

Нанотехнологии получения супергидрофобных материалов

Выполнил: Филимонцев
Илья, ученик 10 класса

Руководитель:
Филимонцева Любовь
Ильинична, учитель физики



п. Пурпе
2017 г.

Актуальность исследования

Одно из направлений в нанотехнологиях – создание супергидрофобных материалов.

«Эффект лотоса» или супергидрофобность поверхности в природе явление не уникальное и свойственно многим растениям или насекомым. Хотя «эффект лотоса» в природе наблюдался давно, систематическое исследование этого явления учеными началось чуть более 10 лет назад, а получать самые разные материалы, обладающие супергидрофобностью, стало возможным лишь в связи с получением наноматериалов и развитием nano- и микротехнологий. Чем лучше человечество исследовало супергидрофобные материалы, тем очевиднее становились преимущества использования таких материалов в быту и в технологии.

В настоящий момент развивается несколько востребованных областей использования супергидрофобных материалов, и это уже даёт колоссальный экономический эффект. Нанотехнологии являются ключевым фактором для создания новых супергидрофобных покрытий.

Проблема исследования

Выяснить физические основы создания супергидрофобных материалов и получить представление о том, какую пользу они могут принести как в быту, так и на производстве.

Цель исследования:

Рассмотрение теоретических основ создания супергидрофобных материалов и выяснение практической значимости создания таких материалов.

Задачи исследования

- Изучить теоретический материал о супергидрофобных материалах с помощью образовательных ресурсов онлайн-платформы «Стемфорд».
- Испытать экспериментальным путем эффективность супергидрофобных покрытий на примере водоотталкивающего спрея.
- Представить проект на школьной научно-практической конференции.

Объект исследования:

существующие нанотехнологии получения супергидрофобных материалов.

Предмет исследования:

супергидрофобные покрытия.

Гипотеза исследования

Создание супергидрофобных материалов – одно из прорывных направлений развития нанотехнологий, востребованное в современном мире.

Методы исследования

- **Анализ образовательных и информационных ресурсов по направлению исследования.**
- **Проведение экспериментов, исследований.**
- **Обработка и анализ полученных экспериментальных данных.**
- **Теоретическое обобщение.**

Практическая значимость исследовательской работы

В работе исследуется одно из самых востребованных направлений развития нанотехнологий – создание супергидрофобных покрытий.

Разработка и производство устойчивых к загрязнению и самоочищающихся поверхностей находят всё более широкое распространение и применение в строительной, автомобильной, обувной промышленности, авиации, электроэнергетике.

Глава 1. Теоретическая часть. Супергидрофобные материалы

Как с гуся вода

Многие, наверное, слышали поговорку «как с гуся вода». Своим происхождением она обязана особой жирной смазке, покрывающей перья водоплавающих птиц, что позволяет каплям воды свободно стекать с перьев и выходить им из воды сухими.

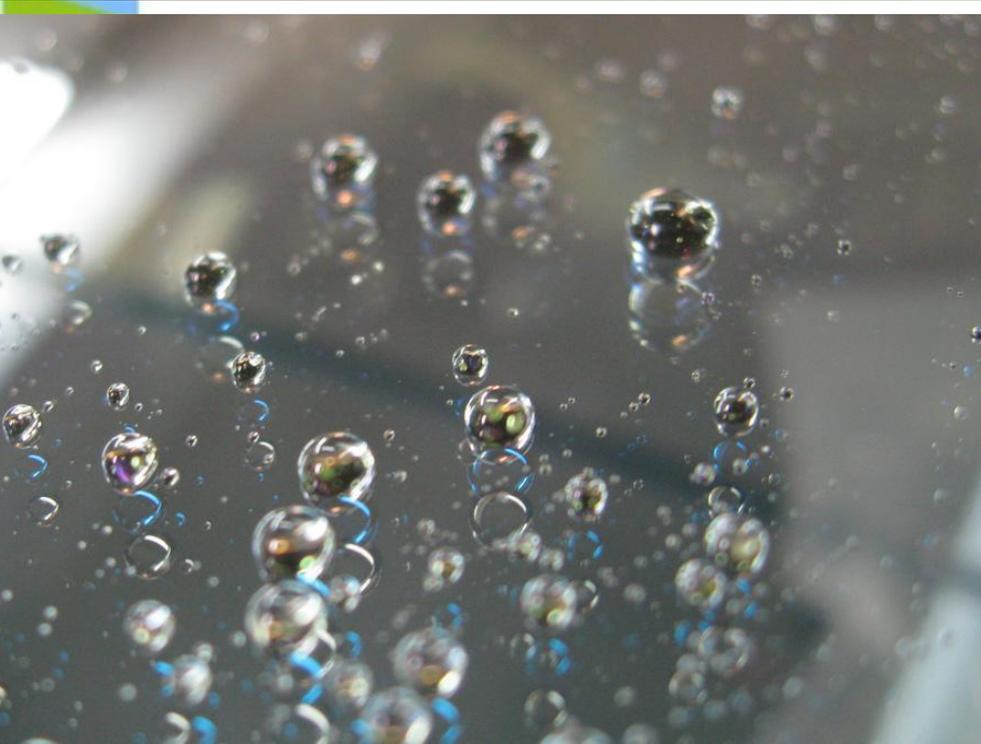


Гидрофобность

Ученые давно пытаются разработать защитные материалы, позволяющие уберечь одежду, обувь, облицовочные материалы и другие поверхности от влаги, плесени и загрязнений. Зачастую для этих целей используют различные водоотталкивающие спреи, в основе которых лежит *свойство гидрофобности*.



Гидрофобность – это характеристика вещества, которое стремится «избежать» контакта с водой, то есть заставляет воду не растекаться, а сворачиваться в капли при попадании на поверхность. Данное свойство характеризует малое сродство вещества к воде, обусловленное силами межмолекулярного взаимодействия. Гидрофобные вещества обладают *низкой поверхностной энергией*.



Несмачиваемыми материалами называют материалы различного химического состава, при попадании на которые жидкость не может свободно растечься, а находится в виде капель. В зависимости от природы жидкости (водная или масляная основа) несмачиваемым материалам приписывают как минимум 1 из следующих свойств:

Гидрофобность

«боязнь» воды,
«стремление»
уменьшить
контакт с водой.



Супергидрофобность

сверх «боязнь» воды,
практически полная
несмачиваемость
водой.



Олеофобность

«боязнь» масла,
«стремление»
уменьшить
контакт
с маслом.



Суперолеофобность

сверх «боязнь» масла,
практически полная
несмачиваемость
жидкостями на
масляной основе.



Краевой угол



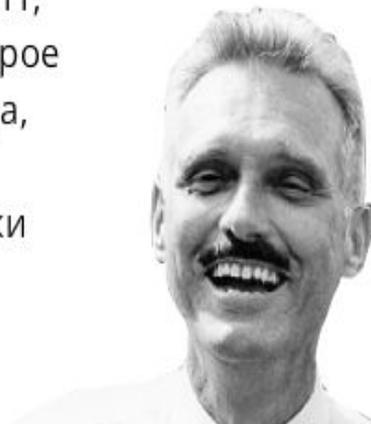
Краевой угол (угол смачивания или контактный угол) – угол, образованный поверхностью твердого тела с касательной, проведенной к поверхности капли жидкости из точки контакта.

Угол скатывания – минимальный угол наклона поверхности, при котором происходит скатывание капли жидкости (вводится только для определения супергидрофобных поверхностей).

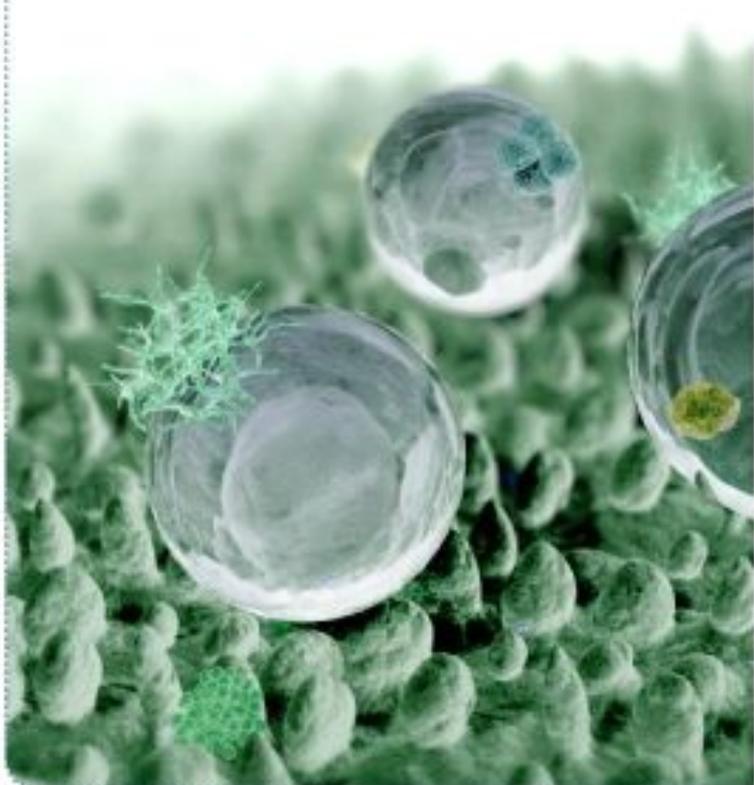


«Эффект лотоса»

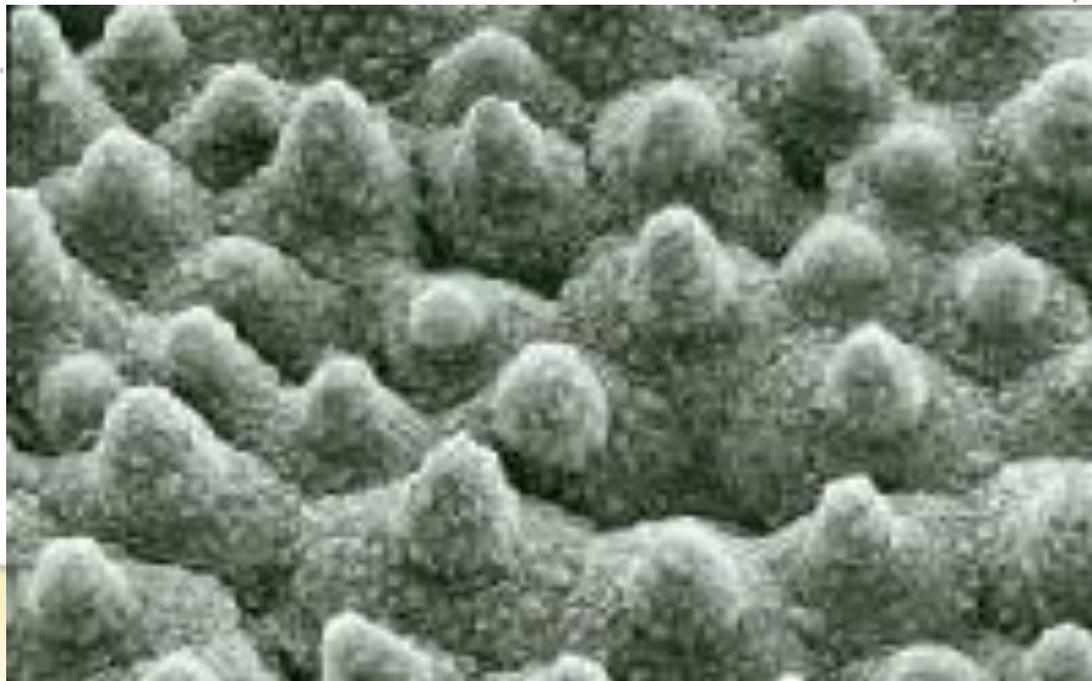
В 1997 году немецкие ботаники Кристоф Найнус и Вильгельм Бартлотт, изучая листья лотоса, описали интересное природное явление, которое получило название «*эффект лотоса*». Он заключается в том, что вода, попадающая на листья лотоса, сворачивается в сферические капли и легко скатывается при малейшем наклоне, унося при этом частички пыли и грязи, то есть происходит самоочищение поверхности.







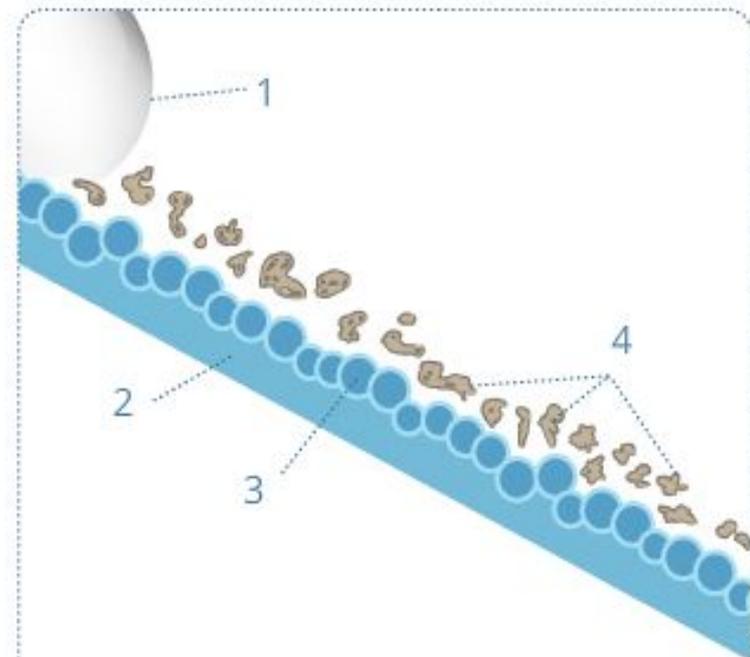
Ученые обнаружили, что на поверхности листа находятся своеобразные «шипы» размером 5-10 микрометров, образованные гидрофобными веществами. Шипы в свою очередь покрыты более тонкими «ворсинками» (до 100 нм). Эти элементы шероховатости образуют так называемую иерархическую структуру (микро+ нано). Капли воды, попадающие на поверхность листа лотоса, не растекаются, а «салятся» на гидрофобные «шипы» в виде шарикообразных капелек. В этом и заключается «эффект лотоса».



Супергидрофобность лотоса заключается в специфическом рельефе – шероховатости, состоящей из гидрофобных микро- и наношипов. Капли воды имеют очень маленькую площадь соприкосновения с поверхностью, сила адгезии (прилипания) становится также минимальной.

Капли не могут удерживаться на листе и скатываются, унося с собой пыль, споры грибов и другие загрязнения, очищая поверхность.

На обычной поверхности такого эффекта нет, так как капли воды и частицы загрязнения имеют большую площадь контакта с поверхностью. Для листьев лотоса площадь контакта капли воды и листа – менее 1% от площади капли.



- 1 – капля воды
- 2 – лист лотоса
- 3 – супергидрофобное покрытие
- 4 – частицы грязи

SLIPS-

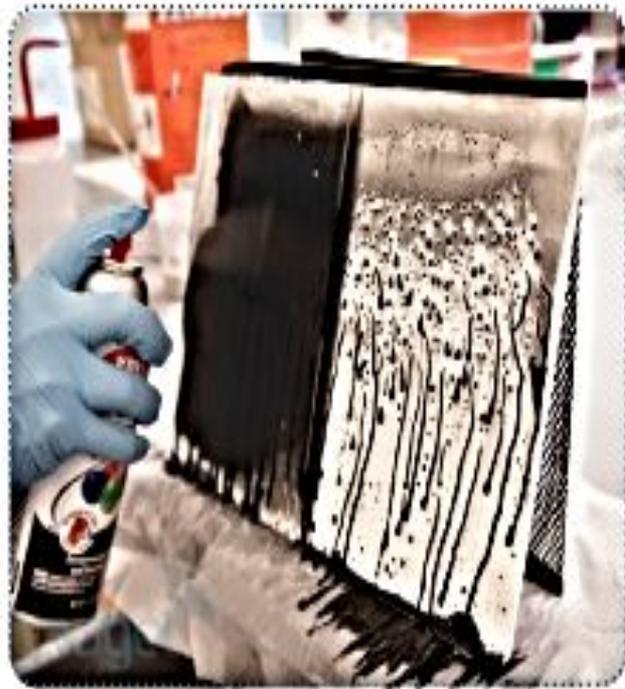
материалы

«Slips» переводится как «скользит» от глагола «to slip» (скользить), в этом и заключается эффект таких материалов. Концепция SLIPS была разработана группой ученых в Гарварде в 2011 г. В 2012 г. эти материалы получили приз от R&D Magazine, войдя в топ-100 наиболее значимых технологических продуктов года.

SLIPS

SLIPS (Slippery liquid-infused porous surface) – это скользкие пористые поверхности, пропитанные специальной жидкостью (герметиком), которые не смачиваются жидкостями на водной и масляной основах. Капли любых форм (то есть с любыми значениями краевого угла) моментально соскальзывают с такой поверхности при малейшем наклоне. Прототипом этих материалов послужило растение *непентес кувшинчиковый*, известное своим плотоядным характером: все севшие на него насекомые моментально соскальзывают в смертельную ловушку.





Это относительно новая технология, но в будущем она может активно войти в нашу жизнь. Например, поверхность SLIPS-материала можно использовать в качестве «анти-граффити» покрытия, на которое невозможно нанести краску из баллончиков: она будет просто скатываться с нее. Также к этим материалам не прилипает лед, что позволяет использовать их в качестве защитных антиобледенительных покрытий для солнечных панелей, нефте- и водопроводов.

Внешние факторы



В настоящее время широкому распространению супергидрофобных и SLIPS-материалов пока мешают высокие затраты на методы получения и вопросы стабильности таких покрытий под влиянием внешних факторов (температуры, давления, скорости падающей воды, УФ и пр.).

«Эффект лотоса»

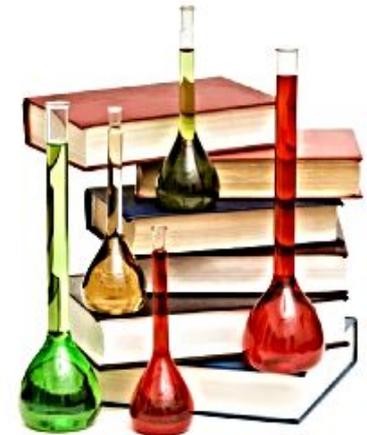


Тем не менее, некоторые современные производители в автомобильной и лакокрасочной промышленности уже активно используют самоочищающиеся покрытия и краски на основе «эффекта лотоса».

Исследования

Разработки по другим применениям несмачиваемых материалов, в том числе SLIPS, пока находятся на стадии исследований. Однако для некоторых применений SLIPS-материалов (в биомедицине и судостроительстве) уже началась активная реклама. Так что есть шанс, что будущее не за горами.

А сейчас давай окунемся в наномир и узнаем, почему же некоторые поверхности и вещества так не любят воду.





**СТРОЕНИЕ
НЕСМАЧИВАЕМЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Про характер

Привет, я Барсик!

Моя шерсть не проявляет никаких гидрофобных свойств, но, как любой кот, я очень сильно боюсь воды. Выражаясь на нашем языке – у меня супергидрофобный характер.

Мой хозяин, по-моему, об этом не подозревает.

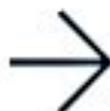


Получение супергидрофобных материалов

1 способ



Гидрофобный материал



Микро- и наноструктура на поверхности



Гидрофобный материал с «вырезанным» рельефом

Создать шероховатость на материалах с низкой поверхностной энергией, то есть с гидрофобностью. Сделать это можно с помощью специальных устройств, применяемых в микроэлектронике, которые контролируемо смогут «вырезать» нужный шероховатый рельеф.

Получение супергидрофобных материалов

2 способ



Создать шероховатую подложку и затем химически модифицировать ее при помощи веществ с низкой поверхностной энергией.

Получение супергидрофобных материалов

3 способ



Негидрофобный
материал-подложка



Поверхность с нанесенными
гидрофобными веществами

Создать шероховатость на материале путем нанесения слоев веществ с низкой поверхностной энергией.

Пример

Самый известный коммерческий продукт, рекламирующий «эффект лотоса» – фасадная краска *Lotusan*[™]. При нанесении краски образуется шероховатое несмачиваемое покрытие, обладающее свойствами самоочищения. Несмотря на то, что результаты исследований структуры и состава этой краски являются коммерческой тайной и не публикуются, с большой долей уверенности можно говорить, что в роли гидрофобных микро- и нано-«шипов» на поверхности высохшей краски выступают частицы кремнийорганической полимерной дисперсии и наночастицы диоксида кремния (SiO₂), поскольку именно они в составе краски обладают гидрофобными свойствами.



SLIPS

Материалы SLIPS – это наноструктурированные твердые подложки, наполненные специальным жидким составом с низкой поверхностной энергией, который герметично закрывает подложку, делая тем самым поверхность материала идеально ровной и скользкой.



Для подложек используют наноструктурированные материалы на основе металлов, оксидов металлов, углерода, кремния или полимеров. Они могут обладать наноструктурой в объеме (например, нанопорами) или на поверхности (например, нанотекстурой). Такие материалы также могут быть нанесены на многие виды поверхностей, в зависимости от SLIPS применения (металл, стекло, пластик, керамика).

Специальный жидкий раствор с низкой поверхностной энергией (зачастую на основе перфторированных масел или полиэфиров), который герметично закрывает всю «текстуру» подложки.

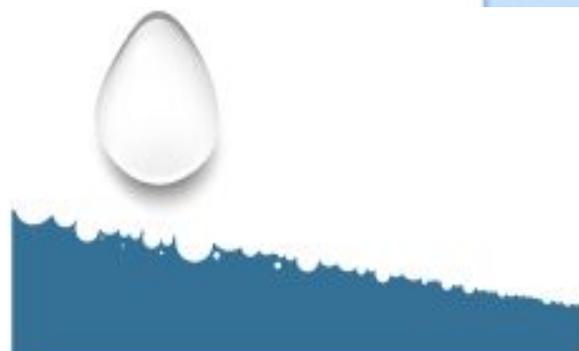
Поверхность идеально ровная, поэтому капля некоторых жидкостей может скользить и не впитываться.

SLIPS

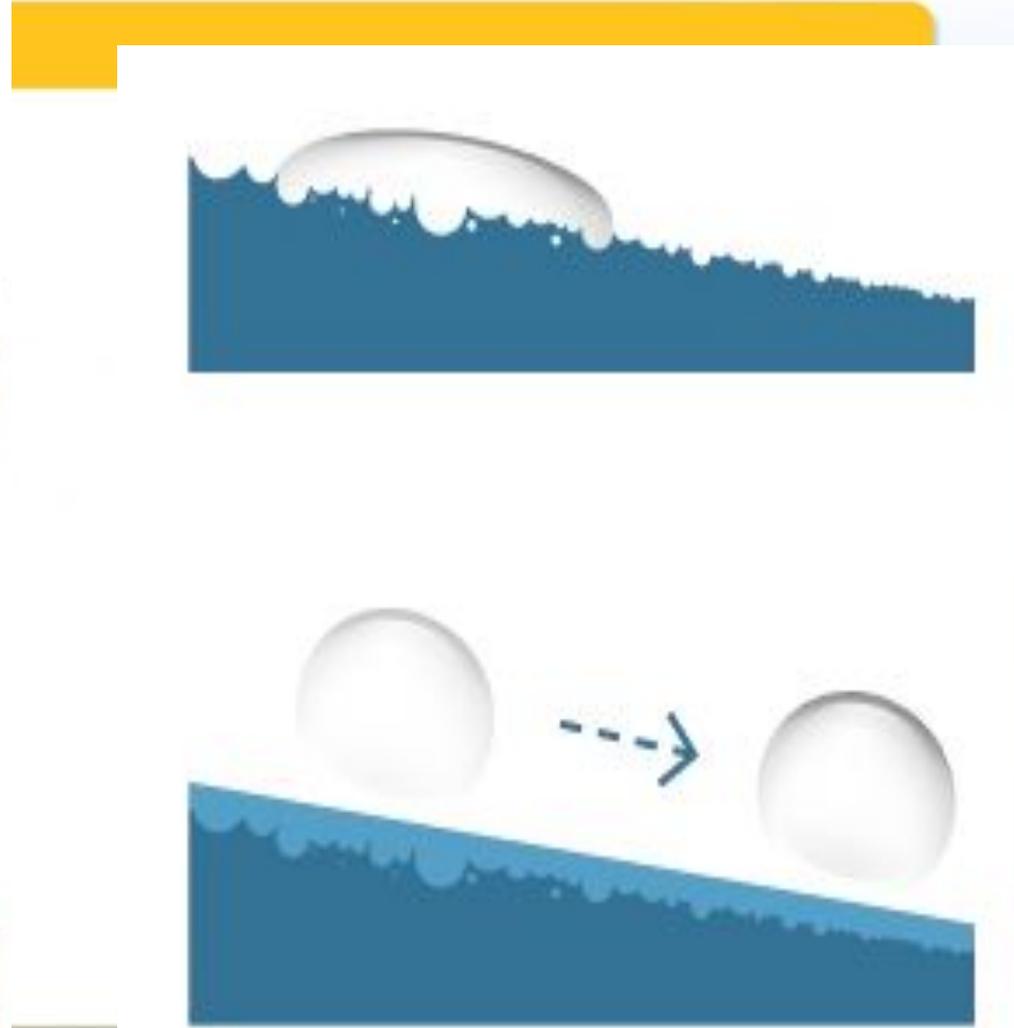
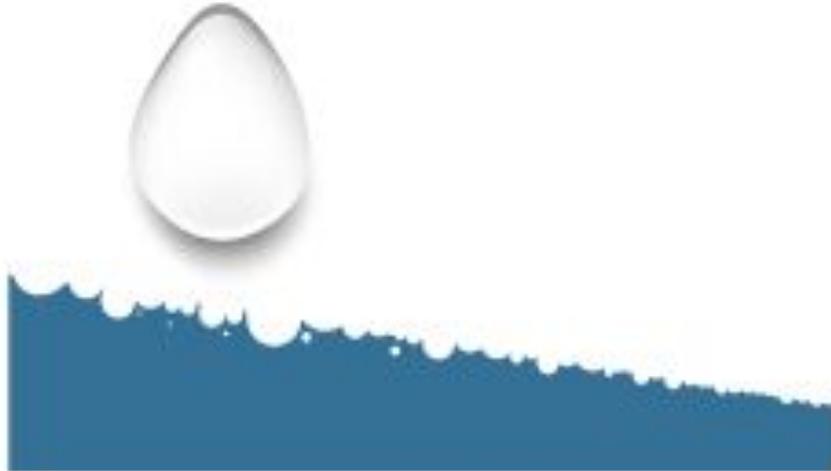
Ученые предположили, что капля жидкости будет соскальзывать, а не впитываться или растекаться, если мы сделаем *поверхность идеально ровной*. Однако для твердых тел это невозможно, так как на их поверхности всегда есть естественная шероховатость и дефекты. Поэтому, разрабатывая технологию SLIPS, ученые решили использовать *динамическую среду* — жидкость-«герметик», поверхность которой всегда является гладкой.

Уникальность этого решения в том, что им впервые в мире удалось реализовать следующую комбинацию:

1. Подобрать системы «твердая подложка/жидкость», где жидкость герметично заполняет все микро- и нано-«шероховатости» поверхности, делая ее идеально ровной и экстремально скользкой.
2. Обеспечить несмешивание жидкости («герметика») с жидкостями, которые будут «скользить».



SLIPS



Условия создания несмачиваемых материалов

Супергидрофобные

SLIPS

Наноэлемент

Структура поверхности

Структура материала

Ключевые условия

+

Шероховатая поверхность

Гидрофобность материала

+

Подложка

Герметик

The background of the image is a scanning electron micrograph (SEM) showing a highly textured, porous surface. The surface is composed of numerous interconnected, elongated, and somewhat irregular structures that create a complex, three-dimensional network. This structure is characteristic of a superhydrophobic material, where the roughness and small-scale features contribute to its water-repellent properties. In the center of the image, there is a white, rounded hexagonal shape that serves as a text box. The text inside this box is in a bold, black, sans-serif font and is centered.

**НАНОТЕХНОЛОГИИ
В СУПЕРГИДРОФОБНЫХ
МАТЕРИАЛАХ**

Тебе, наверное, интересно, как гидрофобный материал может стать **супергидрофобным**?

Это происходит с помощью создания специальной *микро- и наноструктуры поверхности – шероховатости*. Поговорим об этом подробнее.



Шероховатость



Наноструктура

Микроструктура

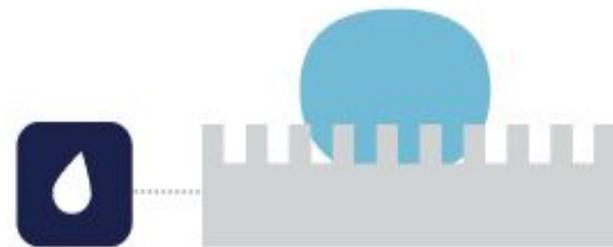
Иерархическая
структура

Супергидрофобность на наноструктурированных покрытиях выше, чем на микроструктурированных. А самых высоких показателей супергидрофобности (краевые углы вплоть до 180°) можно достичь только при иерархической структуре.

Состояния Венцеля и Касси-Бакстера

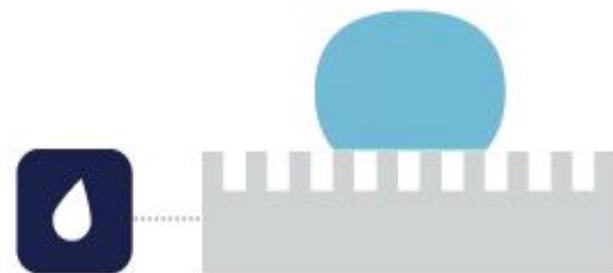
Состояние Венцеля

капля может заполнить («смочить») неровности рельефа, и тогда это состояние называют состоянием Венцеля. В английской литературе это явление называют «impalement» – сажание на кол.



Состояние Касси-Бакстера

капля может остаться «сидеть» на вершинках неровностей рельефа (как факир), в этом случае говорят, что капля находится в состоянии Касси-Бакстера.



Для достижения супергидрофобности надо, чтобы капли находились в состоянии Касси-Бакстера. Благодаря образующимся «кармашкам» с воздухом, площадь контакта с твердым телом значительно уменьшается. Это приводит к меньшему смачиванию и увеличению краевого угла и подвижности капель.

SLIPS

Состояние капли на поверхности материала SLIPS концептуально можно сравнить с состоянием Касси-Бакстера, где роль воздушных «кармашков» играет жидкость-«герметик». Однако, скользкие свойства материал может приобрести только, если граница раздела фаз капли с поверхностью будет представлять собой систему «жидкость/жидкость-«герметик», при которой все полости поверхности герметично заполнены и покрыты жидкостью-«герметиком».

Идеальное состояние



Нежелательные эффекты

Достичь идеальной скользкости поверхности не так-то просто. При контакте капли с жидкостью-«герметиком», могут происходить нежелательные эффекты. Например, «стягивание» капли жидкостью-«герметиком» или её обволакивание, как на рисунках. Поэтому к выбору жидкости-«герметика» для каждого случая стоит подходить очень аккуратно.



Получение наноструктурированных супергидрофобных материалов

Методы формирования наноструктурных супергидрофобных элементов можно разделить на **две основные группы**.

1 группа

1. Методы получения супергидрофобных поверхностей с неупорядоченной текстурой

- Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)
- Метод сублимации (PVD)
- Метод травления («мокрой химии»)
- Метод контролируемой полимеризации
- Электрохимические методы
- Золь-гель метод и другие

Получение наноструктурированных супергидрофобных материалов

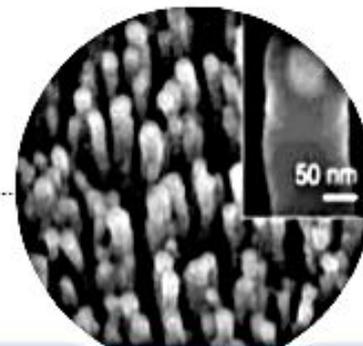
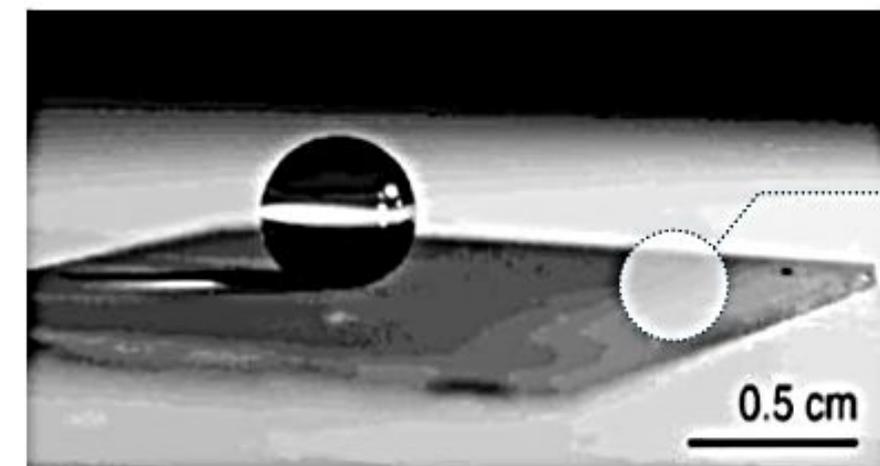
2 группа

2. Методы, которые задают упорядоченную текстуру поверхности (по заранее определенному шаблону)

- Темплатные методы (с использованием упорядоченных матриц и реплик)
- Литографические методы (фотолитография, мягкая литография, нанопечатная литография)
- Методы электронного и реактивного ионного травления

Химическое осаждение из газовой фазы

В методе CVD (chemical vapor deposition) исходные вещества, находящиеся в газовой фазе, реагируют на поверхности разогретой подложки. Они вступают в химическую реакцию друг с другом и/или разлагаются. Появляется тонкий слой необходимого вещества с неупорядоченной структурой. Данная технология позволяет получить как слои с микроструктурой, так и массивы нанотрубок или наностержней. Чтобы полученную поверхность сделать супергидрофобной, необходима дополнительная химическая модификация поверхности гидрофобными веществами.



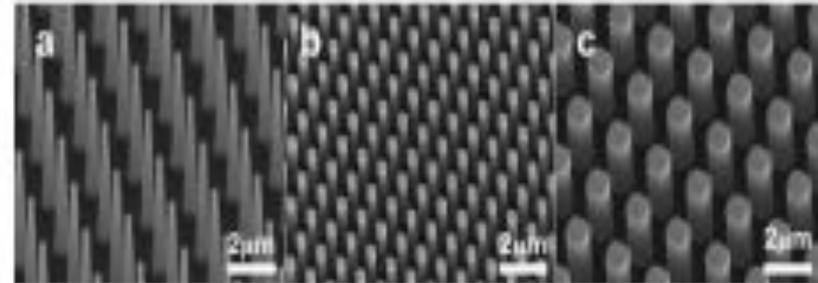
На рисунке – капля воды на поверхности супергидрофобного материала, состоящего из массива углеродных нанотрубок (диаметром 50 нм).

Мягкая литография

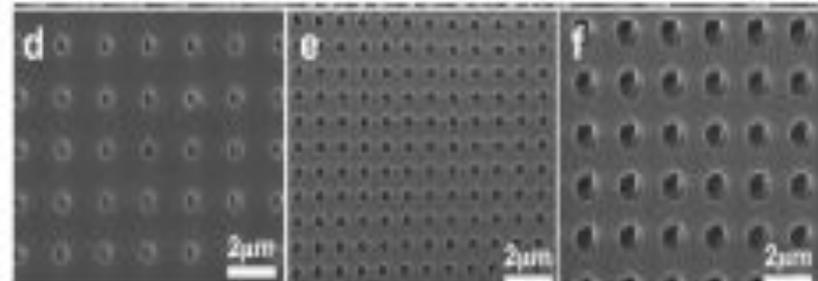
В основе **метода мягкой литографии** лежит использование шаблонов, изготовленных заранее методами *фотолитографии* (для микротекстур) и *электронного травления* (для нанотекстур). Эти шаблоны заливаются упругим полимером (зачастую ПДМС ) и вместе с добавлением дополнительных катализаторов подвергаются мягкой термической обработке. Так получают копии (реплики), текстура которых обратна по отношению к изначальному шаблону. Поэтому часто реплики используются также в качестве шаблонов.

Примеры литографических методов получения материалов с упорядоченной структурой

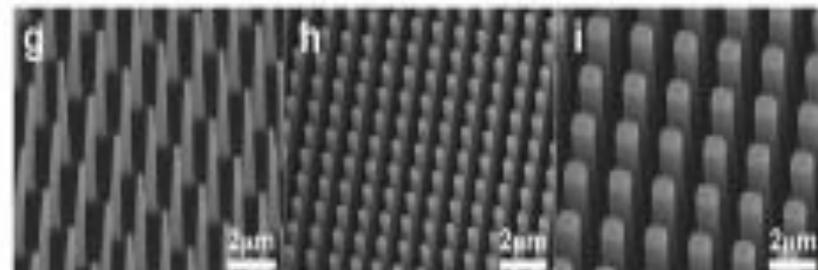
Создание шаблонов на основе Si



Создание обратных шаблонов на основе полимера ПДМС



Получение текстурированных материалов на основе эпоксидных смол



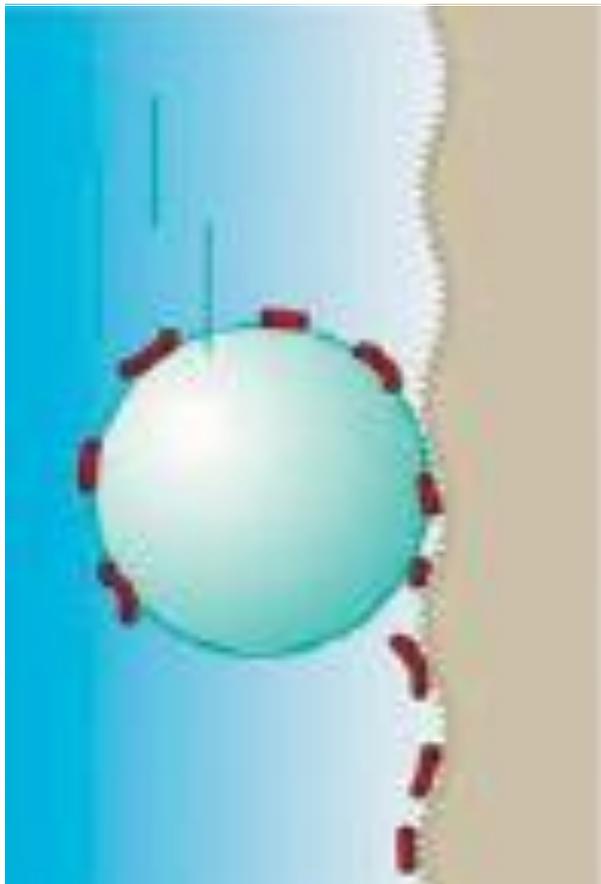


**Практическое
применение
гидрофобных
материалов**

Ученые в настоящее время разработали и производят устойчивые к загрязнению и самоочищающиеся поверхности в:

- строительной промышленности,**
- автомобильной промышленности,**
- обувной промышленности,**
- авиации,**
- электроэнергетике.**

Уже производятся созданные на основе «эффекта лотоса» керамические плитки для облицовки зданий и фасадные краски с наночастицами. Для того, чтобы дочиста вымыть здание, покрытое таким способом, моющие средства не понадобятся. Достаточно простой воды, которая унесет с собой всю грязь.



Американская фирма General Motors использует новую краску для автомобилей, обладающую самоочищающим эффектом. Сильнозагрязненную поверхность машины достаточно полить водой. Легковые автомобили Mercedes Benz с инновационным лакокрасочным покрытием на основе нанотехнологий отмечены наградой на специализированной выставке Automechanika как самые легкомоющиеся автомобили.



Разработано самоочищающееся ветровое стекло, внешняя поверхность которого покрыта микроворсинками. На таком стекле «дворникам» делать нечего. Совсем скоро появятся диски для колес автомобилей с «эффектом лотоса». В любую погоду они будут оставаться чистыми.



Водоотталкивающие спреи для обуви предохраняют нашу обувь от грязи и влаги.



АКВАБРОНЬ



Противообледенительная обработка самолёта в аэропорту Шереметьево



Очень важное направление применения «эффекта лотоса» в электроэнергетике – борьба с налипанием снега и льда на электропровода. Российские ученые в деле спасения линий электропередач больше надеются именно на этот эффект



Глава 2. Экспериментальная часть. Проверка гидрофобности наноспрея.



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ЧАСТЬ**



Nano4U Protection Фабрик

для замши, нубуца,
велюра, всех видов
тканей, включая
деликатную

Nano4U Protection Кожа

для всех
видов кожи,
кроме лакированной

Nano4U – это спрей, созданный в Германии, изготовленный в Финляндии, с использованием последних разработок ведущих немецких ученых в области нанотехнологий, который защитит обувь надолго и сэкономит время и деньги на уход за обувью из любых материалов: замша, нубук, текстиль, кожа, хлопок, деликатная ткань. Спрей также применим к защите одежды. Супер тонкий спрей отталкивает воду и другие загрязнители, что позволяет избавляться от грязи за секунды. Тысячи покупателей в России и Европе выбрали и оценили Nano4U, ведь его стоимость легко покрывает затраты на уход за обувью и сохраняет её

Поход в магазин



Выбор спрея



289.00 Аэрозоль-краска Twist, Casual, д/кож черная, 250мл	289.00 Аэрозоль-краска Twist, Casual, д/замши, черная, 250мл+20% в подарок	289.00 Аэрозоль-пропитка Twist, Casual, водоотталкивающая, 250мл+20% в подарок	279.00 Краска для гладкой кожи Salton, черная, 250мл	299.00 Аэрозоль-пропитка от влаги и соли
---	--	--	--	--

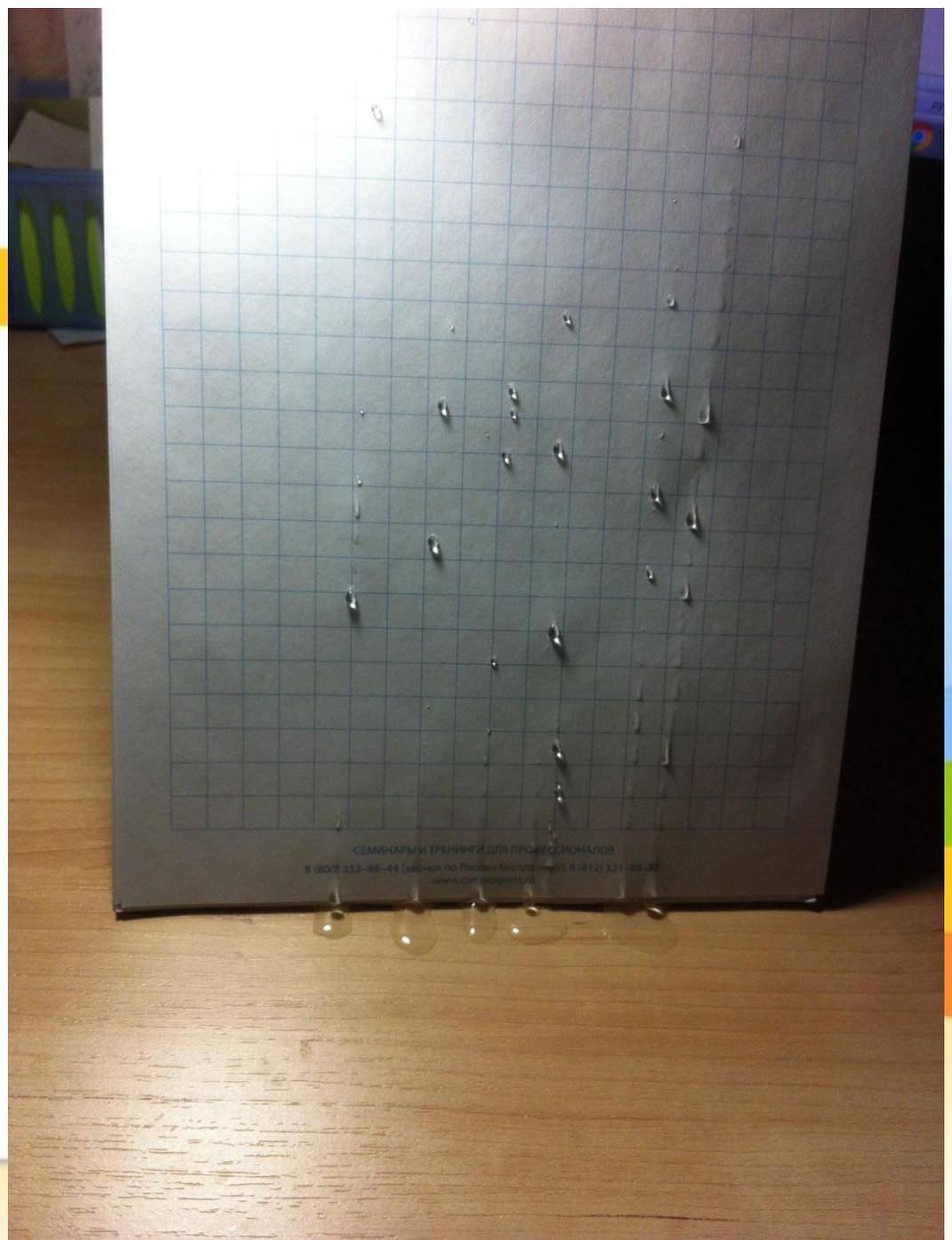
**Водоотталкиваю
щая пропитка для
кожи и замши**

**«Дивидик»
российского
производства
ООО «Аэрозоль
Новомосковск»**



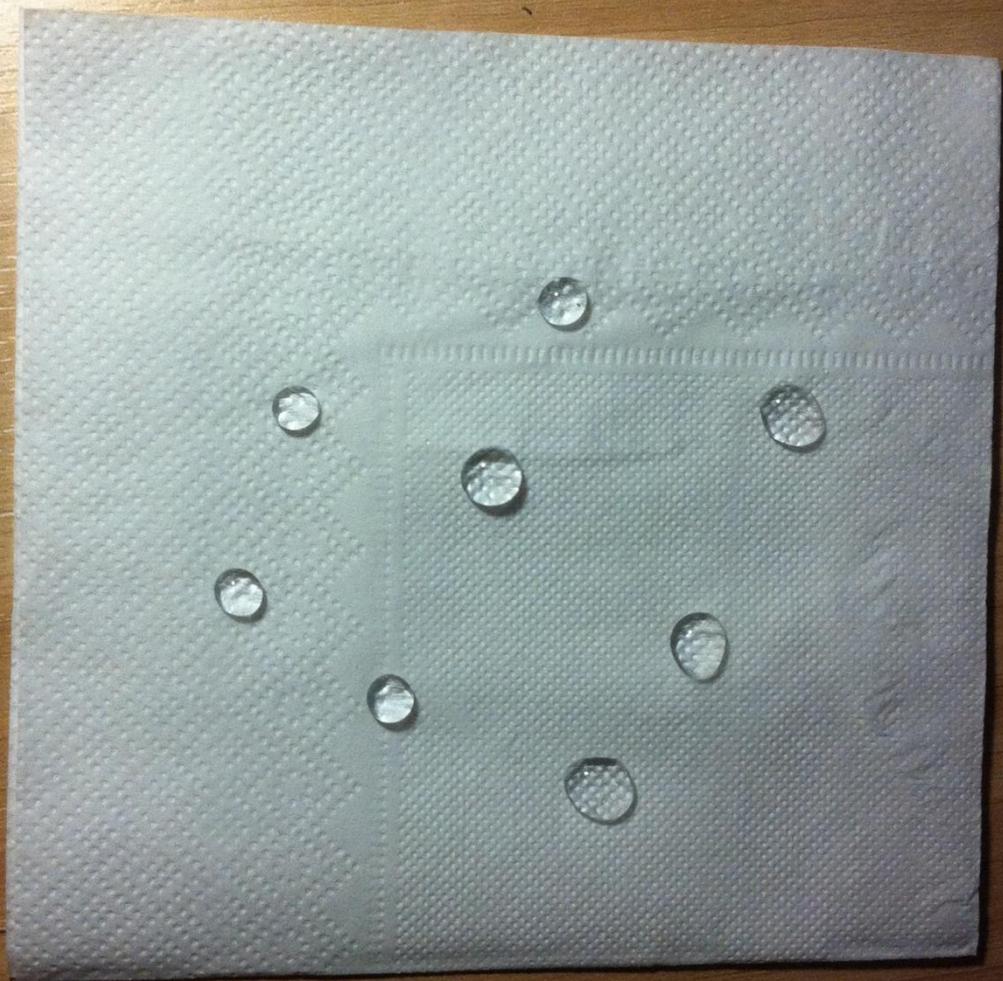
Опыт 1.

**Лист
блокнота,
обработанный
спреем**



Опыт 2.

Салфетка,
обработанная спреем



Опыт 3.

Обработка спреем обуви



**Обработанный
спреем
ботинок**



**Необработанный
ботинок**



Вывод: наноспреи для обуви действительно обладают хорошими гидрофобными свойствами.

Итак, я выяснил самое важное о несмачиваемых материалах и их свойствах, и получил представление о том, какую пользу они могут принести как в быту, так и на производстве.

Результаты работы над учебным проектом:

- 1. Освоил работу на онлайн-платформе «Стемфорд», позволяющей погрузиться в мир нанотехнологий, заниматься исследованием нанообъектов, изучением их удивительных свойств и поиском их полезного применения.**
- 2. Изучил теоретический материал по заинтересовавшему меня направлению и выяснил физическую природу супергидрофобности материалов.**
- 3. Апробировал на практике гидрофобные свойства водоотталкивающего наноспрея для обуви и убедился в его эффективности.**
- 4. Планирую продолжать работу на онлайн-платформе «Стемфорд», принять участие в одном из**

СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!

