

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра металургії  
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)  
другий (магістерський)  
(рівень вищої освіти)

на тему Розробка методики гідроеробізного  
а протубоачного наповолокон оксиду алюмінію

Виконав: студент II курсу, групи 8.1369-МКМ-3  
спеціальності 136 Металургія  
(код і назва спеціальності)

спеціалізації  
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми Металургія комбирових  
(назва освітньої програми)

металлов

А.А. Мекердіган  
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент кафедри кон. тех. наук  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Карпенко Т. В.

Рецензент д.х.н., с.и.с.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Труцьков Д. В.

Запоріжжя  
20 20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут \_\_\_\_\_  
Кафедра металургія  
Рівень вищої освіти другий (магістерський)  
Спеціальність 136 Металургія  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Освітня програма металургія кольорових металів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри [підпис]  
« 08 » 12 2020 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Мешердізана Артура Леонідовича  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Розробка методики гідраробітуючого  
апретування наповлення оксиду алюмінію

керівник роботи Карпенко Ганна Володимирівна доцент, к.т.н.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 9 » жовтня 2020 року № 1586-С

2 Строк подання студентом роботи 9 грудня 2020

3 Вихідні дані до роботи наповлення оксиду  
алюмінію, рідкі кислоти

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1) суцясні методи створення захисних гідраробних  
покривів 2) матеріали та методика досліджень  
3) експериментальні дослідження з отримання гідраробного  
покриву 4) розрахунок витрат на проведення досліджень  
5) висновки

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) суцясні методи створення захисних гідраробних  
покривів метод створення текстурованих суцідраро-  
бних поверхонь, методика термічного аналізу

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Карпенко Г.В. Доцент	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>
2	Карпенко Г.В. Доцент	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>
3	Карпенко Г.В. Доцент	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>
4	Карпенко Г.В. Доцент	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>

7 Дата видачі завдання 9 жовтня 2020 р

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз методу й матеріалів роз 1,2	10.10 - 10.11	згідно
2	Експериментальні дослідження роз 3	11.11 - 28.11	згідно
3	Експериментальні дослідження роз 4	28.11 - 01.12	згідно

Студент *[Signature]* (підпис) А.П. Мехердізан (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) *[Signature]* (підпис) Г.В. Карпенко (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер *[Signature]* (підпис) Р.Н. Волгар (ініціали та прізвище)

## АНОТАЦІЯ

Мекердичан А.Л. Розробка методики гідрофобізуючого апретування нановолокон оксиду алюмінію.

Кваліфікаційна робота на здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 136 – Металургія, науковий керівник Г.В. Карпенко. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут, кафедра металургії, 2020.

В роботі проведено літературний огляд існуючих способів нанесення гідрофобних покриттів на різноманітні поверхні. Узагальнені уявлення про гідрофобність та гідрофільність матеріалів та покриттів. Обґрунтовано вибір вихідних компонентів для розробки методики нанесення гідрофобно покриття на волокна оксиду алюмінію. Проведені дослідження по визначенню кутів змочування для лауринової та стеаринової кислот. Випробувано отримані в ході роботи мембрани з нановолокон оксиду алюмінію з гідрофобним покриттям на змочуваність. Проведено аналіз гідрофобних властивостей за допомогою приладу для визначення контактних кутів змочування, термічний аналіз нановолокон гідрофобізованих стеаринової кислотою показує, що частина кислоти випаровується при температурі кипіння, а інша частина випаровується в області високих температур.

Ключові слова: ОКСИД АЛЮМІНІЮ, ГІДРОФОБНИЙ, ГІДРОФІЛЬНИЙ, ЖИРНІ КИСЛОТИ, ПОКРИТТЯ

## ABSTRACT

Mekerdichan AL Development of a technique for hydrophobizing finishing of alumina nanofibers.

Qualification work for a master's degree in specialty 136 - Metallurgy, supervisor GV Karpenko. Zaporizhia National University. Engineering Educational and Scientific Institute, Department of Metallurgy, 2020.

The paper reviews the existing methods of applying hydrophobic coatings on various surfaces. Generalized ideas about the hydrophobicity and hydrophilicity of materials and coatings. The choice of source components for the development of methods for applying hydrophobic coating on alumina fibers is substantiated. Studies have been carried out to determine the wetting angles for lauric and stearic acids. The subjects obtained during the operation of the membrane of nanofibers of alumina with a hydrophobic coating for wettability. The analysis of hydrophobic properties using a

device for determining the contact angles of wetting, thermal analysis of nanofibers hydrophobized with stearic acid shows that part of the acid evaporates at boiling temperature, and the other part is cleaved from the compound and evaporates in the high temperature region.

Keywords: ALUMINUM OXIDE, HYDROPHOBIC, HYDROPHILIC, FATTY ACIDS, COATINGS

## **АННОТАЦИЯ**

Мекердичан А.Л. Разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия.

Квалификационная работа на соискание степени высшего образования магистра по специальности 136 - Metallurgy, научный руководитель А. В. Карпенко. Запорожский национальный университет. Инженерный учебно-научный институт, кафедра металлургии, 2020.

В работе проведен литературный обзор существующих способов нанесения гидрофобных покрытий на различные поверхности. Обобщенные представления о гидрофобность и гидрофильность материалов и покрытий. Обоснован выбор исходных компонентов для разработки методики нанесения гидрофобного покрытия на волокна оксида алюминия. Проведены исследования по определению углов смачивания для лауриновой и стеариновой кислот. Испытано полученные в ходе работы мембраны из нановолокон оксида алюминия с гидрофобным покрытием на смачиваемость. Проведены анализ гидрофобных свойств с помощью прибора для определения контактных углов смачивания, термический анализ нановолокон гидрофобизированных стеариновой кислотой показывает, что часть кислоты испаряется при температуре кипения, а другая часть отщепляется от соединения и испаряется в области высоких температур.

Ключевые слова: ОКСИД АЛЮМИНИЯ, ГИДРОФОБНЫЕ, ГИДРОФИЛЬНЫЕ, ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ПОКРЫТИЯ

## ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ МЕТОДИ СТВОРЕННЯ ЗАХИСНИХ ГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТІВ.....	11
1.1 Властивості поверхні оксиду алюмінію різного фазового складу.....	11
1.2 Причини змочування. Гідрофільні й гідрофобні матеріали.....	12
1.3 Методи гідрофобізації поверхонь.....	22
1.4 Методи створення текстурованих супергідрофобних поверхонь.....	30
1.5 Застосування високо- і супергідрофобних матеріалів і покриттів.....	33
Висновки до розділу 1.....	36
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	37
2.1 Опис нановолокон оксиду алюмінію.....	37
2.2 Опис гідрофобних добавок.....	38
2.3 Установка гідрофобізації нановолокон.....	39
2.4 Методика гідрофобізації.....	40
2.5 Методика виміру контактного кута з водою.....	42
2.6 Методика термічного аналізу.....	44
Висновки до розділу 2.....	46
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ОТРИМАННЯ ГІДРОФОБНОГО ПОКРИТТЯ.....	47
3.1 Дослідження змочуваності поверхні водою .....	47
3.2 Старіння і дегідратація супергідрофобних покриттів .....	49
3.3 Дослідження термічних властивостей отриманих покриттів.....	52
Висновки до розділу 3.....	57
РОЗДІЛ 4 РОЗРАХУНОК ВИТРАТ НА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ... ..	58
4.1 Організація виконання науково-дослідної роботи.....	58
4.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження .....	63

Висновки до розділу 4.....	69
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	70
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	72
ДОДАТОК А. ОПУБЛІКОВАНІ АВТОРОМ ПРАЦІ ЗА ТЕМОЮ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ МАГІСТРА.....	78

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

ІННІ – Інженерний навчально-науковий інститут;

ЗНУ – Запорізький національний університет;

ПММА - поліметилметакрилат

НВМПЕ - надвисокомолекулярний поліетилен

МТІ- Массачусетський технологічний інститут

CVD - Cardiovascular disease

PDMS- полідіметилсілоксан

РЕМ - растровий електронний мікроскоп

ТЕМ - трансмісійний електронний мікроскоп



## ВСТУП

*Актуальність роботи.* На даний час гідрофобні поверхні виявляють великий інтерес в науці завдяки їх самоочищенню. Алюміній, знаходить широке застосування в промисловості, завдяки легкій масі, високій теплоті і електропровідності, високим механічним властивостям, але застосування алюмінію обмежена через корозію на поверхні. Тому актуальним завданням є створення поверхні алюмінію яка володіє супергідрофобними властивостями.

Нановолокна оксиду алюмінію є важливою складовою для виготовлення полімерних нанокомпозитів. В якості полімерних матриць найбільш затребувані такі матеріали, як, поліетилен, поліпропілен та ін., що володіють гідрофобними властивостями. Оксидні наномодифікатори мають на своїй поверхні гідроксильні групи, що мають погану спорідненість з матрицею, це в свою чергу й впливає на механічні властивості кінцевого нанокомпозиту.

*Мета і задачі роботи:* розробка методики гідрофобізуючого апретування нановолокон оксиду алюмінію.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити наступні теоретичні та прикладні завдання:

- провести вибір гідрофобізуючого реагента;
- розробити методику нанесення гідрофобного шару на поверхню нановолокон оксиду алюмінію;
- провести аналіз фізико-хімічних властивостей гідрофобізованих нановолокон оксиду алюмінію.

*Об'єкт дослідження:* нановолокна оксиду алюмінію, стеаринова та лауринова кислоти.

*Предмет дослідження:* методика нанесення гідрофобних покриттів та визначення їх гідрофільності.

*Методи дослідження:* обробку аналітичних даних проводили з використанням сучасного лабораторного обладнання та персонального

комп'ютера.

*Наукова новизна одержаних результатів.* Розроблена методика гідрофобного апретування нановолокон оксиду алюмінію жирними кислотами. Методика полягає зануренні нановолокон алюмінію у жирні кислоти спільно з алкановою фракцією з подальшим перемішуванням. Отриману суспензію за допомогою ультразвукової обробки диспергували в гексані, до отримання гомогенного колоїдного розчину. Методом вакуумної фільтрації отримані щільні пористі диски (мембрани).

*Практичне значення одержаних результатів.* Проведені дослідження, показали здатності отриманих матеріалів зберігати гідрофобні властивості в робочих умовах. В результаті експерименту виявили, що отримані матеріали впродовж тривалого часу зберігають свої гідрофобні властивості. Так для гідрофобної поверхні з лауринової кислоти середнє значення контактного кута склало  $122^\circ$ , а для стеаринової кислоти  $127,6^\circ$ .

*Особистий внесок дослідника.* Основні результати, наведені в кваліфікаційній роботі магістра, отримані автором особисто. Автором виконано постановку завдань дослідження, обрано методику експериментальних досліджень, проаналізовано та узагальнено результати досліджень, сформульовано загальні висновки.

У роботах, опублікованих у співавторстві, автором проаналізовано сучасний стан та проблеми нанесення гідрофобних покриттів [51, 55].

*Апробація результатів роботи:* Основні висновки та результати кваліфікаційної роботи магістра доповідалися та обговорювалися на:

– XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів (Запоріжжя, 24–27 листопада 2020 р.). ІННІ ЗНУ;

– наукових семінарах кафедри металургії Інженерного навчально-наукового інституту Запорізького національного університету (Запоріжжя, 2020 р.).

*Публікації.* Основні результати роботи знайшли відображення у тезах

доповіді на конференції.

*Структура і обсяг роботи.* Кваліфікаційна робота магістра складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, переліку джерел посилання та додатку. Загальний обсяг роботи становить 84 сторінки, має 17 таблиць, 24 рисунки, 55 джерел посилання.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ  
КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ МАГІСТРА:

1. Мекердічан А.Л. магістрант гр. 8.1369-мкм. Особливості гідрофобного покриття нановолокон оксиду алюмінію. Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів (Запоріжжя, 24–27 листопада 2020 р.). Запоріжжя: ЗНУ, 2020. С. 32-33.

## РОЗДІЛ 1

# СУЧАСНІ МЕТОДИ СТВОРЕННЯ ЗАХИСНИХ ГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТІВ

### 1.1 Властивості поверхні оксиду алюмінію різного фазового складу

Оксид алюмінію знаходить широке використання в різних галузях промисловості як вихідна сировина для синтезу технічної кераміки, вогнетривів, наповнювача композиційних матеріалів, носія каталізаторів тощо. Найбільше розповсюдження для цих цілей отримали металургійний і неметалургійний глинозем та білий і нормальний електрокорунд [1].

Металургійний глинозем являє собою суміш  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікацій [2]. Його зерна — це своєрідні скупчення дрібних кристаликів  $\alpha$ -,  $\beta$ -, і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  розміром менше 0,1 мкм, які утворюють кулеподібну форму, так звану сферолітну структуру. Така пориста структура сферолітів (істинна пористість біля 50%) впливає на технологію виробництва матеріалів на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (у першу чергу це помел і спікання). При переважаючому розмірі сферолітів 40—70 мкм металургійний глинозем містить зерна більшого розміру (до 100—120 мкм), а також більш дрібні (декілька мікрометрів).

Порівняльний аналіз різних видів глиноземних матеріалів у вихідному стані показав, що найкраща змочуваність водою при натіканні характерна для білого електрокорунду (табл. 1.1).

Для всіх інших досліджуваних матеріалів цей показник в 1,9 - 4,1 рази менший, а мінімум відмічено для електрокорунду нормального ( $1,43 \times 10^{-2}$ ). Приблизно на такому рівні знаходиться і змочуваність діоксиду кремнію. Експозиція у вологому середовищі супроводжується незначним підвищенням гідрофільності, за виключенням білого електрокорунду і  $\text{SiO}_2$ . Максимальна змочуваність фіксується після витримки у вологих умовах для гідраргіліту [50-54].

Таблиця 1.1 - Змочуваність і питома ефективна поверхня матеріалів оксиду алюмінію у порівнянні із оксидом кремнію

Матеріал	Змочуваність при натіканні* $10^2$	Коефіцієнт ліофільності $\beta$	Питома ефективна поверхня при змочуванні. м <sup>2</sup> /г	
			Вода	Бензол
Гідраргіліт	3,23 / 5,25	2,00/0,39	1,5/2,4	1,3/1,2
Оксид алюмінію	2,41/2,67	0,20/0,32	16,3/19,7	15,4/13,1
Електрокорунд білий	6,04/5,04	0,31/0,21	5,7/7,6	1,7/0,9
Електрокорунд норм.	1,43/1,96	0,22/0,30	1,7/1,4	2,7/2,6
Діоксид кремнію	1,62/1,36	0,19/0,18	19 /15,1	6,0/5,5

\* У чисельнику наведено дані для вихідного матеріалу, а в знаменнику - після витримки у вологому середовищі.

## 1.2 Причини змочування. Гідрофільні й гідрофобні матеріали

Під поняттям гідрофобні матеріали маються на увазі матеріали й покриття, для яких крайовий кут змочування води й водяних розчинів перевищує 90°. Особливістю таких матеріалів є нестабільність тонких змочувальних шарів води на їхніх поверхнях.

Гідрофобність - це параметр, що визначається властивостями й структурою приповерхнього шару, товщиною в кілька нанометрів, а не характеристиками основного матеріалу. Отже, методика одержання гідрофобних матеріалів і покриттів вимагає: аналізу процесів, що відбуваються у нанорозмірних системах, це є основною проблемою нанотехнологій.

Супергідрофобні й гідрофобні матеріали мають набір унікальних функціональних властивостей:

- стійкість до корозії;
- водостійкість;

- стійкість до біологічного обростання.

Одним з самих відомих прикладів природної гідрофобної поверхні є поверхня листів лотоса [1,2]. Різні дослідження й дані показали, що сполучення шорсткості й хімічного складу поверхні декількох лусочок на поверхні листя лотоса (рисунок 1.1) дозволяє вловлювати мікроскопічні повітряні кишені під краплею води. При використанні рідини з меншим поверхневим натягом, наприклад, такої як гексадекан ( $\gamma_v = 27,5 \text{ мН/м}^2$ ), приводить до швидкого змочування поверхні лотоса. У цьому випадку маємо кут контакту рівний  $\sim 0$  (рисунок 1.2) одержуючи гідрофільність листа.



Рисунок 1.1 - Природня гідрофобна поверхня (краплі води на поверхні листя лотоса)



Рисунок 1.2 - Природня гідрофобна поверхня після контакту із краплями гексадекану

Гідрофобні поверхні визначаються, як поверхні з кутами дотику більше  $150^\circ$  з органічними рідинами, наприклад, з алканами, які мають низький поверхневий натяг у порівнянні з водою [3-4].

Розглянемо приклад одержання поверхневих текстур, які пручаються змочуванню рідинам, шляхом систематичного контролю рельєфу й поверхневої енергії. Нещодавно вченими було випробувано імітувати супергідрофобність поверхні листів лотоса, створивши на його поверхні сотовидну гідрофобну багатосарову поліелектролітну поверхню, що вкрита наночастками кремнезему [6,7,8]. На рисунку 1.3 зображена ця гідрофобна багатосарова поверхня поліелектроліту, що занурена в басейн із водою. Поміщена у воду поверхня діє як дзеркало, при перегляді під критичним кутом [11].

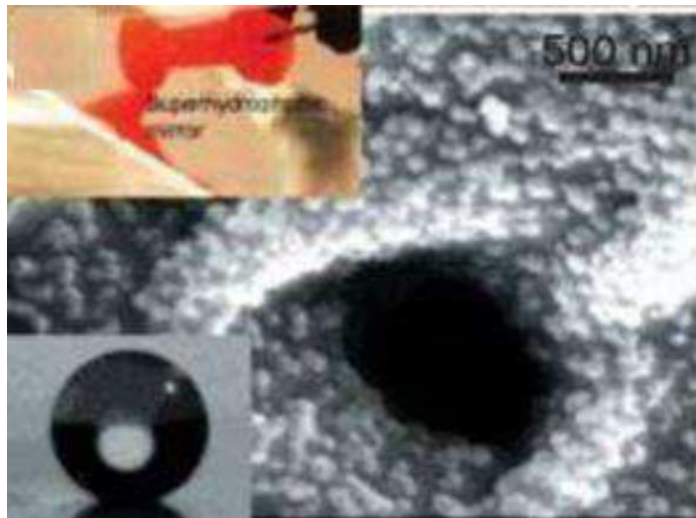


Рисунок 1.3 - Природня гідрофобна поверхня (краплі води, сотовидна структура багатосарової плівки гідрофобного поліелектроліту, покритої наночастицями кремнезему)

В роботах [11,12] була описана спроба імітувати поверхневі характеристики крил комах пустелі Наміб. Це було досягнуто шляхом створення гідрофільних і супергідрофільних (кут контакту води  $\approx 0$ ) поверхонь. Ця поверхня показана на рисунку 1.4.

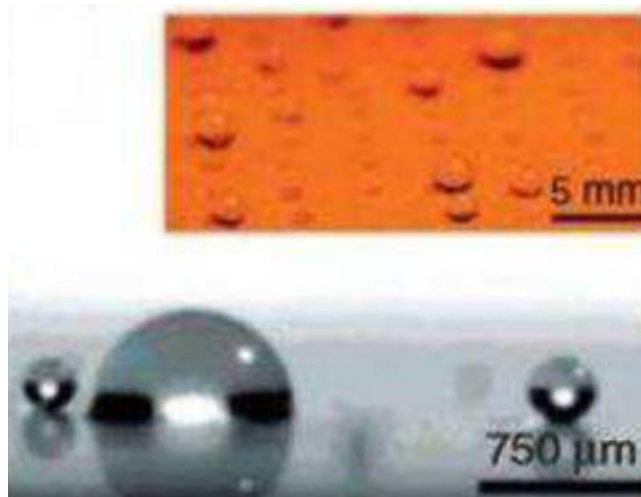


Рисунок 1.4 - Природня гідрофобна поверхня (крапля води на поліелектролітній поверхні)

Експериментальна схема, використовувана для одержання цих поверхонь, забезпечує загальний підхід для створення структурних поверхонь, які можуть бути використані для контролю втримання краплі води, створюючи мікросканали на поверхнях [9,10].

Створення водовідштовхувальних поверхонь містить у собі використання двох параметрів: поверхневої енергії й шорсткості [2,13,14].

Сумарна вільна енергія системи визначає, чи повністю змочує дана рідина або створює певну текстуровану поверхню [15,17,18].

На підставі досліджень встановлено, що ряд шорсткуватих або текстурованих підкладок з поступово зменшуваною поверхневою енергією або зростаючими рівноважними крайовими кутами показує перехід з повністю змоченого стану в композитну поверхню розділу [19-20].

При дослідженні з'ясувалося, що віск на поверхні листа лотоса слабо гідрофільн ( $\theta \approx 74^\circ$ ) [21]. Внаслідок цього, вода повинна повністю зволожити поверхню листів лотоса, отже, це приведе до видимих кутів контакту  $\theta_c < 90^\circ$  [13].



На схемах, показані на рисунках 1.7а, і 1.7б, зображені мнимий профіль тверде тіло-рідина-пар для гіпотетичної рідини з  $\theta \approx 70^\circ$  на двох різних поверхнях.

Якщо  $\theta_c < \psi$ , локальний кут текстури, на рисунку 1.5а, сумарне зчеплення на границі розділу рідина-пара спрямована вниз, тим самим полегшує усмоктування рідини у тверду структуру, що приводить до повністю зволоженої границі розділу. З іншого боку, якщо  $\theta_c > \psi$ , як показано на малюнку 1.5б спрямована нагору, тим самим підтримуючи формування складеного інтерфейсу [3].



а, б - кордон розділу рідина-пара на двох поверхнях з різними значеннями рівноважного контактного кута

Рисунок 1.5 - Схематичні діаграми гідрофобних поверхонь

Автор роботи [16] проаналізував стабільність складових поверхонь розділу на поверхнях, що мають різні профілі шорсткості. Він припустив, що створення стабільного складеного інтерфейсу на будь-якій шорсткуватій поверхні вимагає виконання двох критеріїв. По-перше, повинен існувати локальний кут текстури  $\psi$ , рівний рівноважному крайовому куту  $\theta_c$ .

Друга умова полягає в тім, що в локальній області, де  $\theta_c = \psi$ , диференціальні величини, пов'язані зі змінами площі контакту тверде тіло-рідина ( $dA_{sl}$ ) і локального кута контакту ( $d\theta$ ) із просуванням або опусканням рідини мають протилежні знаки, такі, що  $dA_{sl}d\theta < 0$ . На підставі цих критеріїв він запропонував поверхню з водовідштовхувальною структурою прямокутних стовпів, покритих напівкруглими виступами й канавками, яка показана на рисунку 1.6.

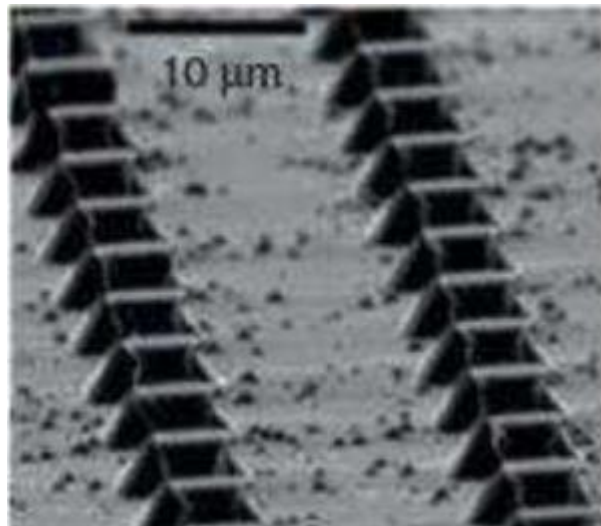


Рисунок 1.6 - Схематична діаграма гідрофобної поверхні кремнієві мікроструктури

Через наявність повторюваної кривизни в декількох місцях на цій структурі ( $0^\circ < \psi < 90^\circ$ ), така поверхня забезпечує можливість отримання композитного інтерфейсу з будь-якою рідиною, для якої  $\theta_c > 0^\circ$  [5]. На рисунку 1.7 показана обчислена вільна енергія, як функція глибини проникнення границя розділу рідину-пару ( $z$ ) для гідрофільних ( $\theta_c = 30^\circ$ ) і гідрофобних ( $\theta_c = 150^\circ$ ) поверхонь.

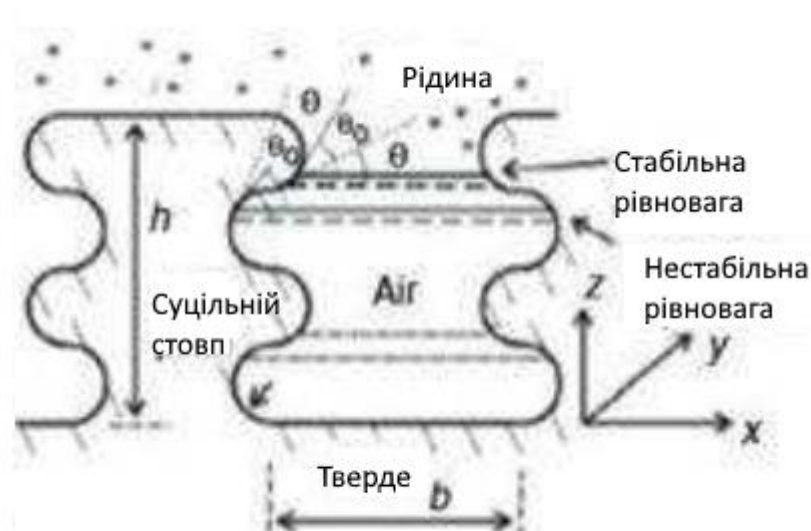


Рисунок 1.7 - Схематична діаграма гідрофобної поверхні [16]

Ми бачимо, що на гідрофільній поверхні можна сформувати композитну границю розділу ( $z \approx 1,5$ ) (це приведе до більших видимих кутів контакту), навіть за умови того, що кут рівноважного контакту для цієї поверхні становить усього  $30^\circ$ .

Однак ця конфігурація складеного інтерфейсу [10, 12] не є істинним станом рівноваги, оскільки повністю змочений інтерфейс ( $z \approx 4$ ) приводить до зниження загальної вільної енергії. І виходить, що правильний вибір текстури поверхні може привести до утворення "метастабільних" (енергетично замкнених) композитних інтерфейсів [3,6,22] і надзвичайно високих видимих кутів контакту.

Нещодавно були описані модельні поверхні з повторюваною кривизною, називані нанонейлами, з метою одержання супергідрофобних поверхонь на основі аналогічних ідей [9].

Іншим прикладом текстурованої поверхні з повторюваною кривизною є нетканий матеріал з електроформованих волокон [22-24], утворений із суміші гідрофільного полімеру (ПММА) і молекул з надзвичайно низькою поверхневою енергією фтор – ПОСС.

Складна топографія дозволяє створювати стабільні композитні границі розділу з різними рідинами, включаючи воду й алкани, такі як октан. Це дозволяє поверхні відображати надзвичайно високі видимі кути контакту, навіть якщо самі складові волокна є гідрофільними й олеофільними [6, 23].

Цей ефект додатково досліджується у формі загальної діаграми змочування, показаної на рисунку 1.8. Уявні кути й кути відхилення для води на шорсткуватих поверхнях електроформування для різних концентрацій сумішей ПММА зображені, як залежність відповідних кутів контакту для випереджальних і контактів, що віддаляються, на гладкої поверхні.

Експерименти показують, що краплі води, що вивільняють із достатньо великої висоти, можуть проникати й змочувати волокнисті матеріали, що лежать у квадранті IV, підтверджуючи метастабільність композитної границі розділу на цих поверхнях.

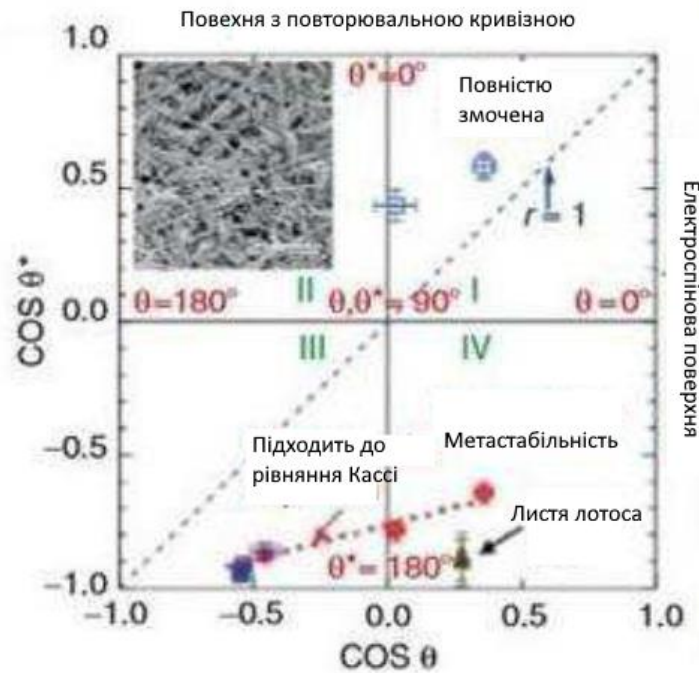


Рисунок 1.8 - Діаграма змочування

Збільшуючи масову частку молекул ПОСС, змішаних із ПММА, можливо систематично знизити поверхневий натяг для суміші полімер-фтор ПОСС. З рисунка видно, що кілька крапок даних лежать у нижньому правому квадранті (IV) цієї діаграми. Ці поверхні відповідають гідрофільним субстратам, які стають гідрофобними чисто через повторювану топографію. Щоб додатково з'ясувати значення повторюваної кривизни у формуванні метастабільної складеної границі розділу, група вчених в Массачусетському технологічному інституті (МТІ) розрахувала зміну питомої вільної енергії Гиббса, що виникає в результаті поступового проникнення границі розділу рідина - повітря в різні текстуровані поверхні. Ці розрахунки ґрунтувалися на формулюванні, описаній Marmur [15].

Енергія активації, необхідна для необоротного переходу від складеного інтерфейсу до інтерфейсу, що змочує повністю, у багатьох випадках надзвичайно мала [5]. Крім того, навіть незважаючи на те, що підхід з використанням вільної енергії Гиббса [15] може надійно пророчити існування складеного інтерфейсу, його здатність оцінювати надійність

режиму обмежений, тому що аналіз звичайно припускає локально плоску границю розділу рідина-пара. З дійсними краплями, що мають значний внутрішній тиск або піддаються зовнішньому тиску, може відбутися значне провисання границі розділу рідина-пар. Таким чином, збій складеного режиму звичайно відбувається не через енергію активації, необхідну для переходу між складеним і повністю змоченим станом, а через недоліки, пов'язаних із провисанням границі розділу рідина - пар. Отже, надійність складеного інтерфейсу може бути значно нижче, ніж значення, отримані за допомогою розрахунків енергії Гиббса. Щоб забезпечити відносну міру тиску, необхідного для руйнування складеної границі розділу, група в МТІ розробила безрозмірний параметр стійкості, що характеризує провисання границі розділу рідина - пар у результаті дисбалансу тиску (рисунок 1.9).

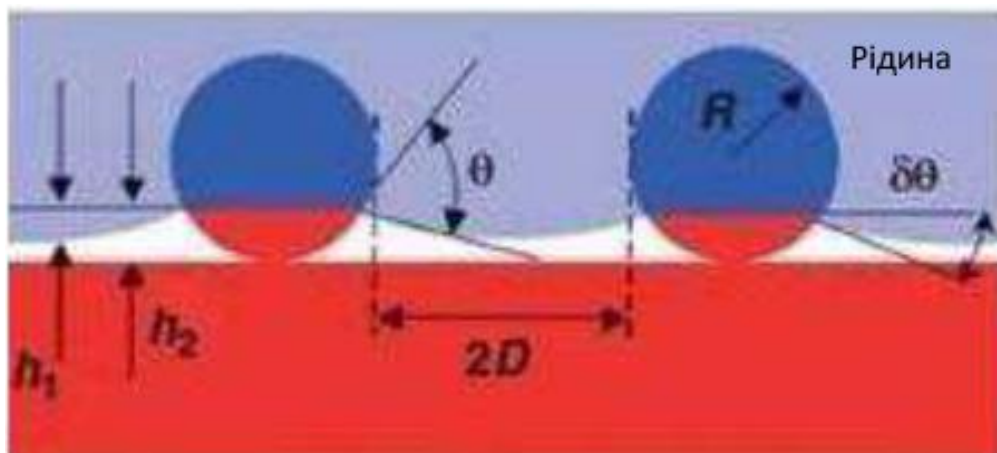


Рисунок 1.9 - Діаграма змочування волокнистого матеріалу

Поняття гідрофобності й гідрофільності застосовують не тільки до макроскопічних тіл, але й до молекул і функціональних груп. У таблиці 1.2 наведена послідовність атомних груп у порядку зменшення їхньої спорідненості до води.

Таблиця 1.2 - Функціональні групи, що розташовані в порядку зменшення спорідненості до води

Гідрофільні групи		Гідрофобні групи	
Структура	Назва	Структура	Назва
-C(O)- OH	Карбоксильна	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Феніл
-OH	Гідроксильна	-CH=C(CH <sub>3</sub> )- CH=CH <sub>2</sub>	Ізопрен
-C(O)H	Альдегідна	-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Алкіл
>C=O	Кетогрупа	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Пропіл
-NH <sub>2</sub>	Аміногрупа	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Етил
-NH	Іміногрупа	=CH <sub>2</sub> , >CH <sub>2</sub>	Метилен
-C(O)-NH <sub>2</sub>	Амідогрупа	-CH <sub>3</sub>	Метил
-C(NH)-OR	Імідогрупа	-SH	Сульфгідрильна група

Ступінь гідрофільності оцінюють по числу гідратацій - кількості міцно зв'язаних молекул води (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 - Кількісні характеристики гідрофільності атомних угруповань.

Атомнігрупи	Гідратація молекул води
-C(O)OH	4
-OH	3
-NH <sub>2</sub>	2-3
-C(O)H, >CO, >NH	2
-CH-NH- (у білку)	1

Обговорювані раніше дослідження показують, що різні хімічні топології поверхні можуть бути використані для одержання поверхонь із супергідрофобними самоочисними властивостями. Через цю подвійну

шорсткість і низький поверхневий натяг кристалів вода легко скачується й збирає пил. Таким чином, листи лотоса завжди чисті.

### 1.3 Методи гідрофобізації поверхонь

В роботах [24-26] авторами виготовлена прозора супергідрофобна поверхня зі свічкової сажі. Скло тримали над полум'ям парафінової свічі, дозволяючи сажі осаджуватися на ньому.

Скануюча електронна мікроскопія показала, що шар сажі містить частки вуглецю (розміром 30-50 нм), що утворюють фрактальну структуру, що володіє супергідрофобністю. Супергідрофобність досягається за рахунок відповідного вибору шорсткості, текстури поверхні й матеріалів з низькою поверхневою енергією.

Різні методи використовуються для одержання супергідрофобних поверхонь.

Методи виготовлення підрозділяються на два типи:

- підхід "зверху - униз";
- підхід "знизу - нагору".

Необхідна поверхня виготовляється травленням у підході "зверху - униз", теж саме виходить хімічним осадженням у підході "знизу - нагору". Існує також комбінований метод, який складається з обох цих методів.

"Зверху - униз" - даний підхід, як правило, відноситься до процесу видалення матеріалу який виконується шляхом механічної обробки або формування сипучих матеріалів за допомогою інструментів і лазерів. В основі способу виготовлення супергідрофобних поверхонь лежить створення літографії, тобто створення шаблонів, мікрообробка, обробка плазмою, травлення [27].

У методі шаблонів спочатку готується майстер або шаблон матеріалу. Покриття заповнюється й притискається на цьому шаблоні, так що

утвориться зворотний малюнок. Наступне зняття шаблону дає необхідну шорсткість поверхні.

Літографія є відомим методом, що використовують для виготовлення супергідрофобних поверхонь. Цей метод краще контролює морфологію й структуру поверхні. Це дозволяє підготувати різні конструкції, такі як круглі й квадратні стовпи, зоряні й квадратні горщики, з різними діаметрами, висотою й відстанню. Він створює супергідрофобні поверхні шляхом дублювання й переносу шаблону на поверхню підкладки, що дозволяє сформувати репліку в протилежній формі. Літографія, відноситься до фотолітографії, у якій фото активний полімер опромінюється світлом, звичайно ультрафіолетовими променями, через візерункову маску (майстер). Або експонований або неекспонований полімер віддаляється при опроміненні, і формується позитивне або негативне зображення візерункової маски.

Рентгенівські промені, електронні промені, лазерні промені. Також можуть використовуватися замість ультрафіолетових променів.

Підхід "знизу - нагору". Супергідрофобність може бути досягнута, якщо частка повітря низька, а кут змочування високий. Підходи зверху вниз, як правило, можуть бути використані для одержання повітряної фракції в мікромасштабах, але вони не можуть контролюватися в наномасштабах. Таким чином, підхід вимагає гідрофобних матеріалів з більшим крайовим кутом, щоб одержати супергідрофобну поверхню.

Якщо поверхня може бути отримана з дуже низькою часткою повітря в нанорозмірних масштабах, супергідрофобні поверхні (близько  $180^\circ$ ) можуть бути отримані навіть із гідрофільних матеріалів. Висхідний підхід добре підходить для виготовлення супергідрофобних поверхонь із дуже низькою часткою повітря [29]. Висхідний підхід ставиться до процесу додавання матеріалу або процесу самозборці, у якому складна поверхня формується шляхом додавання наноматеріалів або мікрообробки.

Даний метод виготовлення, включають наступні методи:



- хімічне осадження з парової фази (CVD);
- електрохімічне осадження;
- пошарове осадження;
- золь-гель методи.

Методи виготовлення в рідкій фазі вимагають використання розчинників, які можуть привести до несприятливих наслідків. Покриття з використанням жидкофазних технологій приведуть до механічної деградації й неоднорідних покриттів. Рухливі розчинники видаляють покриття, залишаючи краю поверхні й бічні стінки без покриття. Ці проблеми можуть бути переборені за допомогою методу хімічного осадження з парової фази (CVD), у якому прекурсор пропускається по поверхні в паровій фазі, а покриття виходить у результаті процесу полімеризації, що відбувається безпосередньо на поверхні [29]. Хімічне осадження з парової фази є незручним і тривалим процесом виготовлення супергідрофобних поверхонь. Пошаровий метод не залежить від підкладки для створення супергідрофобних поверхонь [30].

Пошарове осадження може бути використане на різних підкладках (плоских, циліндричних, пористих і колоїдних часток). Виготовлення може бути виконане при кімнатній температурі.

Золь-гель метод заснований на реакціях розчинення, у яких макромолекулярна мережа, виходить, за допомогою реакції гідролізу алкоксидних груп металів з наступною реакцією конденсації сіланолів. Гідрофобні добавки додають, щоб золь-гелеве покриття проявляло супергідрофобність [31].

Золь готують із реакції гідролізу в присутності розчинника, і гель утвориться в результаті просочення золячи в розчиннику. Золь може бути нане-сен на підкладку, і властивості одержуваної поверхні залежать від обробки золячи й функціональних груп золячи. Шорсткість поверхні контролюється шляхом зміни системних умов і реакційних сумішей [32].

Обробка звичайно не потрібна для досягнення супергідрофобності, оскільки золь-гель-метод має матеріали з низькою поверхневою енергією, уже змішані в золь-гель-процесі. Золь-гель-метод володіє рядом унікальних переваг, таких як модифікація поверхні волокон, низькотемпературна обробка й однорідна однорідність кінцевих продуктів.

Електрохімічні процеси здатні контролювати як шорсткість поверхні, так і морфологію поверхні, навіть на дуже більших поверхнях. Дані процеси є швидкими, відтвореними й здатними робити велику кількість різноманітних морфологічних поверхонь. Наприклад, такі, як голки, стрижні, аркуші, трубки, волокна.

Існує чотири розповсюджених електрохімічних процеси, використовуваних при утворенні супергідрофобних поверхонь:

- анодирування;
- електроосадження провідних полімерів;
- електроосадження металів й оксидів металів;
- електроелектронне гальванічне осадження.

Процес анодирування створює оксидний шар (пористі наноструктури) на неблагородній металевій поверхні з використанням електрохімічного осередку. Іони металів реагують із молекулами води, і на поверхні утворюються оксиди металів.

При електроосадженні провідних полімерів мономер окисляється в електрохімічному осередку з утворенням відповідного полімеру, осадженого на електроді. Різні текстури поверхні одержують шляхом контролю часу осадження й струму осадження.

Електроосадження металів й оксидів металів - це процес Електрохімічного відновлення, при якому іони металів відновлюються до металів й осаджуються.

При гальванічному електроосадженні металів й оксидів металів відбувається мимовільне осадження іонів металів, коли вони вступають у контакт із металевою поверхнею (підкладкою), що має більш низький

потенціал окислювання. Текстура поверхні плівки залежить від електроліту [33,34].

Електроспіннінг використовує електричну енергію для виробництва безперервних волокон і нановолокон з розплаву або розчину полімеру.

Оскільки неткані полотна, що складаються з невеликих волокон, схожі на супергідрофобні поверхні листів рослин, то їх можна використовувати для виготовлення штучних самоочисних поверхонь. У даний час існує кілька технологій, широко використовуваних у текстильній промисловості для виробництва волокон з діаметром у субмікронних і нано-діапазонах [35]. Перші два методи дозволяють одержувати волокна діаметром 250-300 нм, які повинні бути приготовлені при високих швидкостях виробництва.

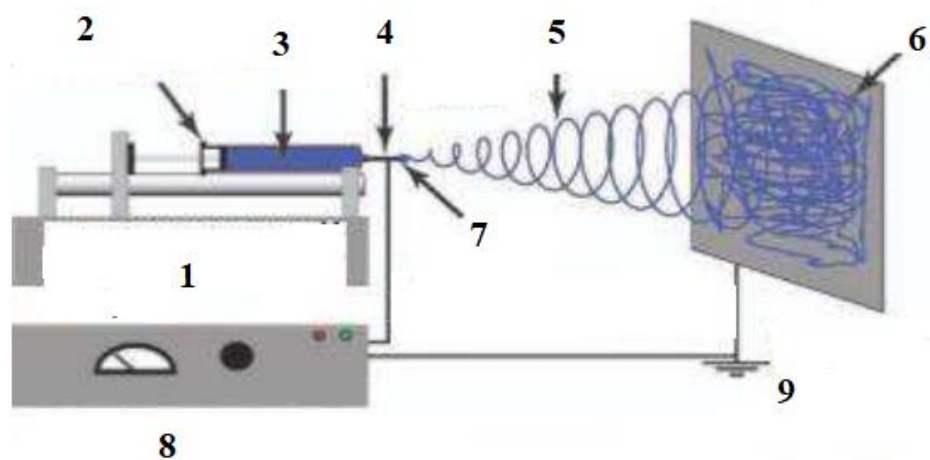
Однак тільки термопластичні полімери можуть бути використані як сировина в цих технологіях. Електроспіннінг може генерувати волокна з будь-якої провідної в'язкопружної рідини, що може затвердіти [36].

Електроспіннінг - це процес, що використовує електричні сили для виробництва безперервних елементарних ниток з розчину полімеру, розплаву або інших в'язкоупругих рідин, таких як золь-гелі, отримані волокна можуть бути випадково розподілені по збираючому пристрою, для формування нетканого полотна або можуть бути вирівняні для утворення одноосьових або двохосьових зборок нановолокон [37].

Нанорозмірність електроформованих волокон, простота й зручність процесу роблять електроспіннінг зручним способом для використання у виробництві, фільтруючих мембран, перев'язних матеріалів, нанодатчиків і захисного одягу [38].

Принципи електроспіннінгу показані на основі схематичного представлення на рисунку 1.10. Електропрядіння складається із трьох основних компонентів: системи живлення, високовольного джерела живлення й колектора. Система подачі складається: з ємності з рідким розчином полімеру (розплавом, золь-гелем), фільтру (тонка металева голка із внутрішнім діаметром близько 10 мкм) і насоса. Крапля на кінчику голки

заряджається шляхом підключення голки до високовольтного джерела харчування. Сила, створювана електричним полем, діє в протилежному напрямку до поверхневого натягу розчину й подовжує краплю до концевої форми, названої конусом Тейлора [36], коли електрична сила досить сильна, щоб перебороти поверхневий натяг, тонкий струмінь рідкого викидає з кінчика конуса Тейлора. У певний момент через нестабільність в електричному полі струмінь починає коливатися й хаотично рухатися. Ця область траєкторії струменя називається областю нестійкості вигину, а коливання струменя називається рухом збивання. Під час цього хаотичного руху струмінь подовжується й стає дуже тонкий й твердий за рахунок випару розчинника або затвердіння розплаву. Досягши колектора, струмінь випадковим образом осаджується, створюючи нетканий матеріал, що складається з тонких волокон.



1 - дозуючий насос, 2 - обприскувач, 3 - розчин полімеру, 4 - голка, 5 - струмінь, 6 - зібране полотно, 7 - конус Тейлора, 8 - джерело живлення, 9 - заземлений колектор

Рисунок 1.10 - Схема електроспіннінгу

Кінцеві властивості електроформованих волокон залежать від параметрів обробки. Волокна з різними діаметрами, морфологією, вторинними структурами на поверхні й різному розташуванні волокон

можуть бути отримані при різних умовах електроформовання. В області супергідрофобних матеріалів часто вибирають бісерні волокна й частки. Отже, вплив параметрів обробки буде обговорюватися додатково не тільки відносно діаметра волокна, але також відносно утворення кульок і вторинних структур. Параметри електроспіннінгу можна розділити на кілька груп, включаючи властивості рішення, параметри процесу, конструкцію встаткування й умови навколишнього середовища. На морфологію отриманих волокон впливає комбінація всіх параметрів електроспіннінгу, в'язкість розчину варто вибирати в певному діапазоні, щоб дозволити утворення волокон [37-39]. Якщо в'язкість занадто низька, струмінь розпадається на краплі, перш ніж випарується весь розчинник. Розчин із занадто високою в'язкістю не може перебороти свої в'язкопружні сили, що приводить до утворення крапель замість волокон. В'язкість розчину залежить від використовуваних розчинників і полімерів і може контролюватися шляхом регулювання концентрації полімеру й температури розчину [40]. Вплив молекулярної маси полімеру аналогічно впливу в'язкості. Збільшення молекулярної маси полімеру збільшує діаметр волокна на 50, але зменшує кількість кульок. При концентраціях, що перевищують критичну концентрацію перекриття ланцюгів, виходить однорідне волокно незалежне від молекулярної маси полімеру. Поверхневий натяг розчину залежить від його хімічного складу й діє, щоб мінімізувати площу поверхні, намагаючись перетворити струмінь у краплі.

Розчин з високим поверхневим натягом має тенденцію утворювати більше кульок або крапель. Ще однією важливою властивістю розчину є його електропровідність. Більш висока провідність збільшує вплив електричного поля на подовження струменя, що приводить до одержання більш тонких і більш однорідних волокон з меншою кількістю кульок [41]. Летючість розчинника впливає як на діаметр волокна, так і на шорсткість поверхні волокна. Швидкий випар розчинника скорочує час струминного сушіння й, отже, створює більш грубі волокна. Крім того, використання комбінації двох

розчинників з різними швидкостями випару приводить до утворення пор на поверхні волокон через ефект поділу фаз. Цей ефект відбувається тому, що швидкий випар одного розчинника зі струменя створює області, багаті полімером і збіднені полімером. Області першого типу швидко тверднуть через низький зміст розчинника й утворюють матрицю, хоча ділянки, збіднені полімером, утворюють пори.

Серед змінних процесу найбільш важливими є характеристики електричного поля, швидкість потоку розчину й відстань до колектора. Напряга електричного поля повинна бути досить високою, щоб перебороти поверхневий натяг розчину й ініціювати утворення струменя. Подальше збільшення напруги впливає на струмінь. Вона збільшує швидкість потоку розчину, що приводить до збільшення діаметра волокна, але в той же час вона створює більше нестабільності витирання при русі струменя, що приводить до більш високого подовження. Підвищення напруги також приводить до більш високого рівня утворення кульок. Електроспіннінг позитивно зарядженого розчину приводить до меншої кількості кульок і більш однорідним волокнам у порівнянні з негативною полярністю [42].

Відстань збору волокон також впливає на властивості волокна. На коротких відстанях у струменя недостатньо часу для подовження, і тому створюються занадто товсті або бісерні волокна [41]. Збільшення відстані збору знижує щільність гранул і діаметр волокна.

При електроформуванні розчину висока температура зони прядіння збільшує швидкість випару розчинника, що приводить до утворення волокон з більшим діаметром [43]. Контроль температури навколишнього середовища більш важливий для електроформування в розплаві, щоб дати полімеру досить часу для подовження до затвердіння.

Перевага висхідного й спадного підходів можуть бути отримані в комбінованому підході. Цей підхід корисний для виготовлення супергідрофобних поверхонь із двохмасштабною шорсткістю.

Комбінований підхід, слідує обом методам крок за кроком. Мікромасштабна шорсткувата поверхня спочатку виходить із використанням підходу "зверху - вниз", а потім додається нанорівнева шорсткість із використанням методу "знизу - нагору".

Деякі комбіновані підходи не дають чіткого уявлення про ці дві операції.

В експерименті Zhao Y. і його співавтори [46] виготовили супергідрофобні поверхні шляхом пошарового осадження й обробки фторалкілсиланом. Наночастки діоксиду кремнію наносили на підкладку з наступною гідрофобізацією. Кут контакту збільшився з  $153,9^\circ$  до  $157,7^\circ$  через обробку фторалкілсиланом.

Xiu Yet Liu Y [47] підготували супергідрофобну поверхню на кремніє травленням за допомогою KOH, а потім каталізували наночастки Au травленням HF й  $H_2O_2$  з наступною обробкою фторуванням. Підготовлена поверхня мала кут контакту  $168,1^\circ$  і крайовий кут гістерезису  $2^\circ$ .

Cortese Vet D'Amone [48] розробили супергідрофобні поверхні полідиметилсилоксана (PDMS), сполучаючи м'яку літографію та плазмову обробку. Літографія використалася, щоб підготувати шорсткість мікромасштабу на PDMS і була пізніше піддана плазмовому травленню, щоб одержати кут контакту з водою близько  $170^\circ$ .

#### **1.4 Методи створення текстурованих супергідрофобних поверхонь**

Систематична робота зі створення спеціальних текстур на поверхні матеріалу для надання їй супергідрофобних властивостей почалася в 1950-х роках. У дослідженні Деттра й Джонсона текстуровання поверхні досягалося шляхом набрискування на підкладку або диспергованих парафінових або фторвуглецевих восків, або нагрітої дисперсії скляних кульок мікрометрового розміру в розчині воску в гексане. Шляхом наступного

оплавлення поверхні надавалася різна шорсткість. У роботі [47] досліджений вплив шорсткості як на крайові кути, так і на гістерезис змочування.

Надалі було запропоновано безліч різних підходів до створення поверхневих текстур, необхідних для досягнення супергідрофобних властивостей. У цей час активно використовують наступні основні методи:

- нанесення товстих шарів димерів алкилкетенів методом витягу підкладки з розплаву з наступною кристалізацією покриття й утворенням фрактальної структури;
- полімеризація покриття з розчинів з утворенням губчатої фази на різних поверхнях;
- хімічне осадження з пари упорядкованих структур з наступною обробкою гідрофобними матеріалами;
- плазмове травлення поверхні полімерів;
- нанесення плівок матеріалів, що сублимуються;
- електроосадження й електрохімічне осадження наночасток і плівок з наступною обробкою гідрофобними матеріалами;
- застосування органічних і неорганічних наповнювачів із многомодальним розподілом часток по розмірах, убудованих у матрицю гідрофобного матеріалу;
- застосування темплатних методів для створення шорсткості з наступним видаленням темплата й обробкою гідрофобними матеріалами;
- контрольоване агрегування наночасток на поверхні, що призводить до многомодальної шорсткості, з наступною обробкою гідрофобними матеріалами;
- застосування фотолітографічних методів з наступною обробкою гідрофобними матеріалами;
- травлення поверхні матеріалів з наступною обробкою гідрофобними матеріалами.

Автори статті [52] для створення текстури на поверхні кремнію, покритого оксидною плівкою, застосовували метод хімічного осадження



вуглецевих нанотрубок, що стимулювали плазмою. Процес включає два основних етапи: нанесення на підкладку каталізатора у вигляді острівців нікелю шляхом розплавлення тонкої нікелевої плівки й вирощування на острівцях вуглецевих нанотрубок у плазменому розряді (у газовій суміші ацетилену й аміаку) постійного струму при тиску 4 мм рт. Ст. При плазмовому стимульованому хімічному осадженні забезпечується нормальна до підкладки орієнтація нанотрубок. Діаметр і число нанотрубок на одиницю поверхні задаються розміром і розподілом острівців каталізатора, а висота пропорційна часу осадження. Отримана таким методом текстура досить однорідна по розподілі нанотрубок по поверхні підкладки, а однорідність по висоті тим краще, чим менше їхня довжина. Однак значення крайових кутів, утворених краплями води на поверхнях, коливаються в інтервалі від 84 до 86°. Зокрема, саме через те що крайові кути  $< 90^\circ$ , при тепловій рівновазі можлива конденсація води в простір між нанотрубками. При цьому внаслідок капілярних ефектів відбувається об'єднання окремих трубок у пучки, що негативно позначається на експлуатаційних властивостях трубок. Наступна обробка поверхні вуглецевих трубок також виконується на основі хімічного осадження пар: при термічно активованому розкладанні гексафторпропіленоксиду утворюються радикали  $CF_2$ , які полімеризуються й формують тонкий шар політетрафторетилена на поверхні нанотрубок. У результаті виконання описаних вище процедур крайові кути натікання й відтікання на поверхнях, покритих «лісом» гідрофобізованих нанотрубок, досягають 170 й 160° відповідно.

Цікавий приклад досягнення супергідрофобного стану підкладок різної природи за рахунок плазмового травлення описаний Вудвардом із співавторами [10]. Плівку полібутадієну наносили на кремнієву (або із броміду калію) підкладку з розчину в толуолі й відпалювали для видалення слідів розчинника. Потім зразок поміщали у вакуумну камеру ( $2 \times 10^{-4}$  атм), заповнену тетрафторвуглецем, і включали електричний розряд. У результаті такої обробки поверхня полібутадієнової плівки здобувала шорсткість й

одночасно відбувалося фторування поверхневого шару. Ступінь шорсткості залежав як від потужності розряду, так і від часу витримки в розряді. Для досягнення супергідрофобного стану було необхідно, щоб середньоквадратичне значення шорсткості становило не менш 46,5 нм. Максимальне значення крайових кутів води на такій поверхні досягало  $175^\circ$ , а гістерезис не перевищував  $1^\circ$ .

### **1.5 Застосування високо- і супергідрофобних матеріалів і покриттів**

У наш час гідрофобні матеріали дуже широко використовують. Приведемо лише кілька прикладів застосування матеріалів, гідрофобність і супергідрофобність яких досягається підбором хімічного складу поверхні й спеціальної текстури.

За рахунок обробки поверхні супутникових антен супергідрофобними покриттями, розробленими японською корпорацією передової технології NTT значно знизилася адгезія снігу до металевої поверхні антен й, як наслідок, зменшилося число випадків порушення супутникового зв'язку.

Із застосуванням спеціальних структурованих покриттів на мікроситах створений ефективний пристрій для поділу водної й масляної фаз. Принцип дії таких сит заснований на використанні крайових кутів, що істотно розрізняються, утвореною водою й маслом на поверхні сита. Так, для води кут натікання  $> 156^\circ$ , а кут скочування  $\sim 4^\circ$ . У той же час стосовно масла поверхня виявлялася олеофільною. Водно-масляна емульсія в такому ситі швидко розділялася, тому що краплі масла, протікаючи через отвори сита, виявлялися в нижньому резервуарі.

З текстильних волокон з наноструктурованою поверхнею можна робити водозахисний одяг на бавовняній основі, а також випускати краватки й сорочки, що володіють властивістю самоочищення (не потрібно прання).

Дуже ефективним виявилось застосування супергідрофобних покриттів в електроенергетиці. Наприклад, при використанні проводів ліній

електропередачі, покритих супергідрофобними плівками, значно знизився шум, пов'язаний з коронними розрядами, викликуваними водними краплями на поверхні провідників.

Розроблено спеціальні гідрофобні покриття із многомодальною шорсткістю для поверхні силіконових ізоляторів високовольтних ліній електропередачі, що дозволяють значно знизити інтенсивність взаємодії матеріалу ізолятора з атмосферними опадами й, отже, зменшити струми витоку по поверхні таких ізоляторів.

Коротко зупинимося на застосуванні текстурованих гідрофобних матеріалів як адаптивних матеріалів, які змінюють свої властивості під зовнішнім впливом. Хімічні властивості й змочування таких матеріалів можуть мінятися під дією опромінення електричного поля, термообробки, обробки розчинами, у результаті зміни рН.

Оборотна зміна властивостей поверхні стосовно змочування під впливом Уф-випромінювання від супергідрофобної до супергідрофільного, виявлене для оксидів цинку, титану, олова, вольфраму, було використано фахівцями фірм «PPG Industries» й «Pilkington» для створення самоочисного скла. При самоочищенні реалізуються два механізми. Удень під впливом Уф-випромінювання відбувається, з одного боку, фотокаталітичне розкладання органічних забруднень, а з іншого боку – гідроффілізація поверхні за рахунок ініційованого випромінюванням додаткової адсорбції молекул води. З таких поверхонь бруд змивається або при випаданні опадів, або при штучному зрошенні. Після витримки поверхні в темряві протягом деякого часу відновлюється її супергідрофобний стан і починає діяти другий механізм, пов'язаний із захопленням забруднень, що мають слабку адгезію до скла, краплями води, що скачуються по супергідрофобній поверхні. При цьому, наприклад, у випадку гладкої поверхні ZnO, під впливом випромінювання кут виття зменшується від  $109^\circ$  до  $10^\circ$ , а на текстурованій поверхні від  $163^\circ$  до  $0^\circ$ .

Ще одне застосування змочування, що фотоперемикає, запропоновано в роботі [11]. Поверхню мембран з нанопористого алюмінію модифікували сумішшю спіропірана й гідрофобних молекул. Неопромінена мембрана містила спіропіран у неполярній формі, що забезпечував незмочування такої мембрани водяними розчинами. Під впливом Уф-випромінення спіропіран переходив у полярну мероціанінову форму, при цьому молекули води й розчинених іонів можуть проходити крізь мембрану. Таким чином, мембрана діє як фоточутливий затвор, що перемикає транспорт води й іонів, а також міняє іонну провідність.

Для боротьби з біообрастанням поверхонь може бути використане змочування що перемикає під впливом температури, що спостерігається в ряді систем, які мають нижню критичну температуру розчинення. Найбільш вивченим полімером, що володіє цією властивістю, є поли-(N-ізопропілацетамід) (PNIPAAm). Перехід змочування зв'язують зі зміною конформації молекул PNIPAAm, щеплених до поверхні. Такий конформаційний перехід при підвищенні температури викликає зміну кута змочування поверхні, покритої PNIPAAm, з 63 до 93°. Шляхом нанесення текстури у вигляді канавок мікрометрового розміру можна домогтися переходу від супергідрофобності до супергідрофільності з дуже малим гістерезисом змочування. Система витримує багаторазове перемикання режимів змочування без деградації покриття.

## Висновки до розділу 1

Під час аналізу літературних джерел та аналізу сучасного стану досліджень, що стосуються створення гідрофобних покриттів зроблено висновок про недостатність розкриття питання самох методик нанесення такого виду покриттів.

Проаналізовані сучасні методи створення текстурованих гідрофобних поверхонь. Показано, що на даний час гідрофобні поверхні виявляють великий інтерес в науці завдяки їх самоочищенню, тому актуальним завданням є створення поверхні алюмінію яка володіє супергідрофобними властивостями.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Опис нановолокон оксиду алюмінію

Нановолокона оксиду алюмінію (Nafen™) у цей час виробляються на підприємстві в Естонії. Ці волокна вирощують із алюмінієвого розплаву при наявності в ньому тугоплавкого компонента, що не змочуються, у твердій фазі. Швидкість виробництва становить 1 кг/ч. Волокна виходять у високо орієнтовано конфігурації. Умови виробництва можуть бути змінені для одержання волокон у діапазоні діаметрів від 5 нм до 20 нм. Вони мають надвисоку механічну міцність, міцність на розрив – 12 ГПа й модуль на розрив - 400 ГПа. Унікальними властивостями Nafen™ є сонаправленість, диспергованість, міцність, гідрофільність.

Нановолокона оксиду алюмінію (Nafen™) у цей час виробляється на дослідному підприємстві в Естонії. Ці волокна вирощують із алюмінієвого розплаву при наявності у ньому тугоплавкого компонента, що змочується, у твердій фазі. Швидкість виробництва становить (10 кг/годину). Волокна виходять у високо орієнтованій конфігурації. Готові продукти можна побачити на рисунку 2.1.

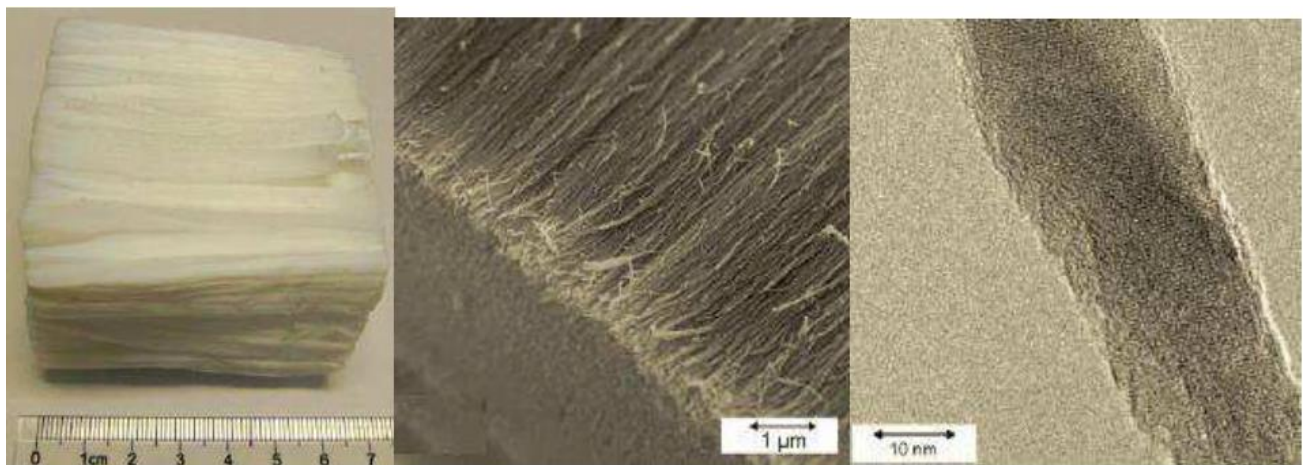


Рисунок 2.1 - Морфологія матеріалу Nafen™

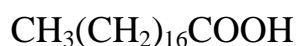
Умови виробництва можуть бути змінені для одержання волокон у діапазоні діаметрів від 5 нм до 20 нм. Діаметр волокна в даній партії є дуже рівномірним. Окремі волокна являють собою монокристали або ланцюжка монокристалів, що мають структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.2 Опис гідрофобних добавок

У якості гідрофобних добавок були використані жирні кислоти, а саме лауринова та стеаринова насичені жирні кислоти.

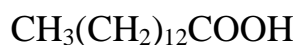
Всі жирні кислоти мало розчинні у воді, але їхньої солі утворюють у воді міцели, що мають гідрофобні властивості.

Стеаринова кислота є насиченою кислотою, оскільки між сусідніми атомами вуглецю немає подвійних зв'язків.



Це означає, що вуглеводний ланцюг є гнучким й може приймати форму кулі або витягатися в довгий зигзаг. Стеаринова кислота не розчиняється у воді й розчиняється в етанолі. Чиста стеаринова кислота - це біла віскоподібна тверда кристалічна речовина, що плавиться за температури 69 °С. Речовина без запаху.

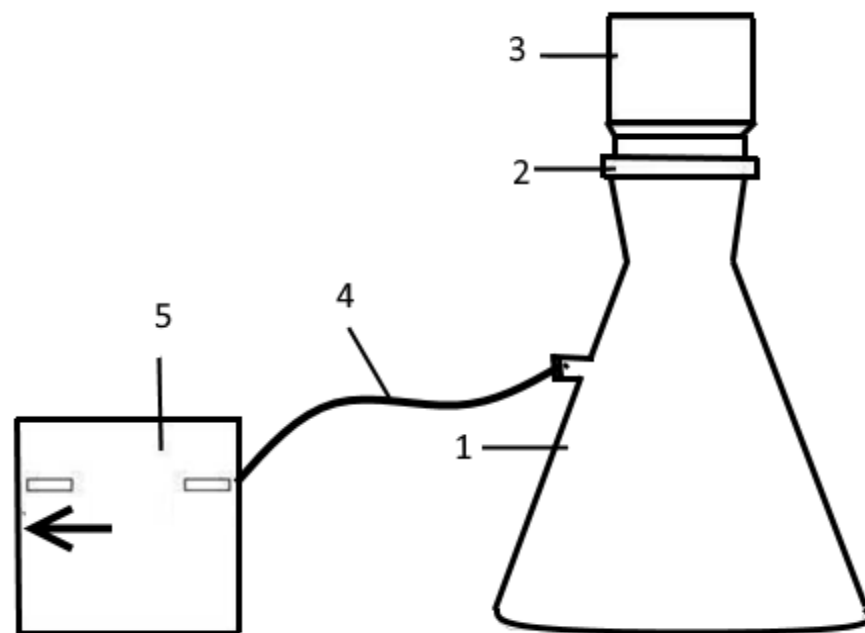
Лауринова кислота (додеканова кислота) є насиченою жирною кислотою з ланцюгом з 12 атомів вуглецю, що володіє багатьма властивостями середньоланцюгових жирних кислот.



У чистому вигляді це білий кристалічний порошок, нерозчинний у воді, температура плавлення 38,9 °С, температура кипіння 225°С. Має слабкий запах дитячого мила й використовується в багатьох милах і шампунях.

### 2.3 Установа гідрофобізації нановолокон

Для гідрофобізації волокон Nafen™ використовується установка (рисунок 2.2), яка складається з скляної вакуумної системи, що виготовляються з звичайного боросілікатного скла з низьким коефіцієнтом розширення, прилад працює по методу мембранної фільтрації, тобто досліджуваний розчин пропускають через мембранний фільтр, а тверді частки затримуються на поверхні фільтра.



- 1 - колба; 2 - скляний фільтр із лійкою; 3 - фільтрувальна лійка;  
4 - вакуумний шланг 5 - вакуумний насос

Рисунок 2.2 - Схема установки для гідрофобізації нановолокон

Скляний фільтродержатель із воронкою складається з колектору з підставкою у вигляді дискового фільтра. Лійка кріпиться до підставки за допомогою затиску. Кран дозволяє відключати й підключати лійку до джерела вакууму. Лійка відполірована й не має швів, на внутрішній стороні лійки нанесені риски, що дозволяють контролювати злитий об'єм у мілілітрах. Для створення вакууму використовується вакуумний насос.



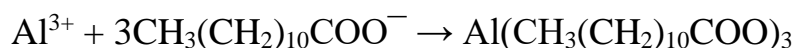
## 2.4 Методика гідрофобізації

Було відомо, що неопрацьована поверхня нановолокон оксиду алюмінію має гідрофільний характер. Супер гідрофобне покриття на алюмінієвій підложці синтезували в такий спосіб: поверхнева енергія шорсткуватої алюмінієвої підложки зменшувалася зануренням у розчин парафіну.

Одержання супергідрофобного покриття на поверхні нановолокон оксиду алюмінію містить у собі два етапи: спочатку створення гомогенного колоїдного розчину на основі кислоти та волокон, а потім методом вакуумної фільтрації за допомогою целюлозного фільтра формували щільні пористі диски.

Методика полягала в наступному. Чотири навішення нановолокон оксиду алюмінію (Nafen™) масою по 0,8 гр. які містилися в 150 мл розчину жирної кислоти з (концентрацією 1 мас %) в алкановій фракції C8-C12 (диметил-циклогексан, дициклогексил). Отриманий колоїдний розчин піддавали здрібнюванню на магнітній мішалці протягом 3 годин при 1000 об/хв. Після перемішування суміш витримувалась у розчині протягом тижня.

Таким чином, на поверхні волокон гідроксиду алюмінію відбувалося утворення гідрофобного шару у зв'язку із присутністю карбоксильної групи, що реагує з атомом Al у процесі дегідратації, відповідно до реакції (15).



На рисунку 2.3 показано зображення растровим електронним мікроскопом гідрофобних нановолокон оксиду алюмінію. В наслідок хімічної взаємодії, функціональна група приєднується на поверхню оксиду алюмінію, замінюючи тим самим гідроксильну функціональну групу.

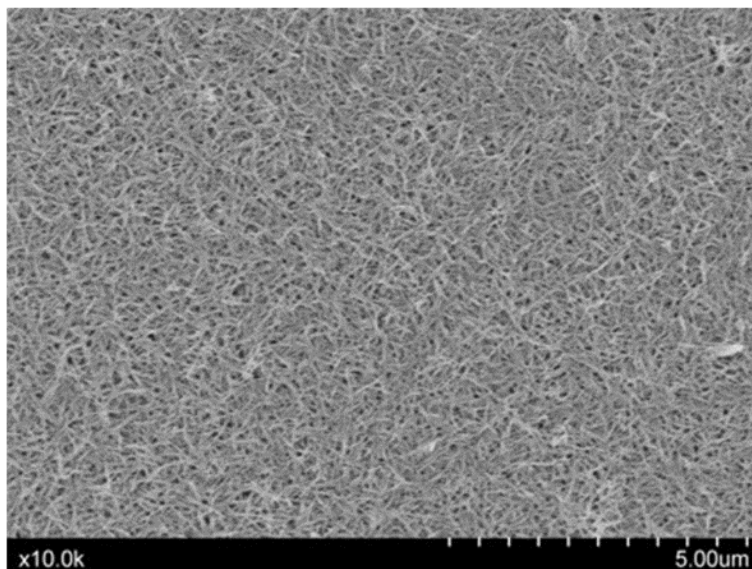


Рисунок 2.3 - Гідрофобна поверхня пористого диску МП 4

Колоїдний розчин спочатку очищується гексаном (5 циклів промивання по 100 мл) для того щоб видалити зайві залишки жирних кислот. Потім промиту суміш диспергували ультразвуковою обробкою для тонкого здрібнення Nafen™. Здрібнення твердих тіл здійснювалося в 50 мл гексану протягом 3-5 хвилин до одержання гомогенного колоїдного розчину. Далі колоїдний розчин пропускали через вакуум-фільтр з ацетат-целюлози. Це було проведено для зневоднювання нано волокон оксиду алюмінію.

Процес зневоднювання можна розділити на дві основні операції: перша це утворення осаду й заключний етап - це сушіння. Так само, проводилась відкачка повітря, це пов'язане з тим, що утворення осаду відбувається тільки під дією сили вакууму. Сила вакууму спрямована перпендикулярно до сили ваги. В якості дискових вакуум-фільтрів використовувались ацетат-целюлозні фільтри із середнім розміром пор близько 1,5 мкм.

Отримані щільно-пористі диски діаметром 49-50 мм на заключному етапі піддавалися сушінню в муфельній печі за температури 100 - 110 °С. В результаті проведених досліджень по сушці дисків запропонований наступний технологічний режим:

- нагрів печі до 353 К; - витримка 30 хв;
- нагрів печі до 393 К; - витримка 3 години;
- охолодження з піччю.

Проведені експерименти показали доцільність сушки зневодненого диску при 393 К зі скороченням часу до 3,5 годин.

## 2.5 Методика виміру контактного кута з водою

Оптичний аналіз крапель, що висять на дозуючій голці або тих, що потрапили на тверду поверхню, полегшує визначення різних поверхневих і межфазних параметрів. Контактний кут, обумовлений змочуванням поверхні водою. Експериментальний вимір контактного кута допомагає при розробці поверхневих покриттів, композиційних матеріалів, фарб і лаків або засобів для чищення.

Метод «сидячої» краплі заснований на визначенні геометричних параметрів малої краплі, що перебуває на волокні. Крапля вважається малою, якщо вона задовольняє умові:

$$R^2 < 2\gamma/\rho g, \quad (2.1)$$

де  $R$  – радіус краплі;

$\gamma$  - поверхневий натяг рідини;

$\rho$  - щільність рідини;

$g$  - прискорення сили ваги.

Звичайно радіус краплі повинен лежати в межах  $2r_o < R < 3r_o$  (де  $r_o$  – радіус волокна). Малі розміри краплі й незначна довжина периметра змочування забезпечують можливість швидкого досягнення рівноваги.

Визначення кута змочування зводиться до фотографування краплі й виміру відстані між крапками меридіальної кривої, у яких радіус краплі становить половину екваторіального радіуса (рис. 2.4).

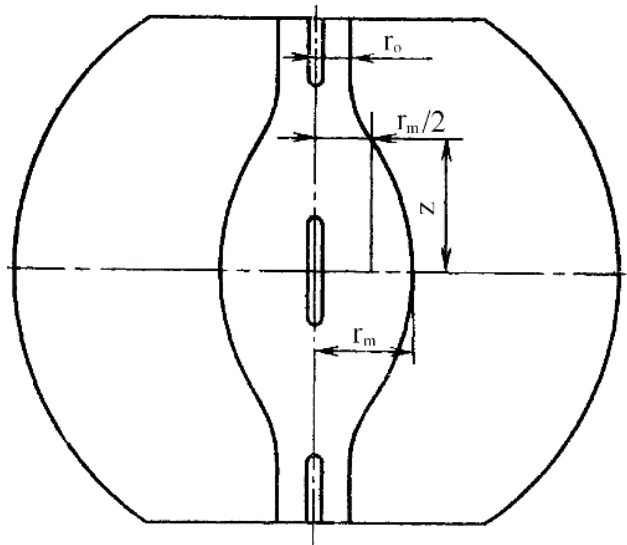


Рисунок 2.4- Геометричні параметри краплі для визначення кута змочування методом сидячої краплі

Оптичний аналіз крапель води обсягом 5 мл, поміщених на тверду поверхню, полегшує визначення різних поверхневих і межфазних параметрів. Кут контакту характеризує змочуваність мембрани рідиною. Експерименти були проведені три рази в трьох краплях на кожному зразку.

Рівновага векторних сил визначає контактний кут на трифазній лінії контакту висадженої краплі. Поверхнева енергія твердого тіла діє уздовж твердої поверхні. Енергія роздягнула фаз тверде тіло - рідина діє в протилежному напрямку, а поверхнєве тяжіння рідини діє тангенціально до поверхні краплі. Це можна описати скалярним рівнянням, рівнянням Юнга

$$\cos\theta = \frac{S - SL}{L} \quad (2.1)$$

Крапля проглядається в профілі під час виміру кута контакту. Програмне забезпечення для обробки зображень розпізнає й записує контур

краплі показаний на рисунку 2.5, а також базову лінію на границі роздягнула тверде тіло-рідина, і підганяє математичну функцію до форми краплі.

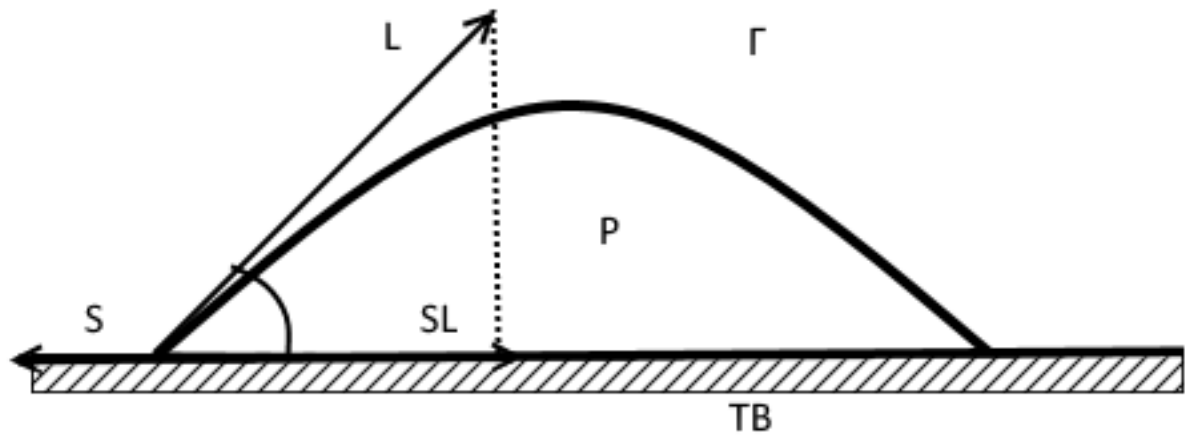


Рисунок 2.5 - Кут контакту на лінії зіткнення твердої речовини, рідини й газу

## 2.6 Методика термічного аналізу

Термічний аналіз проведений на приладі SDT Q600 (рисунок 2.6), технічні характеристики якого представлені в таблиці 2.1. Цей прилад дозволяє одночасно реєструвати зміни маси зразка (термогравиметричний аналіз) і процеси, що супроводжуються виділенням або поглинанням тепла (диференціальна скануюча калориметрія/диференціальний термічний аналіз), по цих результатах можна точно визначити, чи є визначений тепловий ефект реакцією розкладання, окислювання або фазовим переходом.

Термогравиметричний аналіз TGA вимірює масу зразка залежно від температури.

Диференціальний термічний аналіз DTA, визначає різниця температур між зразком й інертною еталонною речовиною вимірюється залежно від температури.



Рисунок 2.6 - Термоаналізатор SDT Q600

Таблиця 2.1 - Технічні характеристики приладу

Діапазон температур	від кімнатної до 1500°C
Швидкість нагрівання - до 1000°C	від 0,1 до 100°C/хв.
Швидкість нагрівання - від 1000 до 1500°C	від 0,1 до 25°C/хв.
Охолодження печі	від 1500 до 50°C за < 30 хв.
Маса зразка до	200 мг (350 мг з чашкою)
Калориметрична точність / відтворюваність	±2%
Чутливість ДТА	0,001°C
Термопари	Pt/Pt-Rh (тип R)
Вакуум	до 7 Па (0,05 тор)
Тиглі	Платинові: 40 мкл, 110 мкл Керамічні (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 40 – 90 мкл

## **Висновки до розділу 2**

У другому розділі розглянуті властивості нановолокн алюмінію, жирних кислот та представлені методики для гідрофобізації нановолокон, вимірювання контактного кута з водою, та методика термічного аналізу.

## РОЗДІЛ 3

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ОТРИМАННЯ ГІДРОФОБНОГО ПОКРИТТЯ

#### 3.1 Дослідження змочуваності поверхні водою

Зв'язування довгого непозитивного кінця жирної кислоти з поверхнею Nafen™ створює поверхню з низькою енергією. Це збільшує кут контакту з водою. Виміряні кути контакту з водою представлені в таблицях 3.1-3.2. У таблицях використовується наступні позначення: CA (L) - лівий крайовий кут, CA (R) - правий крайовий кут і CA (M) - середній крайовий кут по двох величинах. На рисунках 3.1–3.2 представлені зображення з оптичного приладу МП-4.

Таблиця 3.1 - Результати вимірів для лауринової кислоти

Номер вимірювання	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	152,9	152,9	152,9
2	154,2	154,3	154,2
3	153,4	153,2	153,5
Середнє значення	153,5		

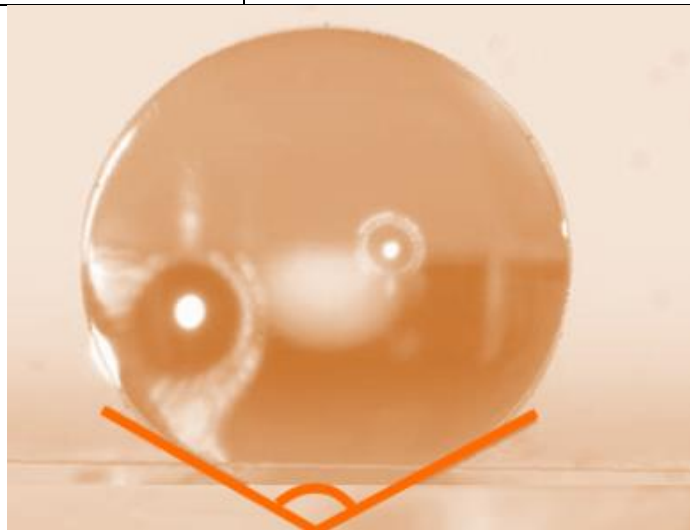


Рисунок 3.1 - Фотографія краплі води на поверхні утвореної лауриновою  
кислотою



Таблиця 3.2 - Результати вимірювань для стеаринової кислоти

Номер вимірювання	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	153,9	153,7	154,1
2	156,3	156,2	156,3
3	154,0	153,8	154,1
4	153,2	153,1	153,2
5	153,5	153,6	153,5
Середнє значення	154,2		

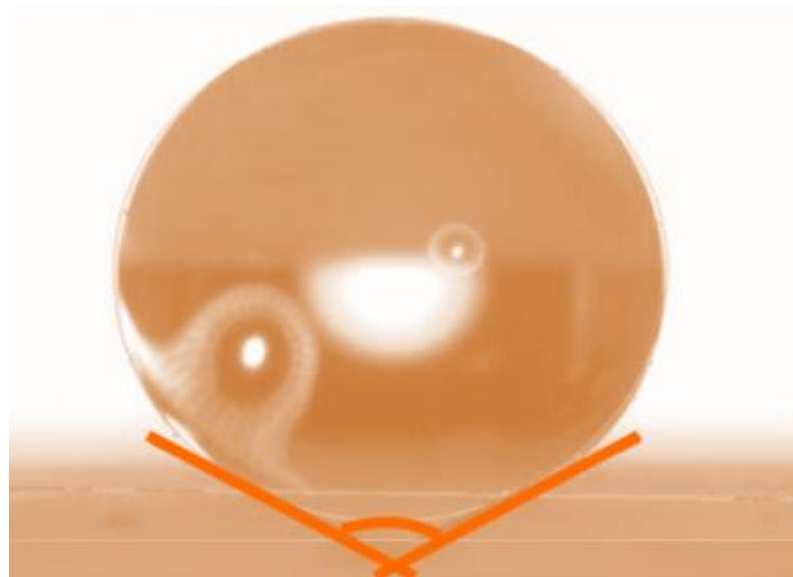


Рисунок 3.2 - Фотографія краплі води на поверхні утвореної стеариновою кислотою

З приведених результатів виходить, що два з трьох видів гідрофобізації дозволяють отримувати супергідрофобні покриття. Така відмінність в кутах для олеїнової кислоти пояснюється наявністю подвійного зв'язку, у зв'язку з цим на поверхні присутній вільний електрон, який поляризується вище і, отже, олеїнова кислота змочується краще, тим самим ми отримуємо найтонший шар з усіх.

### 3.2 Старіння і дегідратація супергідрофобних покриттів

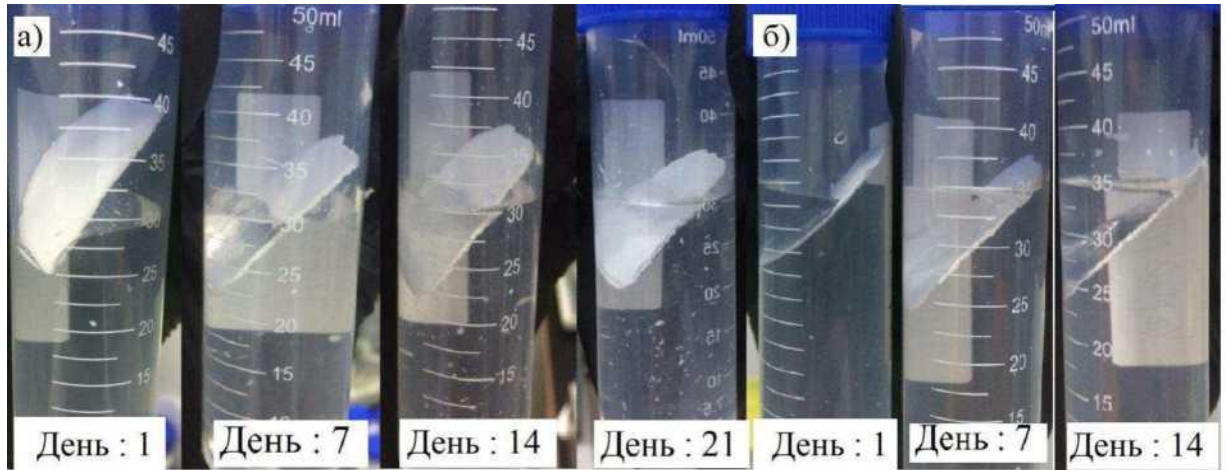
Здатність гідрофобних і супергідрофобних матеріалів зберігати гідрофобні властивості в робочих умовах має головне значення при оцінці і виборі їх областей використання. Старіння і руйнування, характеризується втратою гідрофобних властивостей. Вони визначаються як властивостями покриття, так і умовами і характером його взаємодії з довкіллям.

Був проведений наступний експеримент. Зразки були поміщені в пробирки з водою на 5 тижнів. Через три тижні, були проведені проміжні виміри кута контакту с водою, для цього зразки були витягнуті з води і висушені в муфельній печі при температурі 150 °С впродовж 4 годин і далі за допомогою оптичного приладу МП-4 були виміряні контактні кути з водою. Після цього зразки знову помістили у воду на два тижні, у кінці експерименту була повторена методика з виміром кінцевих результатів контактного кута з водою. Отримані дані представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Результати вимірювань контактного кута з водою

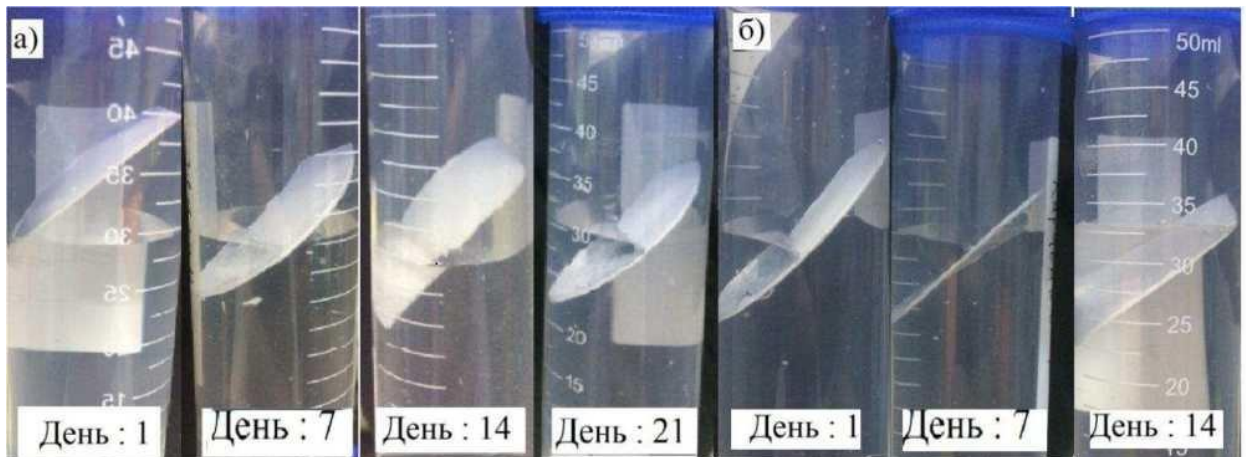
Зразок	Середнєзначення кута змочування,°	
	1-е вимочування	2-е вимочування
Лауринова кислота	116.3	122
Стеаринова кислота	141.6	127,6

На рисунках 3.3-3.4 показані плаваючі зразки у воді. Гідрофобні зразки, занурені у воду, почали плавати на поверхні води і частково занурилися у воду. Супергідрофобні нановолокна оксиду алюмінію відштовхують воду і не змочуються. На рисунку 3.5 показані зображення краплі води на гідрофобній поверхні.



а - перше вимочування; б - друге вимочування

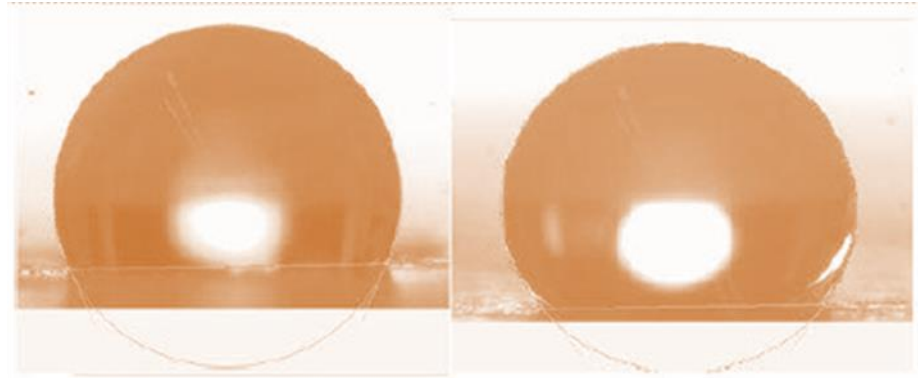
Рисунок 3.3 - Мембрани нановолокон оксиду алюмінію поміщені в воду, фотографії Nafen™ гідрфобізованого лауриною кислотою



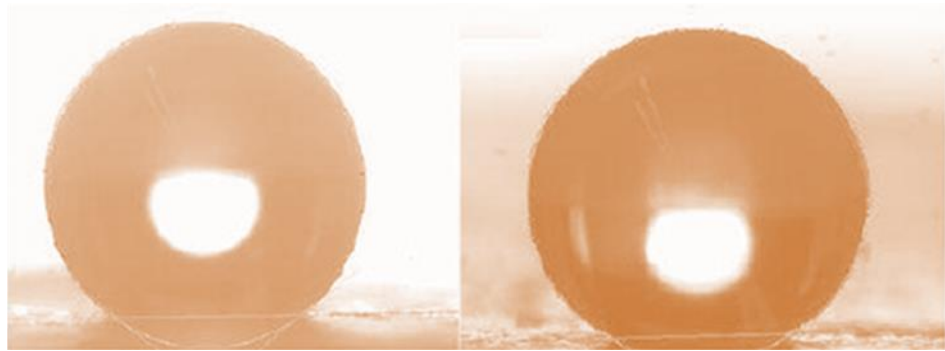
а - перше вимочування; б - друге вимочування

Рисунок 3.4 - Мембрани нановолокон оксиду алюмінію поміщені в воду, фотографії Nafen™ гідрфобізованого стеариною2кислотою

На рисунку 3.6 представлений графік залежності змін контактного кута від часу витримки у воді для різних типів гідрофобізаторів.



а



б

а - зображення краплі води на лауриновій кислоті; б - зображення краплі води на стеариновій кислоті

Рисунок 3.5- Фотографії краплі води об'ємом 5 мл на гідрофобних поверхнях через 3 тижні і через 5 тижнів

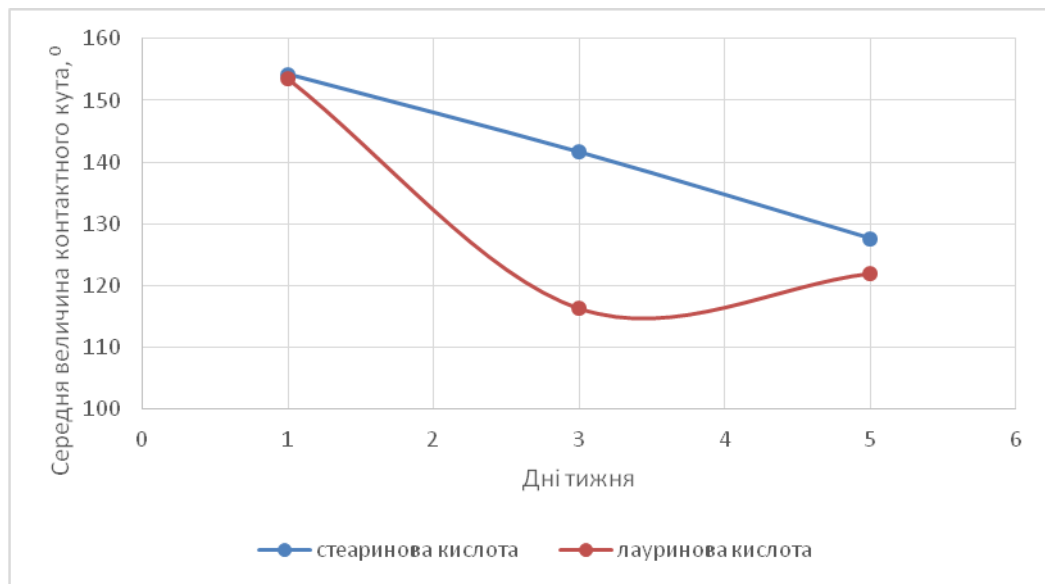


Рисунок 3.6 - Залежність контактного кута від часу витримки в воді

### 3.3 Дослідження термічних властивостей отриманих покриттів

Синхронний термічний аналіз застосовувався для визначення кількості жирної кислоти на нановолокнах і її зв'язності з поверхнею нановолокон. Були отримані дані у присутності кисню і в аргоні. У присутності кисню ми визначали кількість по масі жирних кислот, а у вакуумі- температуру руйнування зв'язку між функціональною групою і нановолокном. Отримані результати представлені в таблицях 3.4 та 3.5.

Таблиця 3.4 - Дані дослідження TGA / DTG

Зразок кислоти	Аргон		Зольний залишок, %
	Пік випаровування кислоти, °C	Масова частка жирної кислоти, %	
Лауринова	453,67	10,6	84,8
Стеаринова	375,0	17,8	76,2

Таблиця 3.5 - Дані дослідження TGA / DTG

Зразок кислоти	Кисень		Зольний залишок, %	Температура кипіння кислоти, °C
	Масова частка жирної кислоти, %	Температура горіння кислоти		
Лауринова	10,3	288,22	84,0	298,9
Стеаринова	18,2	295,48	75,4	376

Проведений розрахунок функціональних груп для кількісного визначення масової долі мономолекулярного шару утвореного при хемосорбції жирних кислот на поверхні. Для лауринової кислоти він склав 200,3 г/мол, а для стеаринової кислоти - 284,48 г/моль.

У таблиці 3.6 представлено теоретичний вміст жирних кислот в мономолекулярному шарі на поверхні нановолокон і дійсний спад маси в результаті синхронного термічного аналізу.

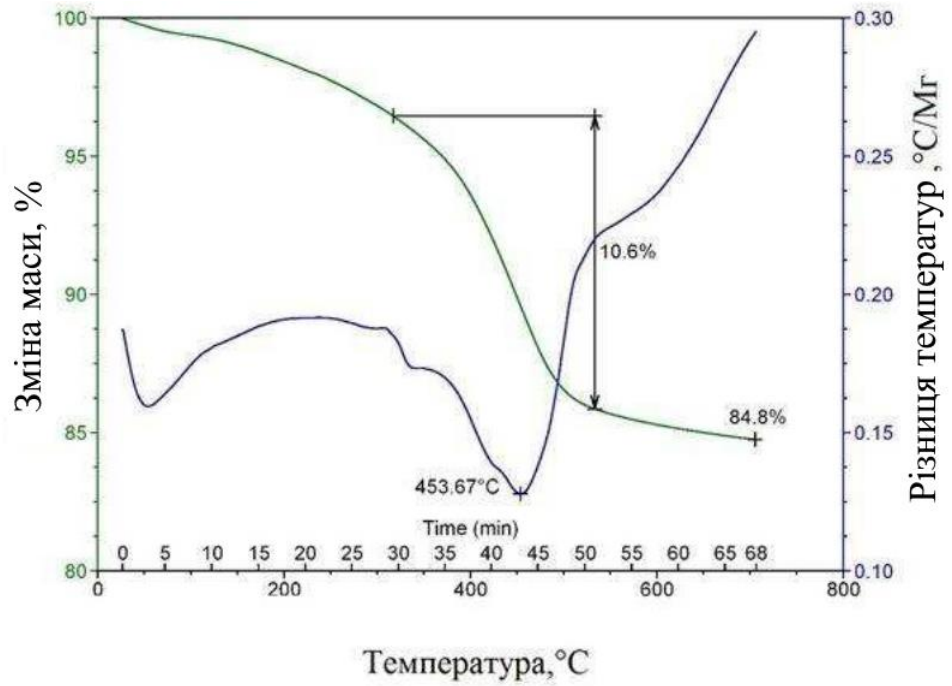
Таблиця 3.6 - Результати дослідження

Зразок	Вміст жирних кислот, %	$\Delta m$ , %
Лауринова	8,9	10,3
Стеаринова	12,64	11,8

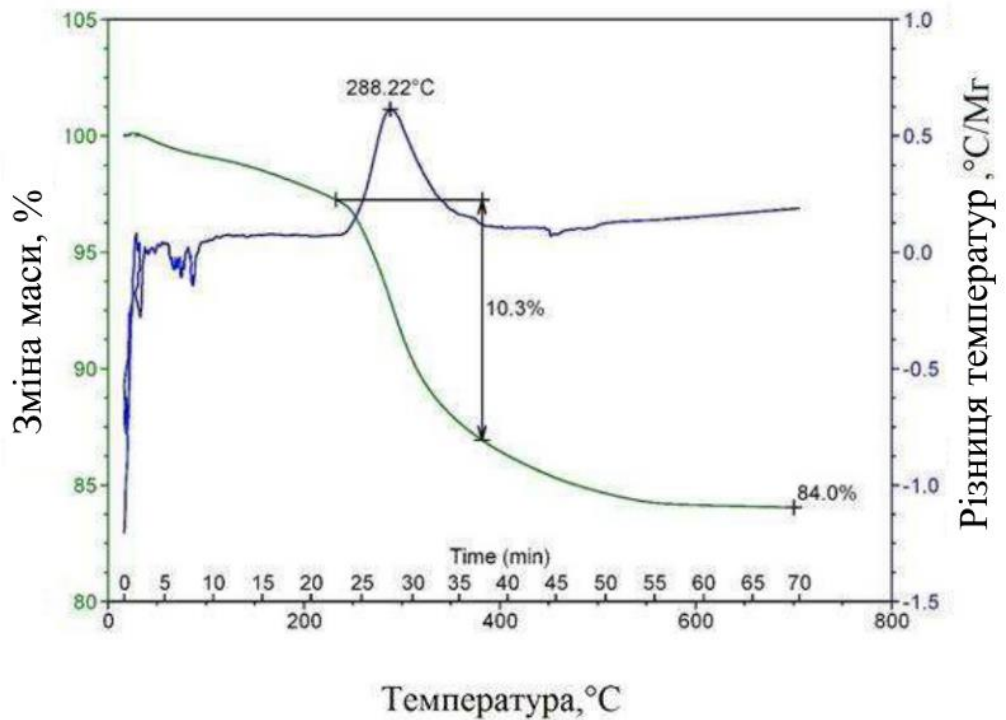
Для зразка з лауриною кислотою представленого на рисунку 3.7, крива TGA показує етапи втрати маси, пов'язані з втратою компонентів в результаті горіння і випару. Метод дозволяє вивчати розкладання продуктів і матеріалів і зробити висновки про їх окремі складові. При вимірі TGA / DTG інформація про вагу реєструється одночасно, це дозволяє виявляти і оцінювати ендотермічні або екзотермічні ефекти. На верхній діаграмі на рисунку 22 показані криві TGA і DTG виміряні, в інертній атмосфері. Нижня діаграма є відповідними кривими, виміряними в атмосфері кисню.

Крива TGA на верхньому рисунку характеризується двома ендотермічними піками, перший при 50 °C що характеризує видалення розчинника з поверхні, а другий пік при 453,67 °C характеризує випар лауринової кислоти, особливість полягає в тому, що  $t_{\text{кип}}$  для лауринової кислоти 298,9 °C, отримана різниця в температурі пояснюється тим, що лауринова кислота сидить на поверхні нановолокон під дією хімічних зв'язків і отже відбувається розрив зв'язків. Спад маси, що доводяться на пік видалення жирної кислоти, склала 10,6 і 4,6% доводиться на розчинник і загальний спад маси склав 15,2%.

У нижній області крива TGA показує, горіння лауринової кислоти. Процес горіння супроводжується розкладанням компонентів, розривом хімічних зв'язків з утворенням газоподібних продуктів, таких як вода, діоксид вуглецю або вуглеводнів. В результаті на кривій є екзотермічний пік при 288,22 °C і він говорить про окислення лауринової кислоти і спад маси кислоти склав 10,3%. Цей екзотермічний пік не симетричний і, отже, в ньому говорить залишкова фракція розчинника і загальний спад маси склав 16%.



*a*



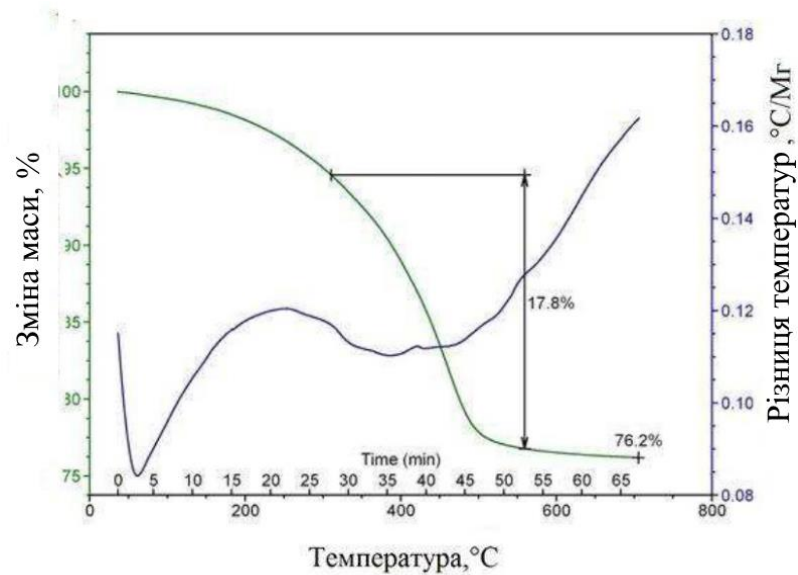
*б*

*a* - випаровування кислоти в атмосфері аргону

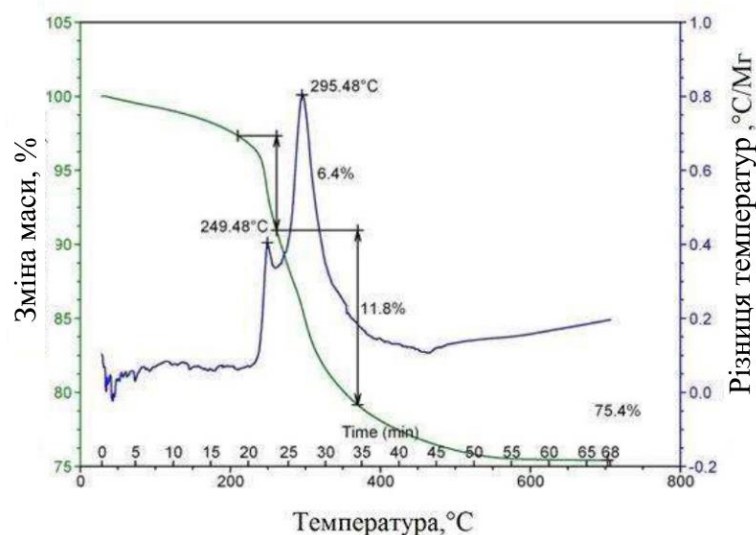
*б* - горіння кислоти в кисні

Рисунок 3.7 - Термограма зразка лауринової кислоти

Крива TGA для стеаринової кислоти на верхньому рисунку 3.8, *а*, характеризується двома ендотермічними піками, перший при 50 °С, що характеризує видалення розчинника з поверхні, тобто алканової фракції, а другий широкий пік характеризує випар стеаринової кислоти, ця кислота також сидить на поверхні на нановолокні під дією хімічних зв'язків і в період випару розривається хімічний зв'язок взаємодії і, отже, кислота йде з поверхні нановолокон,  $t_{\text{кип}}$  для стеаринової кислоти 376 °С.



*а*



*б*

*а* - випаровування кислоти в атмосфері аргону, *б* - горіння кислоти в кисні

Рисунок 3.8 - Термограма зразка стеаринової кислоти



Спад маси, що доводяться на пік видалення жирної кислоти, склала 17,8 % і 6 % доводиться на розчинник і загальний спад маси склав 23,8%.

У нижній області крива TGA показує, горіння стеаринової кислоти. В результаті на кривій є екзотермічний пік при 295,48 °C і він говорить про окислення стеаринової кислоти і залишкової алканової фракції розчинника, спад маси кислоти склав 11,8 % і 6,4 % що доводяться на слабо летючу фракцію нефраса. Два екзотермічні піки говорять про те, що більший свідчить горінню стеаринової кислоти і менший пік розчиннику. Особливість цього типу гідрофобизатора полягає в тому, що стеаринова кислота важко вимивається з поверхні і для цього треба більше часу вимивати кислоту, і наступна особливість, що частина кислоти випаровується при температурі кипіння, а інша частина відщепляється від з'єднання і випаровується в ділянці високих температур, усі ці особливості говорять про необхідність оптимізації товщини гідрофобного шару стеариновою кислотою.

### Висновки до розділу 3

Розроблена методика гідрофобного апретування нановолокон оксиду алюмінію жирними кислотами. Методика полягала в наступному: було взято два типи гідрофобізаторів (жирних кислот) та нановолокна оксиду алюмінію. Ці компоненти змішувалися в розчин жирної кислоти спільно з алкановою фракцією з подальшим подрібненням на магнітній мішалці впродовж 3 годин. Далі суміш витримувалась в розчині протягом тижня. Потім отримані суміші промивалися на фільтрі і диспергувалися в гексані за допомогою ультразвукової обробки, до отримання гомогенного колоїдного розчину. У кінці методом вакуумної фільтрації за допомогою ацетат-целюлозного фільтру були сформовані щільні пористі диски (мембрани).

Проведений аналіз гідрофобних властивостей нановолокон оксиду алюмінію полягав у вимірі контактного кута з водою за допомогою оптичного приладу для виміру крайового кута. Для лауринової кислоти контактний кут з водою склав  $153,5^\circ$ ; для стеаринової кислоти  $154,2^\circ$ . Якість гідрофобізації нановолокон висока, про це говорить величина контактного кута більше  $145^\circ$ , що відповідає супергідрофобному стану поверхні для цих двох типів гідрофобізаторів.

За допомогою термічного аналізу визначили кількість жирної кислоти на нановолокнах і її зв'язності з поверхнею нановолокон. Для лауринової кислоти спад маси склав 10,4 % і температура руйнування зв'язку між кислотою і нановолокном  $288,22^\circ\text{C}$ ; для стеаринової кислоти 17,8% і температура руйнування  $295,48^\circ\text{C}$ .

## РОЗДІЛ 4

### РОЗРАХУНОК ВИТРАТ НА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 4.1 Організація виконання науково-дослідної роботи

##### 4.1.1 Планування етапів науково-дослідної роботи

Планування науково-дослідної роботи (НДР) включає визначення складу і послідовності виконання етапів і робіт по ним, їх трудомісткості, тривалості і календарних термінів виконання.

При проведенні дослідження можна виділити наступні етапи, приведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Перелік етапів НДР по нанесенню гідрофобних покриттів

Номер етапу	Етап НДР	Зміст етапу
1	2	3
1	Літературний огляд і постановка завдання дослідження	1.1 Видача завдання. 1.2 Збір, вивчення, аналіз інформації по вітчизняним і зарубіжним джерелам. 1.3 Узгодження і затвердження мети і завдання дослідження. 1.4 Виявлення можливих напрямів дослідження. 1.5 Затвердження програми дослідження. 1.6 Підбір складу виконавців.
2	Теоретичні дослідження	2.1 Огляд властивостей ноноволокон алюмінію. 2.2 Огляд методів, які використовуються для нанесення гідрофобних покриттів. 2.3 Розробка методики дослідження.

Продовження таблиці 4.1

1	2	3
3	Експериментальні дослідження	3.1 Методика гідрофобізації 3.2 Методика виміру контактного кута з водою 3.3 Методика термічного аналізу 3.4 Дослідження змочуваності поверхні водою 3.5 Старіння і дегідратація супергідрофобних покриттів
4	Узагальнення і оцінка результатів дослідження	4.1 Аналіз і обробка отриманих даних проведеного дослідження. 4.2 Техніко-економічна оцінка отриманих результатів. 4.3 Розробка пропозицій і рекомендацій по подальших дослідженнях. 4.4 Оформлення звіту досліджень.
5	Заключний	5.1 Приймання науково-дослідної роботи. 5.2 Захист науково-дослідної роботи.

#### 4.1.2 Визначення трудомісткості виконання НДР

Для визначення трудомісткості запланованих робіт найчастіше застосовується метод ймовірнісних оцінок. Його суть полягає в тому, що безпосередній виконавець робіт оцінює максимальну  $T_{\max,i}$  і мінімальну  $T_{\min,i}$  трудомісткість роботи. На основі цих оцінок визначається очікувана трудомісткість  $T_{\text{оч},i}$  (чол-діб) робіт по формулі (4.1)

$$T_{\text{оч},i} = \frac{3T_{\min,i} + 2T_{\max,i}}{5}, \quad (4.1)$$

При визначенні трудомісткість роботи, згідно таблиці 4.1, приймаємо наступну оцінку

Номер етапу	$T_{\max}$	$T_{\min}$
1	10	6
2	9	5
3	29	22
4	11	8
5	7	5

Визначаємо трудомісткість першого етапу:

$$T_{\text{оч},1} = \frac{3 \cdot 6 + 2 \cdot 10}{5} = \frac{38}{5} = 7,8; \text{ приймаємо } T_{\text{оч},1} = 8 \text{ чол-діб.}$$

Визначаємо трудомісткість другого етапу:

$$T_{\text{оч},2} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 9}{5} = \frac{33}{5} = 6,6; \text{ приймаємо } T_{\text{оч},2} = 7 \text{ чол-діб.}$$

Визначаємо трудомісткість третього етапу:

$$T_{\text{оч},3} = \frac{3 \cdot 22 + 2 \cdot 29}{5} = \frac{124}{5} = 24,8; \text{ приймаємо } T_{\text{оч},3} = 25 \text{ чол-діб.}$$

Визначаємо трудомісткість четвертого етапу:

$$T_{\text{оч},4} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 11}{5} = \frac{46}{5} = 9,1; \text{ приймаємо } T_{\text{оч},4} = 9 \text{ чол-діб.}$$

Визначаємо трудомісткість п'ятого етапу:

$$T_{\text{оч},5} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 7}{5} = \frac{29}{5} = 5,8; \text{ приймаємо } T_{\text{оч},5} = 6 \text{ чол-діб.}$$

#### 4.1.3 Визначення числа виконавців НДР

Для виконання дослідницької роботи приймається наступний склад виконавців. У таблиці 4.2 наведена кількість виконавців необхідних для виконання НДР.

Таблиця 4.2 – Кількість виконавців НДР

Номер етапу	Виконавець НДР	Кількість виконавців, $P_i$ , чол.
1	студент	1
2	Лаборант, студент	2
3	інженер лаборант, студент	4
4	інженер лаборант, студент	2
5	інженер лаборант, студент	2

Таким чином, для виконання дослідницької роботи потрібно:

- для першого етапу потрібно 1 спеціаліст,  $P_1 = 1$ ;
- для другого етапу потрібно 2 спеціаліста,  $P_2 = 2$ ;
- для третього етапу потрібно 4 спеціаліста,  $P_3 = 4$ ;
- для четвертого етапу потрібно 2 спеціаліста,  $P_4 = 2$ ;
- для п'ятого етапу потрібно 2 спеціаліста,  $P_5 = 2$ .

#### 4.1.4 Розрахунок тривалості етапів НДР

Тривалість етапів дослідження  $t_{оч,i}$  розраховується по формулі (4.2)

$$t_{оч,i} = \frac{T_{оч,i}}{P_i \cdot K_{внi}}, \quad (4.2)$$

де  $T_{оч,i}$  – очікувана трудомісткість виконання даної роботи, чол-діб;  
величина  $T_{оч,i}$  обирається згідно розрахунку за рівнянням (5.1)

$P_i$  – кількість виконавців, чол.; величина  $P_i$  обирається згідно таблиці 5.2;

$K_{вн}$  – коефіцієнт виконання норми (приймається  $K_{вн}=0,97$ )

Тривалість 1 етапу:

$$t_{\text{оч},1} = \frac{8}{1 \cdot 0,97} = 8,25; \text{ приймаємо } t_{\text{оч},1} = 8 \text{ діб};$$

Тривалість 2 етапу:

$$t_{\text{оч},2} = \frac{7}{2 \cdot 0,97} = 3,6; \text{ приймаємо } t_{\text{оч},2} = 4 \text{ доби};$$

Тривалість 3 етапу:

$$t_{\text{оч},3} = \frac{25}{4 \cdot 0,97} = 6,44; \text{ приймаємо } t_{\text{оч},3} = 6 \text{ діб};$$

Тривалість 4 етапу:

$$t_{\text{оч},4} = \frac{9}{2 \cdot 0,97} = 4,64; \text{ приймаємо } t_{\text{оч},4} = 5 \text{ діб};$$

Тривалість 5 етапу:

$$t_{\text{оч},5} = \frac{6}{2 \cdot 0,97} = 3,09; \text{ приймаємо } t_{\text{оч},5} = 3 \text{ доби}.$$

4.1.5 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи

При невеликій кількості робіт по етапах і виконавців, основним документом планування виконання НДР є стрічковий графік.

Відрізком горизонтальної прямої показується тривалість етапу роботи від першого до останнього дня роботи. Згідно розрахункам, виконаним у розділі 4.1.4, загальна тривалість робіт склала 26 днів. За розрахованими даними будуємо стрічковий графік, який наведено у таблиці 4.3.

## 4.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження

Кошторисну калькуляцію складають на весь об'єм робіт по темі. Для визначення витрат для проведення дослідження необхідно розрахувати:

- витрати на основні матеріали;
- витрати на заробітну плату;
- витрати на амортизацію використаного устаткування;
- витрати на електроенергію;
- накладні витрати.

### 4.2.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

У дану статтю включаються всі витрати на придбання матеріалів, виробів і напівфабрикатів, необхідних для безпосереднього виконання роботи по темі з урахуванням транспортно-заготовчих витрат.

Транспортно-заготовчі витрати  $S_{тр.з}$  складають 2 % від сумарних витрат на основні матеріали і розраховуються по формулі (4.3)

$$S_{тр.з} = \sum S_m \cdot 0,02, \quad (4.3)$$

де  $S_m$  – сумарні витрати на основні матеріали, грн.



Таблиця 4.3 – Стрічковий графік проведення науково-дослідної роботи

Етапи	Трудомісткість, чол-дів	Кількість виконавців, чіол.	Тривалість етапів, дів	Виконання робіт по робочих днях																										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
1	8	1	8	■	■	■	■	■	■	■	■																			
2	7	2	4							■	■	■	■																	
3	25	4	6											■	■	■	■	■	■											
4	9	2	5																	■	■	■	■	■						
5	6	2	3																								■	■	■	

Сумарні витрати на основні матеріали при виконанні НДР наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Розрахунок вартості матеріалів по науково-дослідній роботі

Найменування матеріалів	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна за одиницю, грн.	Всього витрат, грн.
Персональний комп'ютер	шт.	1	4000,0	4000,0
Вакуумний фільтр	шт.	1	250,0	250,0
Лауринова кислота	кг	1,0	70,0	70,0
Волокна NAFEN	кг	2,0	650,0	1300,0
Стеаринова кислота	кг	1,0	80,0	80,0
Разом				5700,0
Транспортно-заготівельні витрати, у розмірі 2%	–	–	–	114,0
Разом				5814,0

#### 4.2.2 Розрахунок витрат на амортизацію устаткування

Витрати на амортизацію ( $S_{ам}$ ) використаного при дослідженнях устаткування визначаються по формулі

$$S_{ам} = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_{ам,i}}{100} \cdot K_{уст,i} \cdot \frac{T_{вик,i}}{T_{можл,i}}, \quad (5.4)$$

де  $\alpha_{ам,i}/100$  - норма амортизаційних відрахувань для даного виду устаткування або приладу;

$K_{уст,i}$  - вартість устаткування або приладу і-го вигляду, грн;

$T_{вик,i}$  - тривалість використання даного і-го виду устаткування або приладу в дослідницькій роботі, год.;

$T_{можл,i}$  - можливе число годин використання і-го виду устаткування або приладів на протязі року;

$N$  – кількість устаткування, шт..

При однозмінній роботі  $T_{можл,i}$  приймається 2000 годин.

Розрахунок витрат на амортизацію устаткування і приладів приведений у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Витрат на амортизацію устаткування

Найменування устаткування	К-ть одиниць	Ціна за одиницю, грн.	Норма амортизації, %	Тривалість використання, год.	$S_{ам}$ , грн.
Персональний комп'ютер	1	4000,0	15	55	16,5
Вакуумний фільтр	1	250,0	15	24	0,45
Разом					16,95

#### 4.2.3 Розрахунок затрат на електроенергію

Вартість електроенергії ( $S_e$ ) витраченої на проведення дослідження визначають по формулі

$$S_e = \sum_{i=1}^N T_e \cdot N_{a,i} \cdot T_{вик,i} \cdot m_i, \quad (5.5)$$

де  $T_e$  - тариф за кожен споживаний кВт·год., грн;

$N_{a,i}$  - середня споживана потужність і-го виду устаткування, кВт;

$T_{вик,i}$  - тривалість використання і-го виду устаткування або приладу, год.;

$m_i$  - кількість устаткування і-го вигляду, шт.

Тариф за 1 кВт електроенергії з урахуванням ПДВ складає 0,92 грн.

Розрахунок витрат на електроенергію наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 6.6 – Витрати на електроенергію

Найменування устаткування	К-ть одиниць	Середня потужність, кВт	Кількість годин використання, год.	Тариф за 1кВт·год., грн.	Усього витрат, грн.
Персональний комп'ютер	1	0,500	52	0,92	23,92
Вакуумний фільтр	1	1,2	24	0,92	26,5
Разом					50,42

#### 4.2.4 Розрахунок заробітної плати і відрахувань

В розрахунок заробітної плати входять наступні статті: основна заробітна плата наукових, інженерно-технічних і допоміжних працівників, зайнятих

виконанням робіт по темі; додаткова заробітна плата, що включає виплати по оплаті чергових і додаткових відпусток, на виконання державних і суспільних доручень, винагороди.

Заробітна плата ( $Z_{\text{вик},i}$ ) виконавців НДР розраховується по формулі

$$Z_{\text{вик},i} = \frac{Z_{\text{окл},i}}{T_{\text{місяць}}} \cdot T_{\text{етапу}}, \quad (5.6)$$

де  $Z_{\text{окл},i}$  – посадовий оклад, грн;

$T_{\text{місяць}}$  – кількість робочих днів в місяці, днів;

$T_{\text{етапу}}$  – тривалість певного етапу, днів.

Величина заробітної плати по темі може бути представленою за формою, яка наведена у таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 Величина заробітної плати

Виконавець	К-ть, чол.	Оклад, грн.	Тривалість, дні	Оплата праці, грн.
Лаборант	1	5051	21	4821,41
Провідний інженер	1	5051	14	2525,5
Разом				7576,5

Заробітна плата лаборанта-технолога  $Z_{\text{вик}}^{\text{лаб}}$ :

$$Z_{\text{вик}}^{\text{лаб}} = \frac{5051}{22} \cdot 21 = 4821,41 \text{ грн.}$$

Заробітна плата провідного інженера  $Z_{\text{инж}}$ :

$$Z_{\text{инж}} = \frac{5051}{22} \cdot 14 = 3214,27 \text{ грн.}$$

Нарахування на фонд оплати праці  $Z_{нарах}^{фот}$  складає 37,5 % (або 0,375) від загального фонду заробітної плати  $Z_{заг}$ :

$$Z_{нарах}^{фот} = \frac{Z_{заг} \cdot 37,5}{100} = \frac{8035,68 \cdot 37,5}{100} = 3012,38 \text{ грн}$$

#### 4.2.5 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис витрат на науково-дослідну роботу визначається на весь об'єм виконуваних робіт. Кошторис витрат наведено у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Iss. з/п	Статті витрат	Всього витрат	
		грн.	%
1	Витрати на матеріали	5814,0	35,3
2	Основна заробітна плата	7576,5	46,0
4	Нарахування на фонд оплати праці (37,5 %):	3012,38	18,29
5	Амортизаційні відрахування	16,95	0,1
6	Витрати на електроенергію	50,42	0,31
Разом		16470,25	100

## Висновки до розділу 4

Для проведення науково-дослідної роботи був побудований стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 26 днів. В економічній частині розрахований звідний кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 16470,25 грн.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Під час аналізу літературних джерел та аналізу сучасного стану досліджень, що стосуються створення гідрофобних покриттів зроблено висновок про недостатність розкриття питання самох методик нанесення такого виду покриттів.

Проаналізовані сучасні методи створення текстурованих гідрофобних поверхонь. Показано, що на даний час гідрофобні поверхні виявляють великий інтерес в науці завдяки їх самоочищенню, тому актуальним завданням є створення поверхні алюмінію яка володіє супергідрофобними властивостями.

Розроблена методика гідрофобного апретування нановолокон оксиду алюмінію жирними кислотами. Методика полягала в наступному: були узяті два типи гідрофобізаторів, нановолокна оксиду алюмінію поміщалися в розчин жирної кислоти спільно з алкановою фракцією з подальшим подрібненням на магнітній мішалці впродовж 3 годин. Далі суміш витримувалась в розчині протягом тижня. Потім отримані суміші промивалися на фільтрі і диспергувалися в гексані за допомогою ультразвукової обробки, до отримання гомогенного колоїдного розчину. У кінці методом вакуумної фільтрації за допомогою ацетат-целюлозного фільтру були сформовані щільні пористі диски (мембрани).

Аналіз гідрофобних властивостей нановолокон оксиду алюмінію полягав у вимірі контактного кута з водою за допомогою оптичного приладу для виміру крайового кута. Для лауринової кислоти контактний кут з водою склав  $153,5^\circ$ ; для стеаринової кислоти  $154,2^\circ$ . Якість гідрофобізації нановолокон висока, про це говорить величина контактного кута більше  $145^\circ$ , що відповідає супергідрофобному стану поверхні для цих двох типів гідрофобізаторів.

За допомогою термічного аналізу визначили кількість жирної кислоти на нановолокнах і її зв'язності з поверхнею нановолокон. Для лауринової кислоти спад маси склав 10,4 % і температура руйнування зв'язку між кислотою і нановолокном  $288,22^\circ\text{C}$ ; для стеаринової кислоти 17,8% і температура руйнування  $295,48^\circ\text{C}$ . За даними синхронного термічного аналізу показаний

надлишок жирних кислот на поверхні нановолокон, що говорить про необхідність оптимізації товщини гідрофобного шару.

Проведено дослідження, спрямоване на визначення здатності гідрофобних матеріалів зберігати гідрофобні властивості в робочих умовах. В результаті експерименту виявили, що отримані матеріали впродовж тривалого часу зберігають свої гідрофобні властивості. Так для поверхні гідрофобного лауриноюю кислотою середнє значення контактного кута склало  $122^\circ$ , а для стеаринової кислоти  $127,6^\circ$



## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Yu, Y., Zhao Z. H., Zheng Q. S. Mechanical and superhydrophobic stabilities of two-scale surfacial structure of lotus leaves. *Langmuir*, 2007. Vol. 15. Iss. 23. P. 8212-8216.
2. Hamamoto-Kurosaki M., Okumura K. On a moving liquid film and its instability on tex-tured surfaces. *The European Physical Journal*, 2009. Vol. 283. Iss. 30. P. 55-61.
3. Cao L. Hu H. H., Gao D. Design and fabrication of micro-textures for Inducing a superhydro-phobic behavior on hydrophilic materials. *Langmuir*, 2007. Vol. 8. Iss. 23. P. 4310-4314.
4. Chen W., Fadeev A.Y., Hsieh M. C., Oner D., Youngblood J., McCarthy T. J. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*, 1999. Vol. 10. Iss. 15. P. 3395-3399.
5. Tuteja A., Choi W., Ma M., Joseph M., Sarah M. Designing superoleophobic surfaces. *Langmuir*, 2007. Iss. 318. P. 1618-1622.
6. Zisman W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid construction. Washington, 1964. 51 p.
7. Tsujii K. Yamamoto T., Onda T., Shibuichi S. Super oil-repellent surfaces. *Angewand te Chemie*, 1997. Iss. 109. P. 1042-1044.
8. Baldacchini T., James, E.C., Ming, Z., Mazur, E. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 2006. Vol. 11. Iss. 22. P. 4917-4919.
9. Ahuja A., Taylor J. A., Lifton V., Sidoren-ko A. A., Salamon T. R., Lobaton E.J., Kolodner P., Krupenkin T. N. Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superlyophobic surfaces. *Langmuir*, 2008. Vol. 24. Iss. 1. P. 9-14.
10. Coulson S.R. Woodward S., Badyal J. P. S., Brewer S. A., Willis C. Ultralow surface energy plasma polymer films. *Chemistry of Materials*, 2000. Vol.7 Iss. 12. P. 2031-2038.

11. Zhao N., Zhang X., Li Y., Lu X., Sheng S., Zhang X., Xu J. Self-organized polymer aggregates with a biomimetic hierarchical structure and its superhydrophobic effect. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 2007. Vol. 49. Iss. 2. P. 91-97.
12. Cebeci F.C., Zhai Z., Cohen L., Rubner R.E., Wu M.F. Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings. *Langmuir*, 2006. Vol. 22. Iss. 6. P. 2856-2862.
13. Wenzel R. N. Surface Roughness and Contact Angle. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1949. Iss. 9. P. 1466-1467.
14. Takahiro K., Kenji Y., Shigenori F., Toshikazu E. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009. Vol. 21. Iss. 106. P. 8435-8840.
15. Marmur, A. Wetting on Hydrophobic Rough. *Langmuir*, 2003. - Iss. 20. P. 8343-8348.
16. Nosonovsky M. Multiscale roughness and stability of superhydrophobic bio-mimetic interfaces. *Langmuir*, 2007. Vol. 23. Iss. 6. P. 3157-3161.
17. Johnson R.E., Dettre R.H. Contact angle hysteresis. *Langmuir*, 1964. Iss. 43. P. 112-135.
18. Patankar N.A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 2007. Vol. 4. Iss. 19. P. 1249-1253.
19. Lafuma A., Quere D., Lafuma A. *Nature Materials*, 2003. Iss. 2. P. 457-460.
20. Barbieri L., Wagner E., Hoffmann P. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. *Langmuir*, 2007. Vol.23. Iss. 4. P. 1723-1734.
21. Drelich J. Chibowski E. Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control. *Langmuir*, 2010. Vol.26. Iss. 24. P. 18621-18623.
22. Cheng Y. The apparent state of droplets on a rough surface. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 2009. Vol.52. Iss. 2. P. 233-238.

23. Ma M., Hill R.M., Lowery J.L., Fridrikh S.V., Rutledge G.C. Electrospun poly block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir*, 2005. Vol.12. Iss. 21. P. 5549-5554.
24. Ma M., Gupta M., Li Z., Zhai L., Gleason K.K., Cohen R.E., Rubner M.F., Rutledge G.C. Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity . *Advanced materials*, 2007. Iss. 19. P. 255-259.
25. Krupenkin T.N., Taylor J.A., Wang E. N., Kolodner P., Hodes M., Salamon T.R. Reversible wetting - dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces. *Langmuir*, 2007. Vol.23. Iss. 18. P. 9128-9133.
26. Deng X., Mammen L., Butt H., Vollmer D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science*, 2012. Vol. 335. Iss. 6064. P. 67-70.
27. Sas I., Gorga R.E., Joines J.A., Thoney K.A. Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part Polymer Physics*, 2012. Iss. 50. P. 824-845.
28. Hosono E., Fujihara S., Honma I., Zhou H. Superhydrophobic Perpendicular NanopinFilm by the Bottom - Up Process. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. Vol. 127. Iss. 30. P. 13458-13459.
29. Ozaydin-Ince G., Coclite A.M., Gleason K.K. CVD of Polymeric Thin Films: Applications in Sensors, Biotechnology, Microelectronics and Organic Electronics, Microfluidics, MEMS, Composites and Membranes. *Reports on Progress in Physics*, 2012. Iss. 75. P. 1255-1257.
30. Li Y., Li L., Sun J. Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. Iss. 122. P. 6265-6269.
31. Latthe S.S., Imai H., Ganesan V., Rao A.V. Superhydrophobic Silica Films by Sol-Gel Co-precursor Method. *Applied Surface Science*, 2009. Iss. 256. P. 217-222.
32. Wang X., Ding B., Yu J., Wang M. Engineering Biomimetic Superhydrophobic Surfaces of Electrospun Nanomaterials. *Nano Today*, 2011. Iss. 6. P. 510-530.

33. Bellanger H., Darmanin T., Guittar F. Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories. *Chemical Reviews*, 2014. Iss. 144. P. 2694-2716.
34. Cao L., Hu H.H., Gao D. Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials. *Langmuir*, 2007. Iss. 23. P. 4310-4314.
35. Yussuf A.A., Al-Saleh M.A. Investigation of Polypropylene Montmorillonite Clay Nanocomposite Films Containing a Prodegradant Additive. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. Vol. 26. Iss. 1. P. 275-290.
36. Kulkarni A., Bambole V.A., Mahanwar P.A. Effect of rolling on the structure of fibrous materials obtained by electrospinning. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010. Iss. 49. P. 427-441.
37. Castano O., Eltohamy M., Kim H. Electrospinning technology in tissue regeneration. *Nanotechnology*, 2011. Iss. 1. P. 127-140.
38. Park S.A., Park K., Yoon H., Son J.G., Min T., Kim G.H. Highly oriented electrospun polycaprolactone nanofibers prepared by a field-controllable electrode and rotating collector. *Journal of Applied Physics*, 2009. Iss. 97. P. 1361-1366.
39. Reneker D. H., Yarin A.L., Zussman E., Xu H. Nanofiber formation in the presence of an external magnetic field in electrospinning. *Journal of Polymer Engineering*, 2008. Iss. 41. P. 5345-5349.
40. Awal A., Sain M. Cellulose-polymer based green composite fibers by electrospinning. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012. Vol. 20. Iss. 3. P. 690-697.
41. Uppal R., Bhat G., Eash C., Akato K. Meltblown nanofiber media for enhanced quality factor. *Fibers and Polymers*, 2013. Vol. 14. Iss. 4. P. 660-668.
42. Kilic A., Oruc F., Demir A. Effects of polarity on electrospinning process. *Textile Research Journal*, 2008. Vol. 78. Iss. 6. P. 532-539.
43. Muthuraman T. N. Development and optimization of an alternative electrospinning process for high throughput. *North Carolina State University Raleigh*, 2012. 70 p.

44. Cho D., Zhou H., Cho Y., Audus D., Joo Y.L. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives. *Journal of Materials Science*, 2010. Iss. 51. P. 6005-6012.
45. He J.H. Liu Y., Xu L. Electrospun nanoporous nonwoven materials. *Thermal Science*, 2010. Iss. 26. P. 1275-1287.
46. Zhao Y., Li M., Lu Q., Shi Z. Superhydrophobic Polyimide Films with a Hierarchical Topography: Combined Replica Molding and Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir*, 2008. Iss. 24. P. 12651-12657.
47. Xiu Y., Liu Y., Hess D.W., Wong C.P. Mechanically Robust Superhydrophobicity on Hierarchically Structured Si Surfaces. *Journal of Nanotechnology*, 2010. Iss. 21. P. 701-705.
48. Cortese B., D'Amone S., Manca M., Viola I., Cingolani R., Gigli G. Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces. *Langmuir*, 2008. Iss. 24. P. 2712-2718.
49. Aghayan M., Hussainova I., Gasik M., Kutuzov M., Friman M. Coupled thermal analysis of novel alumina nanofibers with ultra-high aspect ratio. *Thermochimica Acta*, 2013. Iss. 574. P. 140-144.
50. Бригинець Р. В., Свідерський В. А. Властивості поверхні оксиду алюмінію різного фазового складу. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ім. А. С. Бережного*, 2013. Випуск 113. С. 71-77.
51. Мекердічан А.Л. Особливості гідрофобного покриття нановолокон оксиду алюмінію. *Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів (Запоріжжя, 24–27 листопада 2020 р.)*. ІННІ ЗНУ. Запоріжжя: ЗНУ, 2020. С. 32-33.
52. Пащенко А. А., Воронков М. Г., Свидерский В. А. Гидрофобный вспученный перлит. Київ : Наук, думка, 1977. 201 с.
53. Сальник В. Г., Свщерський В. А., Черняк Л. П. Фізико-хімічна механіка дисперсних структур у технології будівельного фарфору. К. : Знання, 2012. 158 с.

54. Свідерський В. А., Сальник В. Г., Черняк Л. П. Фізико-хімічні властивості каолінів і каоліновмісних глин та їх водних дисперсії. К. : Знання, 2012. 166 с.

55. Пащенко А. А., Свидерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии . К. : Техника, 1988. 136 с.