

УДК 678

СТРАШЕНКО В. К., МИРОНЮК О. В.

Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Україна

ОДЕРЖАННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ ШАБЛОНІВ

Мета. Порівняння структури та водовідштовхувальні властивостей за допомогою визначення кута змочування текстурованих поверхонь при використанні металевих майстер-форм для виготовлення зразків різними способами.

Методика. Структура поверхонь які були отримані в результаті різноманітних способів виготовлення, а саме тепмлатний метод, заповнення шаблону мономером із подальшою полімеризацією та нанесення розчину полімеру та розчинника із подальшим видаленням рідкого середовища, вивчають за допомогою оптичної мікроскопії. Регулярність структури досліджувалось аналізом цифрових зображень, які були зроблені за допомогою оптичної мікроскопії. Водовідштовхувальні властивості досліджувалися методом сидячої краплі із використанням гоніометричної приставки.

Результати. Виготовлено текстуровані поверхні з різних матеріалів а саме: поліетилену низької густини, полідиметилсилоксанового каучуку, етилен-пропіленового каучуку. Вказано методи за якими вони виготовляються. Описано якісну характеристику кожної поверхні із врахуванням геометрії шаблону. Виконано кількісний аналіз значень кута водовідштовхування текстурованих та нетекстурованих поверхонь. Доповнено причиною та наслідки погіршення властивостей зразків. Запропоновано методи їх вирішення.

Наукова новизна. За допомогою оптичної мікроскопії встановити оптимальний метод при якому буде виконуватися одна із ключових умов виготовлення текстурованих поверхонь. При цьому використовуючи шаблон із металу, а саме алюмінію, створили шаблони із інших матеріалів. Також визначити кількісну характеристику впливу текстурування поверхонь обраних матеріалів без виконання двох інших критеріїв.

Практична значимість. Описані методи можуть використовуватися для масштабування процесу виготовлення текстурованих поверхонь із використання більш легких методів та різноманітних матеріалів.

Ключові слова: текстуровані поверхні; водовідштовхувальні поверхні; тепмлатний метод кут змочування; мікротекстура.

Вступ. Використання текстурованих поверхонь для надання їм особливих властивостей, в першу чергу, пов'язаних із контактом з рідинами було досліджено і розвинено як аналог подібних природних поверхонь (листя деяких рослин, поверхня лапок комах, тощо [1]). Наразі, за рахунок формування текстури можна значно підвищувати водо- та олеофобність поверхонь, зі зниженою поверхневою енергією або ж, навпаки, підвищувати спорідненість до полярних рідин в тому разі коли використовуються матеріали здатні до полярних вандерваальсівських та водневих взаємодій [2]. Очевидно, що найбільш виражений ефект можна отримати використовуючи такі матеріали, полярна і воднева компоненти поверхневої енергії яких є незначними. До таких матеріалів відносяться, в першу чергу полімери, а саме: поліолефіни, фторовані каучуки, поліорганосилоксанові каучуки, тощо [3]. Також не менше значущим є вплив який обумовлюється таким фактором як поверхнева власна гідрофобність матеріалу. Очевидно, що найбільш виражений ефект можна отримати використовуючи такі матеріали, полярні і водневі компоненти поверхневої енергії яких є незначними. До таких матеріалів відносяться, в першу чергу полімери, а саме: поліолефіни, фторовані каучуки, поліорганосилоксанові каучуки, тощо [4].

Підвищене відштовхування води на розчинів на їх основі є корисною властивістю, оскільки дозволяє досягти значно нижчого тертя між рідиною та матеріалом труб при транспортуванні [5], антижеледної здатності за рахунок зниження адгезії криги [6], більш

контрольованих процесів конденсації і закипання води, у певній мірі антикорозійних властивостей [7] та зниженого брудотримування [8].

Однією з основних проблем, які стримують практичне використання таких поверхонь є низька масштабованість їх виробництва [2], що пояснюється інструментальною складністю проведення, наприклад, осадження з газової фази на масштабні поверхні або хімічного травлення рулонного матеріалу. Темплатний метод, що використовує шаблон для передачі оберненої текстури полімерам є одним з кандидатів для вирішення згаданої проблеми масштабування. Він може бути оформлений як створення текстури за рахунок притискання металевого шаблону до розігрітого до температури, необхідної для переходу у в'язко-текучий стан полімеру у формі плівки з наступним охолодженням і фіксацією текстури охолодженням [9]. Другим варіантом є заповнення шаблону рідким мономером або олігомером з наступним отвердженням [10]. Третій варіант цього методу включає нанесення розчину полімеру на поверхню шаблону з наступним видаленням розчинника і стабілізацією плівки [11]. Перераховані методи мають переваги та недоліки, зокрема – другий та третій у порівнянні з першим потребують певного часу для протікання хімічної реакції отвердження та видалення розчинника, що може впливати на масштабованість. Текстура поверхонь, одержаних першим методом суттєво залежатиме від текучості полімеру та рівномірності розподілу сил притискання, тощо.

Постановка задачі. Мета роботи: порівняти рівномірність та водовідштовхувальні характеристики текстур, отриманих при використанні металевих майтер-форм та різних методів одержання відтисків.

Об'єкт та методи дослідження: Об'єктом дослідження є водовідштовхування текстурованих поверхонь полімерів, які були одержані методами полімеризації на текстурованій майстер-підкладці, гарячим пресуванням та випаровуванням розчинника.

Методи дослідження:

Шаблон для відтисків був виготовлений обробкою лазером поверхні металевого алюмінію марки 7500. При створенні шаблону використовувалося джерело випромінювання із середньо потужністю 6 Вт при довжині хвилі 1030 нм та частоті повторення 60 кГц з тривалістю імпульсу приблизно 360 фс. Стурктури формувалися із швидкістю 60мм/с [12].

Для одержання відтисків методом гарячого пресування металевий шаблон розташовувався на поверхні нагрівача та прогрівався до температури 110° С, після чого плівка поліетилену високого тиску товщиною 60 мкм прикладалася до його поверхні та відтискувалася силіконовим валиком в один прохід. Шаблон знімався з нагрівача та охолоджувався на повітрі до кімнатної температури, після чого плівка видалялася з поверхні витягуванням

Відбиток шаблону на полідиметилсилоксановому субстраті одержано з використанням двохкомпонентної системи SKA-035 з платиновим каталізатором. Отвердження відбувалося при кімнатній температурі протягом 3 діб.

Відбиток на етилен-пропіленовому каучуку виготовлявся в декілька етапів [13]. Першим кроком є виготовлено шаблон для відливки. Він виготовляється методом лиття під тиском силіконових гум. В якості основи було взято матеріал FSH-360 з дихлорбензойним каталізатором. Отвердження відбувалося при температурі 170° С протягом 15 хвилин. Основним матеріал для виготовлення текстурованих поверхонь було обрано етилен-пропіленовий каучук марки KEP 570 виробництва Kumho Polichem вміст етилену в якому складає 70%. Також в склад гумової суміші входять компоненти, головна мета яких активувати процес вулканізації. Deovulc BG 187 комплексний прискорювач який виготовляє компанія D.O.G. Chemie. Решта матеріалів виробництва Granchem. Суміш створювалася за рецептурой яка наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Рецептура етилен-пропіленової гуми

№	Назва компоненту	Масова частка
1	Етилен-пропіленовий каучук KEP 570	100.00
2	Стеаринова кислота	1.00
3	Сірка	1.5
4	Бутил цимат	1.20
5	Deovulc BG 187	6.00
6	Оксид цинку	5.00

Після виготовлення сирової гумової суміші її розчиняли в ксилолі при температурі 90° С та носили на силіконовий шаблон із подальшим висушенням розчинника при кімнатній температурі декілька разів для формування зразків товщиною 0,5–0,7 мм. Подальша вулканізація проводилася в сушильній шафі при температурі 160° С в протягом 10 хвилин.

Структура зразків була досліджена методом оптичної мікроскопії на мікроскопі Konus Academy з використанням камери Delta Optical HD5 в режимі просвічування. Для одержання зображень профіля елементів текстури були виконані зрізи матеріалів, які закріплювалися в еластичному холдері, а для видалення артефактів зображення використовувався режим фільтру білого кольору в програмі ScopeTek Photo, що дозволило одержати профілограми.

Значення кутів змочування матеріалів водою з точністю до $\pm 3^\circ$ вимірювалося методом сидячої краплі на мікроскопі ДІП-10 М з гоніометричною приставкою.

Результати дослідження. Оскільки вихідний шаблон був отриманий методом фемтосекундної лазерної абляції, верхня частина текстури «виступи» та нижня частина «западини» має різний тип поверхні (рис. 1). Виступи, які були западинами шаблону мають додатковий вимір структури, що вочевидь зумовлено режимом взаємодії лазерного променя з поверхнею металу. Загалом, поверхня нижньої частини текстури більш рівномірна ніж верхньої.

Періодичний характер текстури шаблону та його орієнтація відтворюється у всіх трьох методах – гарячого пресування, полімеризації та видалення розчинника. Період текстури складає 60 мкм, ширина виступів і западин – по 15 мкм.

Форма профілю виступів, втім у текстур суттєво відрізняється (рис. 2). Найбільш регулярною вона є у зразку, одержаного на етилен-пропіленовому каучуку (рис. 2 а). Висота виступів складає 20 мкм, геометрично вони повторюють нерівності вихідного металевого шаблону, проте піки виступів деформовані, що може бути пов'язано із недовгою текучістю матеріалу із якого виготовлено шаблон

Виступи на поверхні поліетилену менш чітко відповідають структурі вихідного темплату а є «скошеними», вірогідно внаслідок наступної після формування деформації до остаточного переходу з в'язкотекучого стану. такі дефекти можуть виникати при передчасному видаленні зразку з поверхні шаблону. Висота текстури наближається до 20 мкм, що свідчить про заповнення западин шаблону розплавом поліетилену.

Найбільш нерегулярним є відтиск, який утворився внаслідок використання полідиметилсилоксанового каучуку, що може бути пояснено наявністю уловленого повітря між рідким матеріалом і шаблоном під час утворення відбитку.

Водовідштовхувальні властивості поверхонь в роботі були охарактеризовані значенням кута змочування водою (рис. 3). Показано що при текстурованні поверхонь величина кута змочування збільшується, що може бути пояснено досягненням стану Венцеля або Касі [14]. У першому випадку – величина збільшення пропорційна до значення шорсткості, в другому – визначається кількістю уловленого в поверхневій текстурі матеріалу повітря, а точніше – співвідношенням долей поверхні краплі води, що контактують з текстурою та повітрям.

Максимальні значення кута змочування характерні текстурам на основі полідиметилсилоксану – 144° , мінімальні – одержаним з етилен-пропіленового каучуку: 126° .

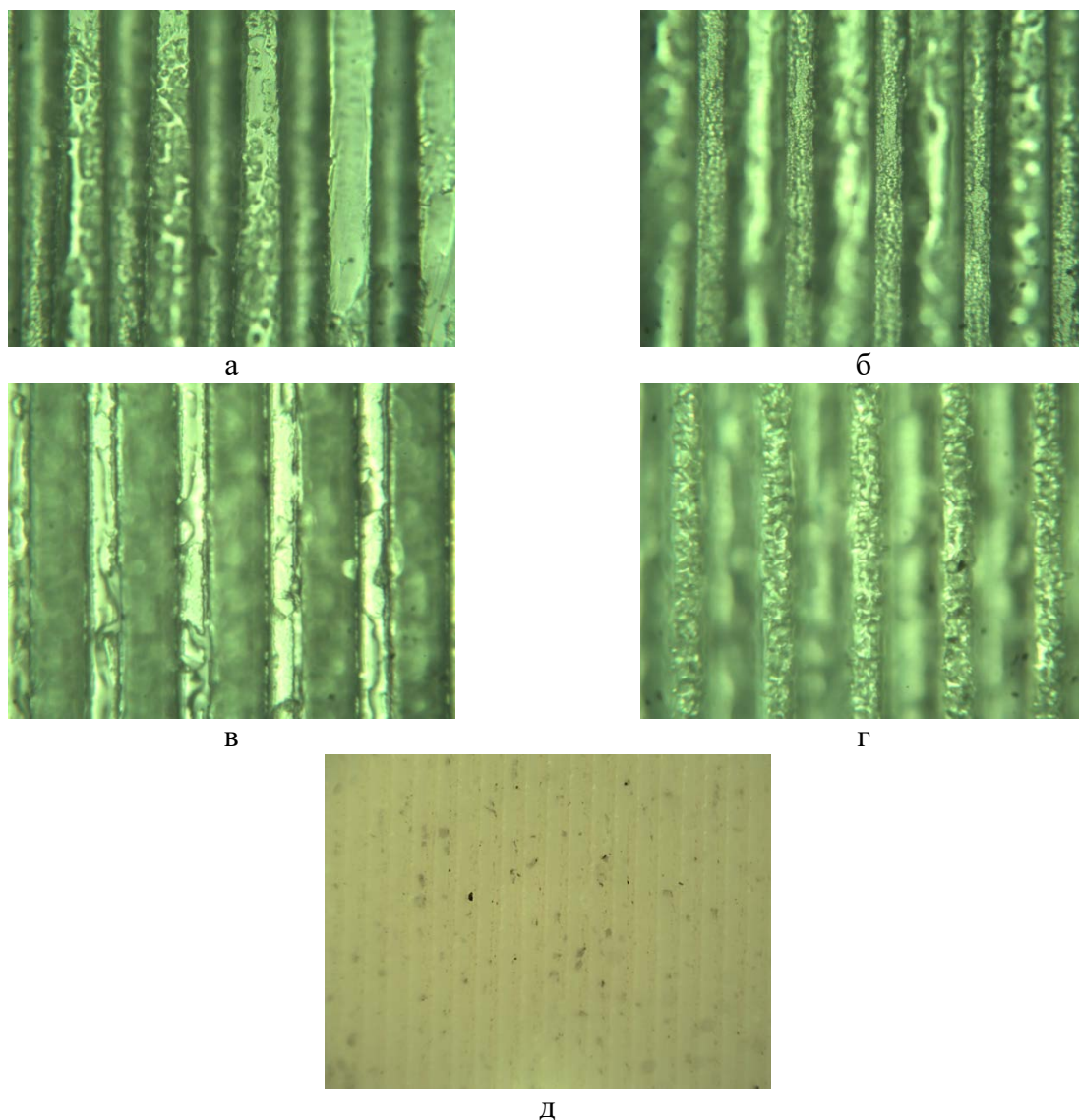


Рис. 1. Оптична мікроскопія текстур на поверхні: а,б – поліетилену низької густини зі збільшенням $\times 480$ (западини та виступи відповідно); в,г – полідиметилсилоксанового каучуку зі збільшенням $\times 480$ (западини та виступи відповідно); д – етилен-пропіленового каучуку зі збільшенням $\times 120$

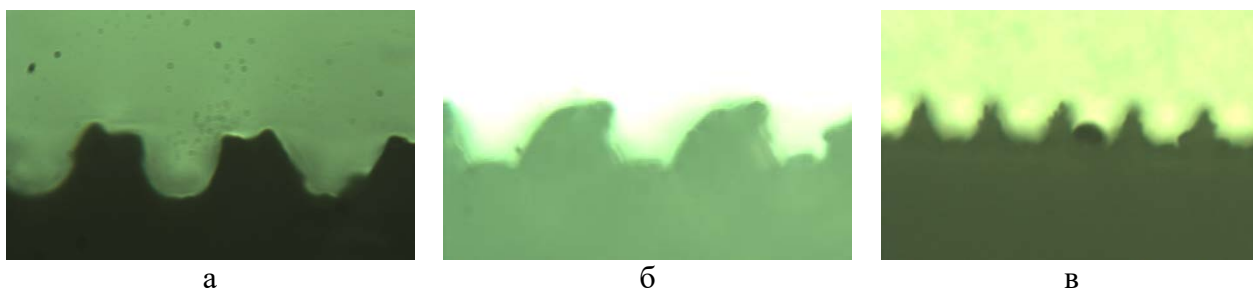


Рис. 2. Профілограми текстур: а – етилен-пропіленового каучуку ($\times 600$); б – поліетилену низької густини ($\times 600$); в – полідиметилсилоксанового каучуку ($\times 240$)

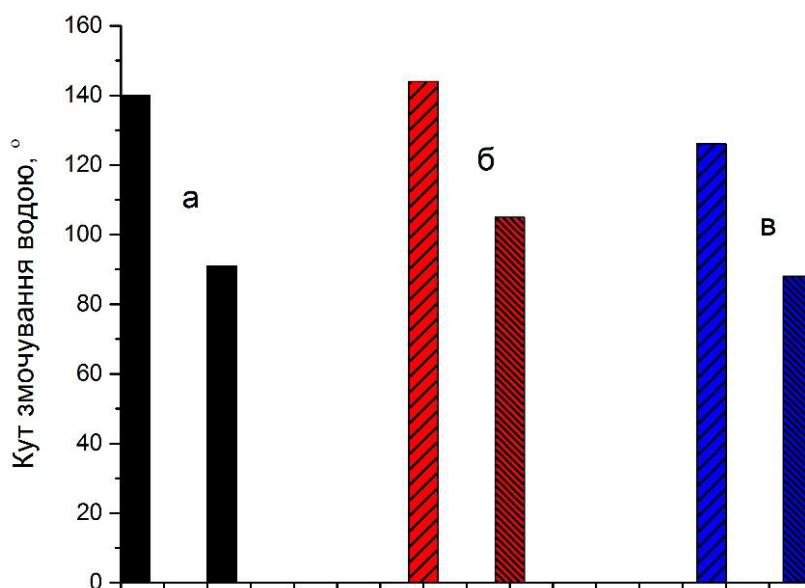


Рис. 3. Змочуваність водою текстурованих та нетекстурованих поверхонь:
а – поліетилену високого тиску; б – полідиметилсилоксанового каучуку;
в – етилен-пропіленового каучуку

Якщо припустити що на всіх досліджуваних поверхнях досягається виключно стан Венцеля, по співвідношенню кута змочування такої поверхні і нетекстурованої з того ж матеріалу може бути визначено параметр шорсткості для кожної з них (табл. 2). Наближено цей параметр може бути розраховано також на основі аналізу зображень профілів матеріалів (рис. 2).

Таблиця 2

Порівняння шорсткості поверхонь

Матеріал	Кут змочування пласкої поверхні, град.	Кут змочування текстури, град.	Шорсткість за Венцелем	Шорсткість геометрична
етилен-пропіленовий каучук	88	126	1,43	1,47
поліетилен низької густини	91	140	1,53	1,51
полідиметилсилоксан	105	144	1,37	1,75

Значення шорсткості, розраховане за Венцелем співпадає з геометричним для етилен-пропіленового каучуку та поліетилену низької густини та значно відрізняється у випадку полідиметилсилоксану, що може бути пояснено наявністю змішаного стану змочування Венцеля-Касі.

Висновки. Практично реалізовано ряд технік одержання відбитків текстури поверхні металевого шаблону. Одержані відбивки текстур за рівномірністю і точністю відтворення морфології вихідного штапу можуть бути розташовані в по мірі зниження в ряді методів: випаровування розчинника – відтиск гарячим штампом – використання герметиків. Показано, що максимальне водовідштовхування характерне для поверхонь на основі полідиметилсилоксану за рахунок реалізації стану змочування Касі.

References

Література

- Agarwal, H., Nyffeler, K. E., Blackwell, H. E., Lynn, D. M. (2021). Fabrication of slippery Liquid-Infused coatings
- Agarwal H., Nyffeler K. E., Blackwell H. E., Lynn D. M. Fabrication of slippery Liquid-

- in flexible Narrow-Bore tubing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(46), 55621–55632.
2. Bazyar, H., Xu, L., De Vries, H. J., Porada, S., Lammertink, R. G. (2021). Application of liquid-infused membranes to mitigate biofouling. *Environmental Science*, 7(1), 68–77.
3. Bhagat, S. D., Gupta, M. C. (2015). Superhydrophobic microtextured polycarbonate surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 270, 117–122.
4. Bohn, H. F., Federle, W. (2004). Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(39), 14138–14143. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405885101>.
5. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. M., Vanagas, E., Zuo, Y. (2023). Owens–Wendt characterization of Femtosecond-Laser-Textured hydrophobic aluminum surfaces. *Coatings*, 13(6), 1104.
6. Pornea, A. M., Puguan, J. M. C., Deonikar, V. G., Kim, H. (2020). Fabrication of multifunctional wax infused porous PVDF film with switchable temperature response surface and anti corrosion property. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 211–219.
7. Sojoudi, H., Wang, M., Boscher, N. D., McKinley, G. H., Gleason, K. K. (2016). Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*, 12(7), 1938–1963.
8. Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28 (8), 988–994.
9. Wong, T. S., Kang, S. H., Tang, S., Smythe, E. J., Hatton, B. D., Grinthal, A., Aizenberg, J. (2011). Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature (London)*, 477 (7365), 443–447.
10. Yao, W., Wu, L., Sun, L., Jiang, B., Pan, F. (2022). Recent developments in slippery liquid-infused porous surface. *Progress in Organic Coatings (Print)*, 166, 106806.
11. Yeong, Y. H., Wang, C., Wynne, K. J., Gupta, M. C. (2016). Oil-Infused Superhydrophobic Silicone Material for Low Ice Adhesion with Long-Term Infusion Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces (Print)*, 8 (46), 32050–32059.
- Infused coatings in flexible Narrow-Bore tubin. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. № 13(46). P. 55621–55632.
2. Bazyar H., Xu L., De Vries H. J., Porada S., Lammertink R. G. Application of liquid-infused membranes to mitigate biofouling. *Environmental Science. Environmental Science*. 2021. № 7(1). P. 68–77.
3. Bhagat S. D., Gupta M. C. Superhydrophobic microtextured polycarbonate surfaces. *Surface & Coatings Technology*. 2015. № 270. P. 117–122.
4. Bohn H. F., Federle W. Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2004. № 101 (39). P. 14138–14143. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405885101>.
5. Myronyuk O., Baklan D., Rodin A. M., Vanagas E., Zuo Y. Owens–Wendt characterization of Femtosecond-Laser-Textured hydrophobic aluminum surfaces. *Coatings*. 2023. № 13(6). Art. 1104.
6. Pornea A. M., Puguan J. M. C., Deonikar V. G., Kim H. Fabrication of multifunctional wax infused porous PVDF film with switchable temperature response surface and anti corrosion property. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. № 82. P. 211–219.
7. Sojoudi H., Wang M., Boscher N. D., McKinley G. H., Gleason K. K. Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*. 2016. № 12(7). P. 1938–1963.
8. Wenzel R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1936. № 28(8). P. 988–994.
9. Wong T. S., Kang S. H., Tang S., Smythe E. J., Hatton B. D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature (London)*. 2011. № 477 (7365). P. 443–447.
10. Yao W., Wu L., Sun L., Jiang B., Pan F. Recent developments in slippery liquid-infused porous surface. *Progress in Organic Coatings (Print)*. 2022. № 166. Art. 106806.
11. Yeong Y. H., Wang C., Wynne K. J., Gupta M. C. Oil-Infused Superhydrophobic Silicone Material for Low Ice Adhesion with Long-Term Infusion Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces (Print)*. 2016. № 8 (46). P. 32050–32059.

12. Yu, M., Liu, M., Hou, Y., Fu, S., Zhang, L., Li, M., Wang, D. (2019). Facile fabrication of biomimetic slippery lubricant-infused transparent and multifunctional omniphobic surfaces. *Journal of Materials Science*, 55 (10), 4225–4237.
13. Zhu, G. H., Cho, S., Huan, Z., Zhao, M., Zacharia, N. S. (2018). Slippery Liquid-Infused porous surfaces (SLIPS) using Layer-by-Layer polyelectrolyte assembly in organic solvent. *Langmuir*, 34 (16), 4722–4731.
14. Prudatko, A. V., Myronyuk, O. V. Sviderskiy, V. A. (2015). Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 5, No. 5 (77), P. 30–41. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.50647.
12. Yu M., Liu M., Hou Y., Fu S., Zhang L., Li M., Wang D. Facile fabrication of biomimetic slippery lubricant-infused transparent and multifunctional omniphobic surfaces. *Journal of Materials Science*. 2019. № 55 (10). P. 4225–4237.
13. Zhu G. H., Cho S., Huan Z., Zhao M., Zacharia N. S. Slippery Liquid-Infused porous surfaces (SLIPS) using Layer-by-Layer polyelectrolyte assembly in organic solvent. *Langmuir*. 2018. № 34 (16). P. 4722–4731.
14. Prudatko A. V., Myronyuk O. V. Sviderskiy V. A. Analysis of approaches to mathematical description of the characteristics of materials with high hydrophobicity. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. Vol. 5, No. 5 (77), P. 30–41. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.50647.

STRASHENKO VOLODUMIR

PhD Student, Department of Chemical
Technology of Composite Materials,
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
E-mail: mailto:strashenkovork17@gmail.com

MYRONYUK OLEKSIY

PhD, Associate Professor, Department of Chemical
Technology of Composite Materials,
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-0499-9491>
Scopus Author ID: 57190497257
Researcher ID: I-8423-2017
E-mail: airshape@ukr.net

STRASHENKO V. K., MYRONYUK O. V.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine

**GETTING TEXTURED SURFACES OF POLYMER MATERIALS
USING METAL TEMPLATES**

Objective. To compare the structure and water repellent properties by determining the wetting angle of textured surfaces using metal master molds for making samples through various methods.

Methodology. The structure of surfaces obtained through different manufacturing methods, namely templating method, filling the template with monomer followed by polymerization, and applying polymer and solvent solution followed by removal of the liquid medium, is studied using optical microscopy. The regularity of the structure was analyzed by digital images taken with optical microscopy. Water repellent properties were investigated using the sessile drop method with a goniometric attachment.

Results. Textured surfaces were produced from various materials, including low-density polyethylene, polydimethylsiloxane rubber, and ethylene-propylene rubber. The methods used for their production are indicated. The qualitative characteristics of each surface, considering the template geometry, are described. A quantitative analysis of the wetting angle values of textured and non-textured surfaces was conducted. The causes and consequences of the deterioration in sample properties are supplemented, along with proposed methods for their resolution.

Scientific novelty. Using optical microscopy to establish the optimal method for fulfilling one of the key conditions for producing textured surfaces. By utilizing a metal template, specifically aluminum, templates from other materials were created. Additionally, determining the quantitative impact of surface texturing on selected materials without fulfilling two other criteria.

Practical significance. The described methods can be applied to scale up the process of manufacturing textured surfaces using lighter methods and a variety of materials.

Keywords: textured surfaces; water-repellent surfaces; templating method; wetting angle; microtexture.