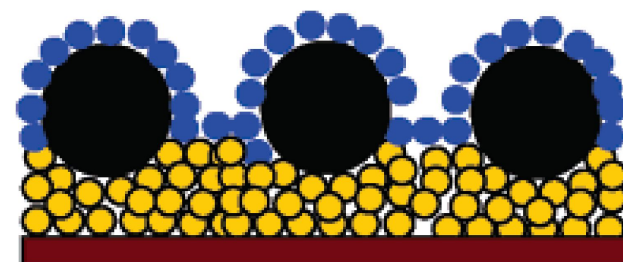
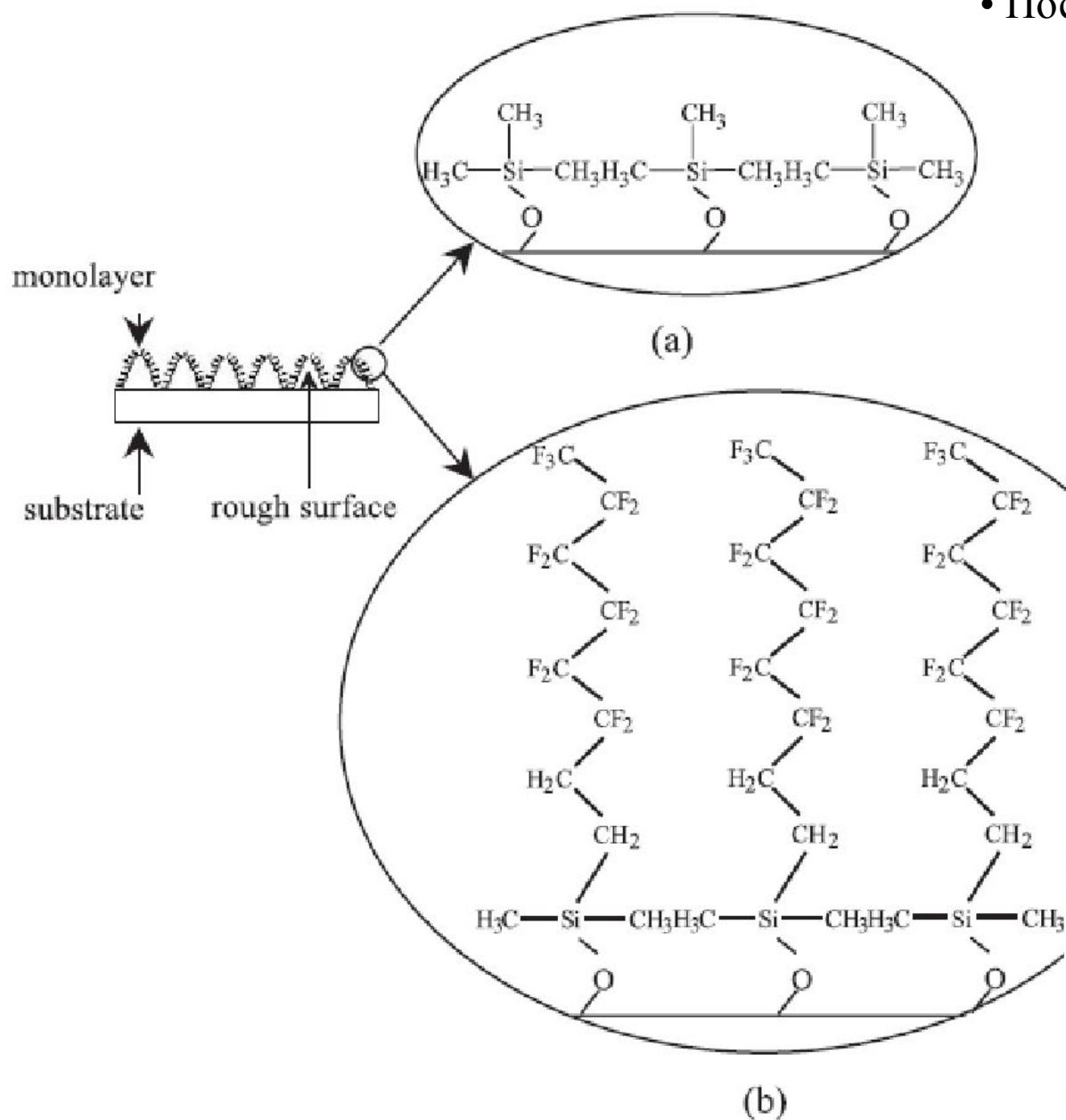


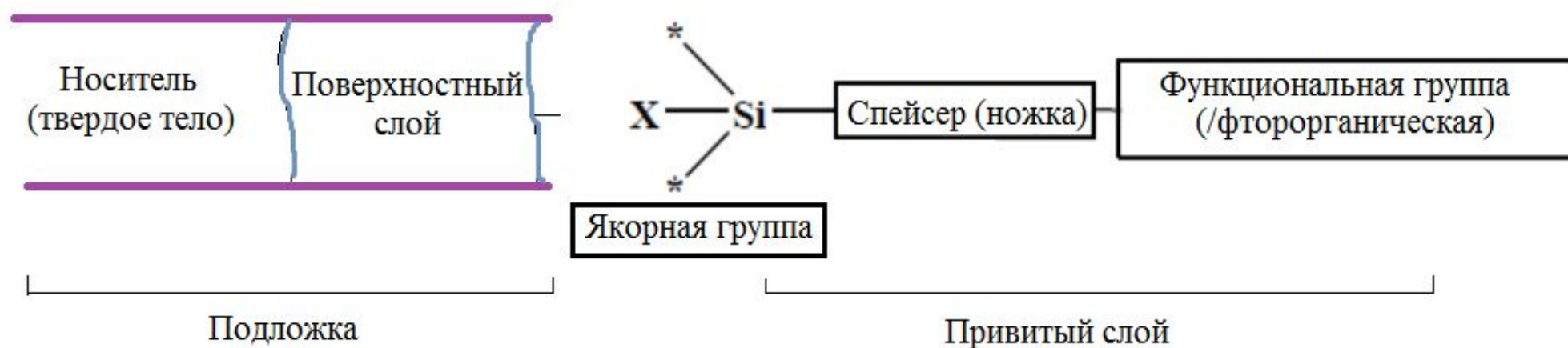
Рисунок 1 – Блок-схема синтеза защитных золь-гель покрытий

Методы создания супергидрофобной поверхности

- Привитые поверхностные соединения
- Коллоидные ансамбли
- Послойное наращивание



Химическое модифицирование поверхности



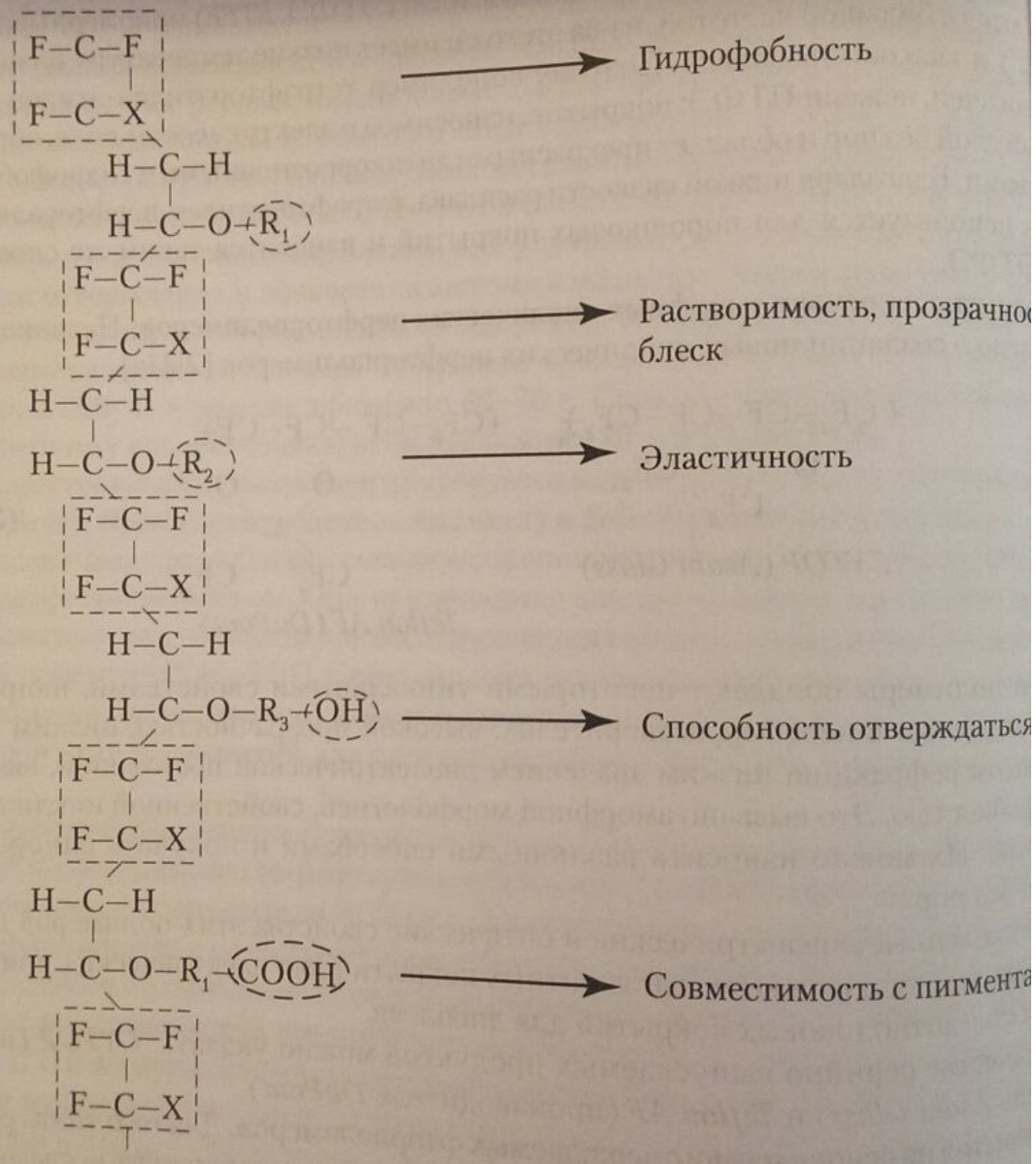
Носитель – конформационно-жесткое, ненабухающее твердое тело;

Поверхностный слой – функциональные группы или адсорбционные центры на поверхности носителя;

Якорная группа – ответственна за фиксацию (адгезию, специфическую сорбцию) привитого соединения

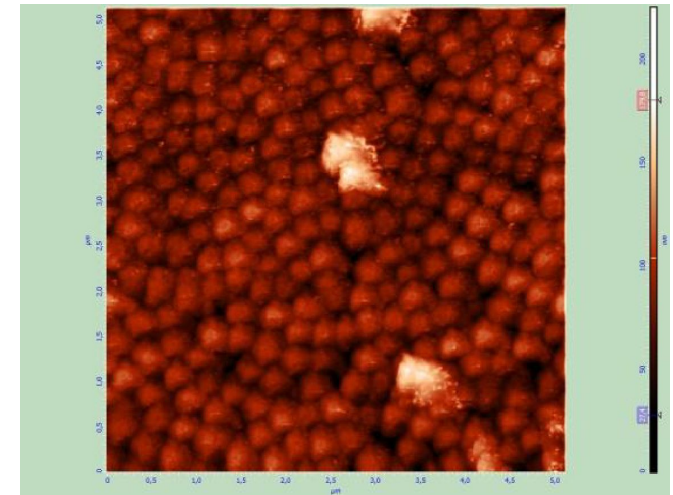
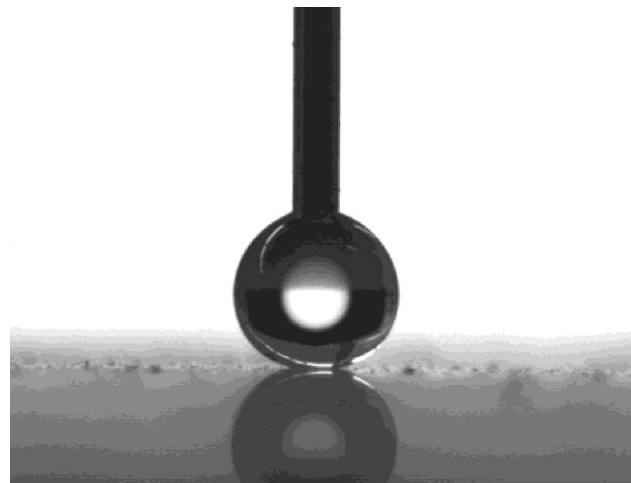
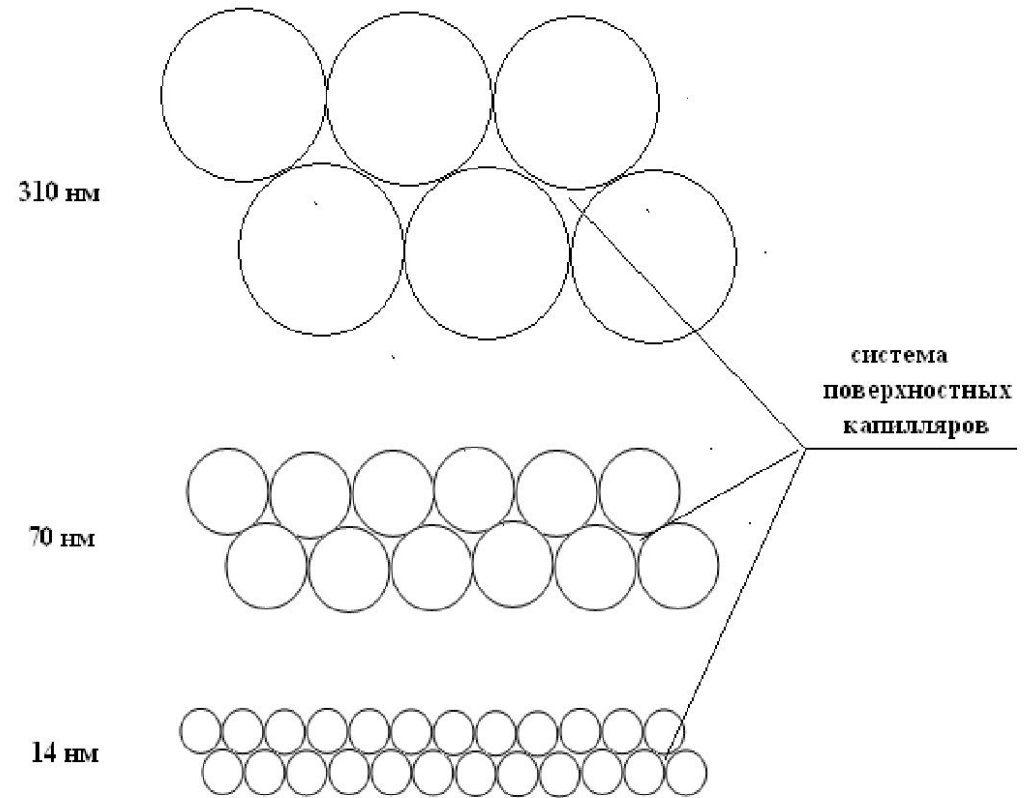
Ножка - группа, отделяющая привитое соединение от поверхности;

Функциональная группа – группа (или группы), в которой сосредоточены свойства привитого соединения.



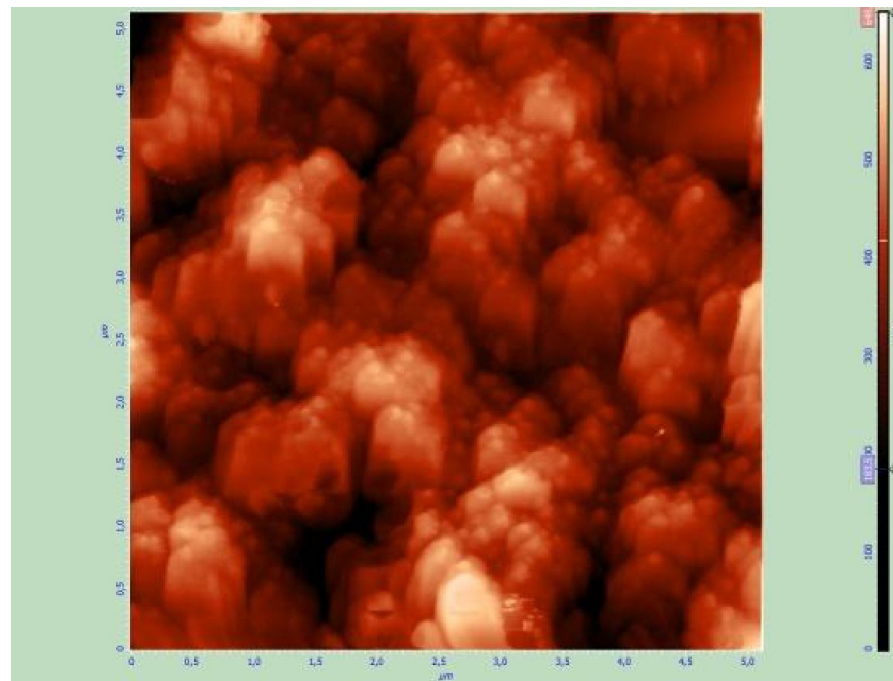
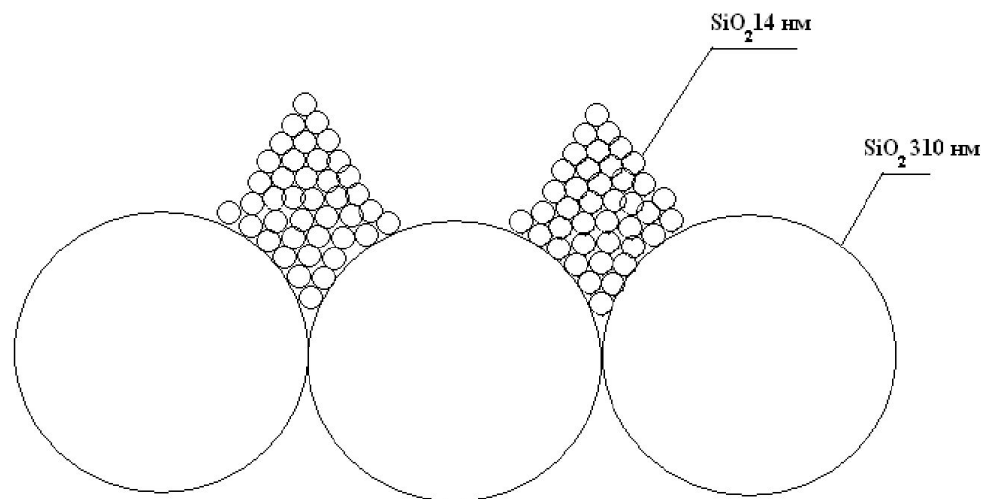
Создание супергидрофобных покрытий при использовании нанокomпозиционных смесей

- Формирование нанорельефа происходит за счет адсорбции наночастиц SiO_2 ;
- Система гидрофобных поверхностных капилляров в сочетании с нанорельефом обеспечивает супергидрофобные свойства покрытия;
- Гидрофобность покрытия увеличивается по мере уменьшения размеров наночастиц.

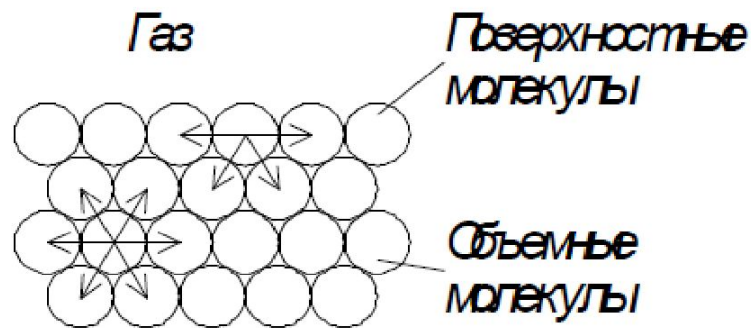


Использование бимодального распределения частиц для формирования супергидрофобного нанослоя

- Первый сорбционный слой наночастиц служит матрицей для формирования упорядоченного гидрофобного нанорельефа;
- С уменьшением размера наночастиц матрицы частота нанорельефа возрастает, что ведет к увеличению супергидрофобных свойств.



Поверхностное натяжение



$$\sigma = \frac{A}{\Delta S},$$

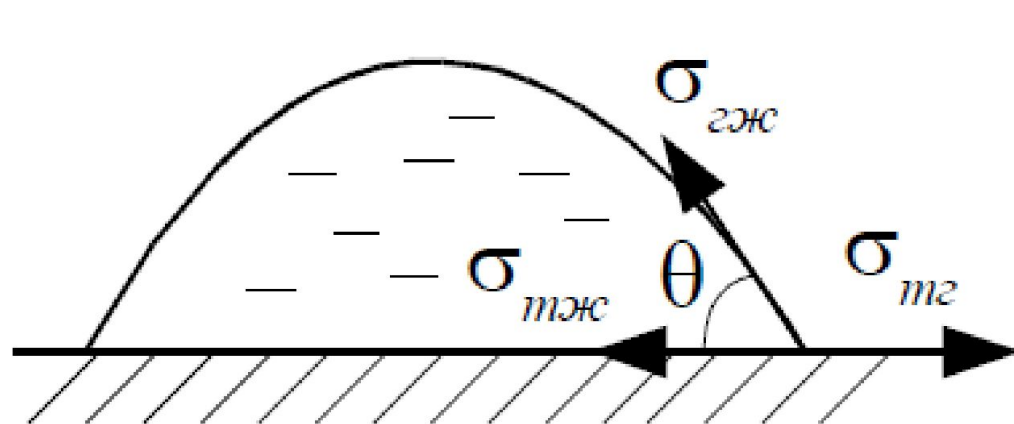
где A – работа, Дж;
 ΔS – изменение поверхности, м².

Рисунок 1 – Структура поверхности жидкости на молекулярном уровне.

Таблица 1 – Поверхностные натяжения некоторых веществ.

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
Вода	0	75,6	Бензин	20	28,9
	20	72,7		50	24,9
	50	67,9		80	21,2
	100	58,84	Анилин	20	43,9
Ртуть	20	475		50	40,2
	100	456		100	34,4
Глицерин	20	59,4	Метанол	20	22,6
	100	54,2		50	20,1

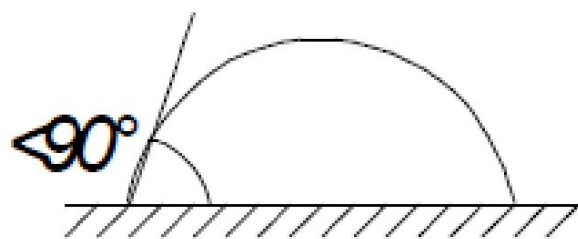
Смачивание и растекание



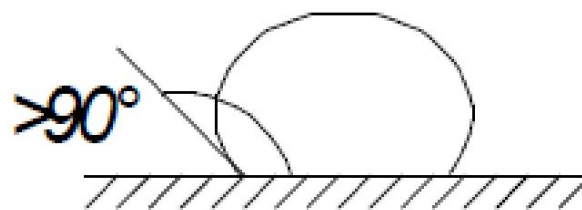
$$\sigma_{гт} = \sigma_{жт} + \sigma_{гж} \cos \theta.$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{гт} - \sigma_{жт}}{\sigma_{гж}}.$$

Смачивание твердого тела жидкостью



а)



б)

Рисунок 5 – Различные случаи смачивания твердой поверхности (а – жидкость смачивает поверхность, б – не смачивает).

Адгезия и когезия

Работу когезии W_k определяют как работу разрыва однородной гомогенной фазы с образованием двух новых поверхностей раздела этой фазы с ее собственным паром.

$$W_k = 2\sigma_{жг}$$

Работа адгезии W_a , также отнесенная к единице поверхности, определяется как работа разрыва межфазного поверхностного слоя.

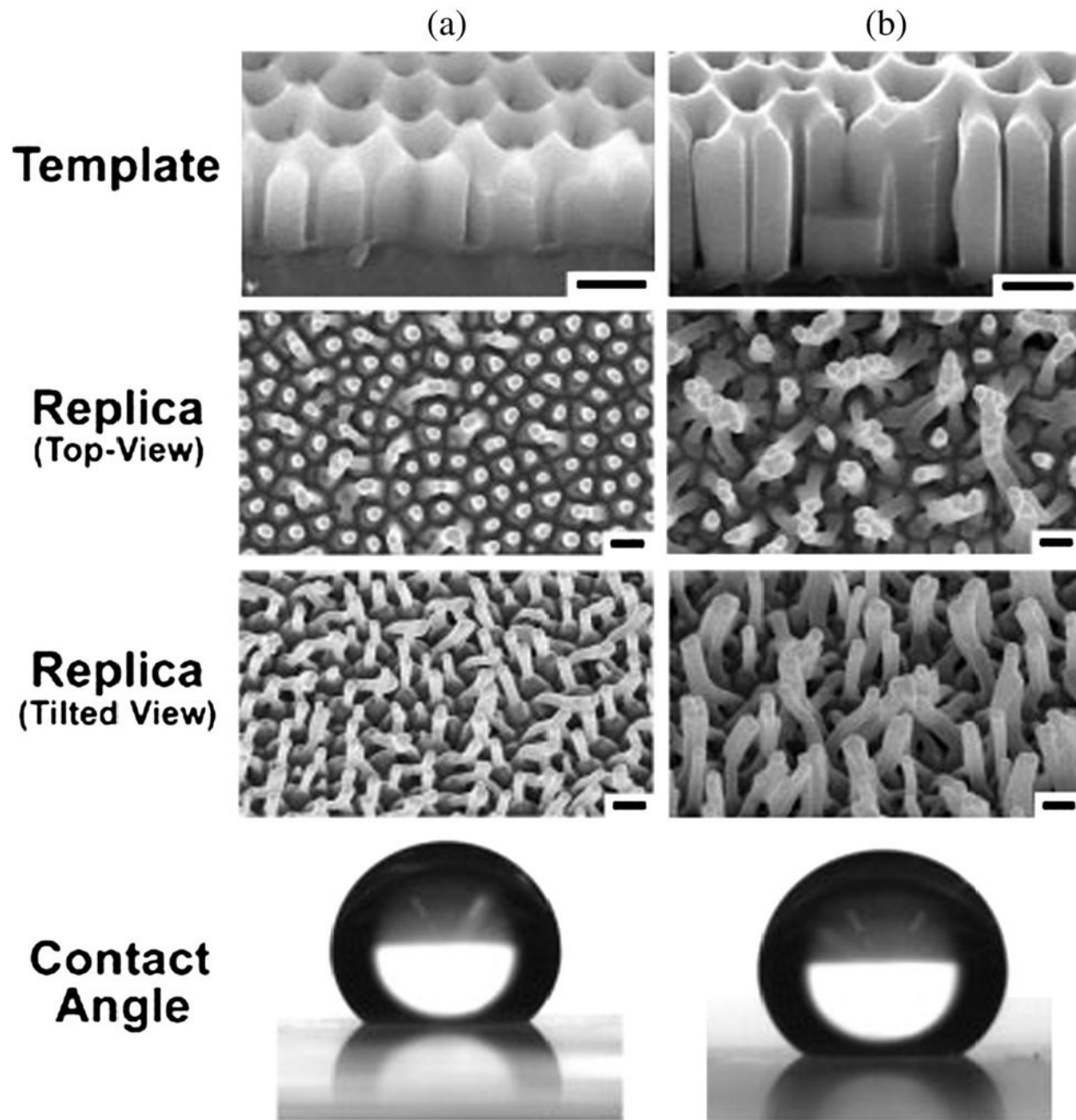
$$W_a = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тж}$$

$$W_a / W_k = 0.5 (1 + \cos \theta)$$

ИЛИ

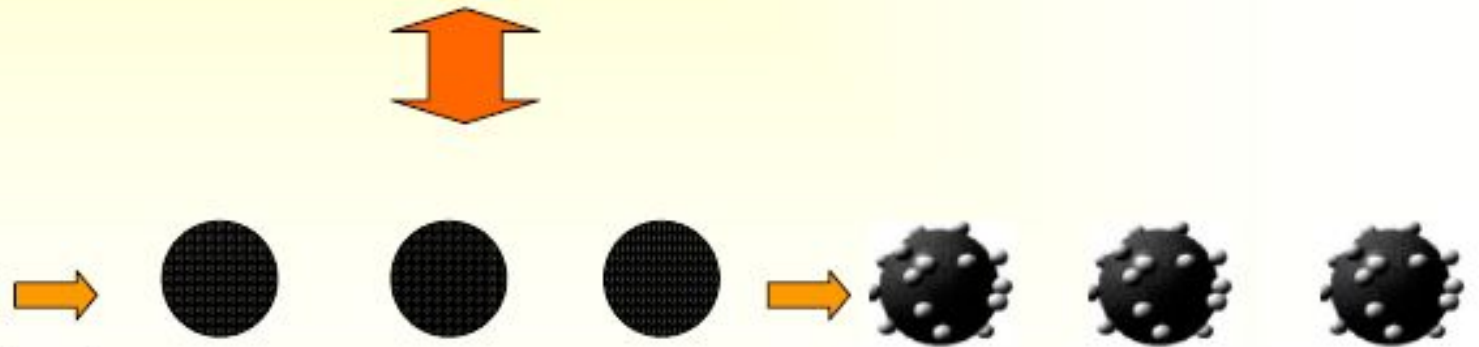
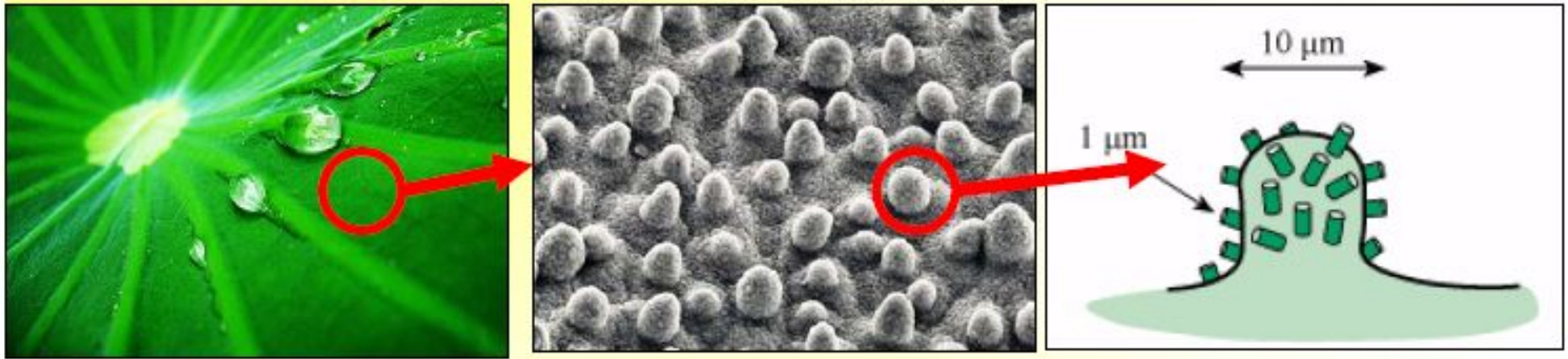
$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta)$$

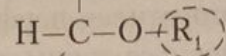
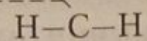
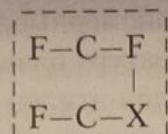
при $\theta = 0^\circ$	$\cos \theta = 1.0$	$W_a / W_k = 1.0$	(полное смачивание),
$90^\circ > \theta > 0^\circ$	$1 > \cos \theta > 0$	$0.5 < W_a / W_k < 1.0$	(смачивание),
$\theta = 90^\circ$	$\cos \theta = 0$	$W_a / W_k = 0.5$	(равновесие)
$180^\circ > \theta > 90^\circ$	$0 > \cos \theta > -1$	$0 < W_a / W_k < 0.5$	(несмачивание)



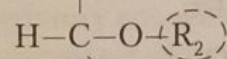
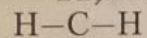
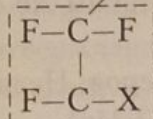
FE-SEM images of AAO templates anodized at the second anodization for 10 min (a) and 20 min (b), and their h-PDMS replicas. The bottom shows a static water contact angle on each replica surface. The scale bar is 500 nm. The h-PDMS nanopyllars stretch out from the hexagon-like arrangements of hemispherical convexes. The nanopyllar structure is confirmed by the tilted view of FE-SEM. Image reprinted from Ref. [123], with permission from Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Copyright 2008.

Bio-mimic of Lotus Leaf

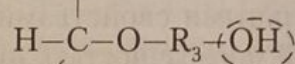
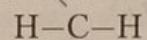
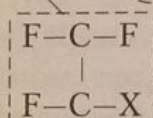




→ Гидрофобность

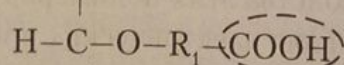
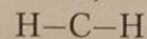
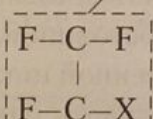


→ Растворимость, прозрачность, блеск

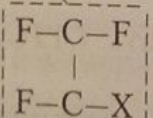


→ Эластичность

→ Способность отверждаться



→ Совместимость с пигментами



Фторорганические соединения

Связь C — F

В зависимости от числа атомов F в молекуле FC условно разделяют

- монофторированные
- полифторированные
- перфторированные (все атомы H замещены на F)

Атом фтора

- Высокая электроотрицательность
- малый размер атома (ван-дер-ваальсовский радиус всего на 10% больше, чем у H)
- Способность электронов к разл. типам сопряжения.

=> Связь C — F

малое межатомное расстояние, энергия связи превышает энергию связей C — H и C — Cl. (Общее св-во фторорганических соединений- уменьшение межатомного расстояния с увеличением числа атомов F в молекуле)

Высокая энергия связи C — F, а также плотная и объемная оболочка из атомов F, изолирующая углеродную цепь от внеш. хим. воздействий, способствуют высокой термо- и хим. стойкости фторорганических соединений.

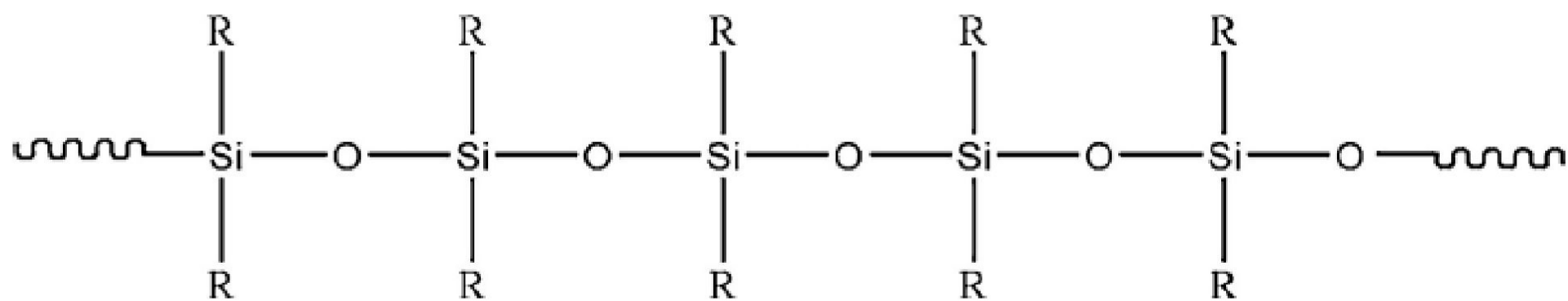
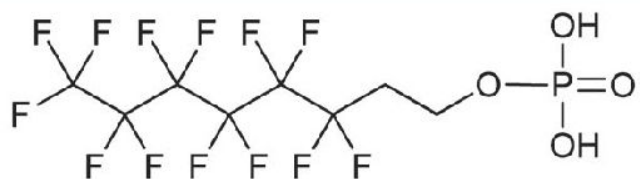
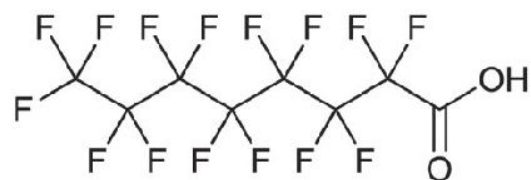


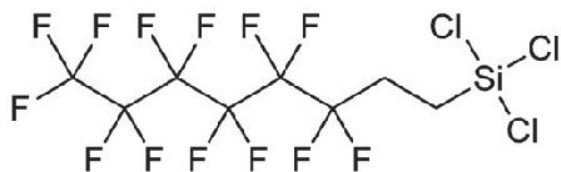
Fig. 2. Structure of polyorganosiloxane; R= methyl, phenyl, trifluoropropyl.



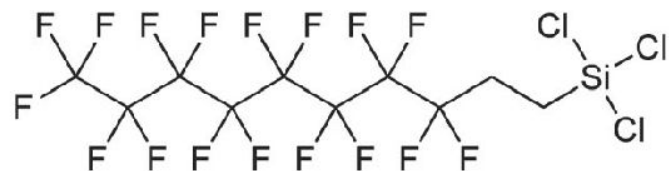
PFOP



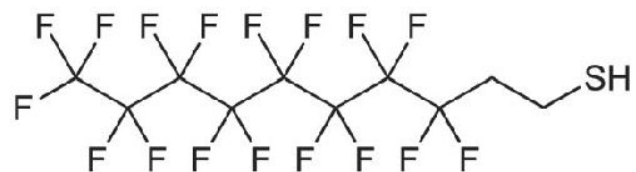
PFOA



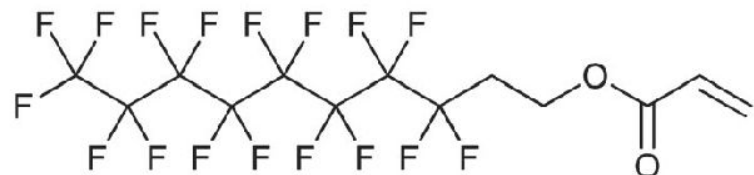
PFOTS



PFDTs



PFDSH



PFDAE

