

Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies
PhD
E-mail: berdiyev@iplt.uz
Бердиев Усмонжон Фармонович
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова
PhD
E-mail: berdiyev@iplt.uz
Berdiyev Usmonjon Farmonovich
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
PhD
E-mail: berdiyev@iplt.uz
Shermatov Turaboy Yusupboevich
U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies
researcher
Шерматов Турабой Юсупбоевич
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова
исследователь
E-mail: shermatov@iplt.uz
Shermatov Turaboy Yusupboevich
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
tadqiqotchi

HYDROPHOBIC COATING BASED ON TETRAETHOXYSILANE

Abstract. In this work, the technology of obtaining a hydrophobic coating based on silicon dioxide (SiO_2) nanoparticles synthesized from tetraethoxysilane (TEOS) by the sol-gel method was studied. The synthesized nanoparticles were coated on the surface of a glass substrate, and the surface morphology and water contact angle were determined. The results showed that the amorphous SiO_2 layer formed by the sol-gel method can increase the surface roughness and exhibit hydrophobic properties.

Keywords: *tetraethoxysilane (TEOS), silicon dioxide, sol-gel method, hydrophobic surface, contact angle, nanostructure.*

ГИДРОФОБНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Аннотация. В данной работе изучена технология получения гидрофобного покрытия на основе наночастиц диоксида кремния (SiO_2), синтезированных из тетраэтоксисилана (TEOS) золь-гель методом. Синтезированные наночастицы были

нанесены на поверхность стеклянной подложки, и были определены морфология поверхности и угол смачивания водой. Результаты показали, что аморфный слой SiO_2 , образованный золь-гель методом, может увеличить шероховатость поверхности и проявлять гидрофобные свойства.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан (TEOS), диоксид кремния, золь-гель метод, гидрофобная поверхность, угол смачивания, наноструктура.

ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН АСОСИДА ГИДРОФОБ ҚОПЛАМА ОЛИШ

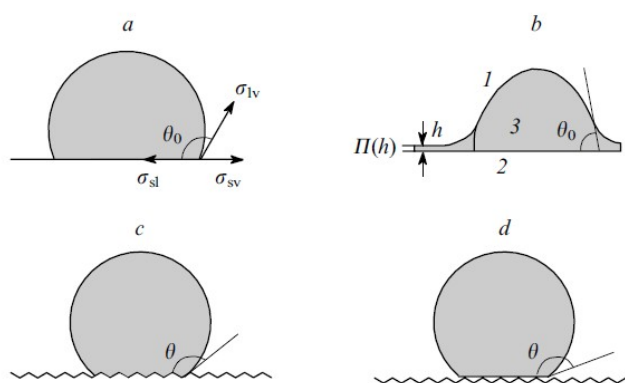
Аннотация. Ушбу ишда золь-гель усули орқали тетроэтоксисилан (TEOS)дан синтез қилинган кремний диоксиди (SiO_2) нанозарралари асосида гидрофоб қоплама олиш технологияси ўрганилди. Синтез қилинган нанозарралар шиша субстрат юзасига қопланиб, юза морфологияси ва сув контакт бурчаги аниқланди. Натижалар шундан далолат бердики, золь-гель орқали ҳосил қилинган аморф SiO_2 қатлам юза нотекислигини оширади гидрофоб хоссаларни намоён эта олади.

Калит сўзлар: тетроэтоксисилан (TEOS), кремний диоксиди, золь-гель усули, гидрофоб юза, контакт бурчаги, нанотузилма.

Кириш

Сўнгги йилларда гидрофоб ва айниқса супергидрофоб юзалар илмий тадқиқотлар ва амалий саноат соҳаларида тобора катта қизиқиш уйғотмоқда. Бундай юзаларнинг ўзига хос хусусияти — сув ёки бошқа суюқ фазалар билан минимал контактда бўлиши, натижада сув томчилари юза бўйлаб оғишиб ҳаракатланиши ва ифлос моддаларни олиб чиқиши ҳисобланади. Бу ҳодиса табиатдаги “лотос эффекти” билан изоҳланади, яъни лотос баргининг микротекстурали ва наноқатламли юзаси сувни даф этади ва ўзини тозалаб туради [1,2].

Шундай юзаларга эга бўлиш саноатнинг бир қатор соҳаларида муҳим аҳамият касб этади: металл ва полимер конструкцияларни зангдан ҳимоя қилиш, оптик линзаларни кирланишдан сақлаш, энергия тежамкор шиша қопламалар, текстиль ва қурилиш материалларини гидроизоляция қилиш, шунингдек, биомедицинада антибактериал юзалар яратиш каби йўналишларда [3–5].



Расм 1. Томчининг сиртдаги тасвири[6]. (а) текис гидрофоб сирт. (б) текис гидрофил сирт. (с) нотекис сиртда гомоген намланиш. (д) нотекис сиртда гетероген намланиш.

Гидрофоб ва супергидрофоб юзаларни яратишда икки асосий омилга эътибор қаратилади, бунда биринчидан юза нотекислиги (roughness) – микрон ёки наномикроскопдаги тузилиш сув томчисининг юза билан тўлиқ алоқа қилишини чеклайди, иккинчидан юза энергиясини пасайтириш – кимёвий модификация орқали сув билан ўзаро таъсирни камайтириш.

Бу икки омил Вензел (Wenzel) ва Касси–Бакстер (Cassie–Baxter) моделлари билан назарий асосланади [6]. Вензел моделида сув томчиси юзани тўлиқ қоплаган ҳолда тузилиш бўйича кириб боради ва контакт бурчаги юза нотекислигига пропорционал равишда ортиб боради. Касси–Бакстер моделида эса томчи юзанинг юқори нуқталари устида ҳаво қатлами билан таянган ҳолда туради, бу эса гидрофобликни янада кучайтиради ва супергидрофоб ҳолатга олиб келади (контакт бурчаги $>150^\circ$).

Гидрофоб юзалар яратишда турли ёндашувлар мавжуд бўлиб: физик усуллар (плазмали ишлов бериш, лазер литография, анодлаш, травление), кимёвий усуллар (золь-гель синтези, силанлаштириш, фторорганик модификация), ёки уларнинг комбинацияси. Кимёвий усуллар ичида золь-гель технологияси кўп жиҳатдан афзал ҳисобланади, чунки у паст ҳароратда амалга ошади, юқори даражада бир хил наноқатлам ҳосил қилади ва турли субстрат сиртларларга осон татбиқ этилади [7].

Кремний диоксиди - SiO_2 нанозарралари золь-гель жараёнларида асосий моддий база сифатида кенг қўлланилади. Бу материалнинг муҳим устунликлари — юқори термик ва кимёвий барқарорлик, оптик шаффофлик, юқори адгезия, ва унинг юзасидаги гидроксил ($-\text{Si}-\text{OH}$) гуруҳлари сабабли турли органик ёки фторорганик молекулалар билан осон химиявий боғ ҳосил қила олиши [8]. Шу билан бирга, кремний диоксиди наноқатламлари микрон даражадаги нотекисликни таъминлаб, силанлаштирувчи агентларсиз ҳам маълум даражадаги гидрофобликни намоён эта олади.

Тетроэтоксисилан ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS) эса золь-гель усулида кремний оксиди ҳосил қилиш учун энг кенг тарқалган прекурсор ҳисобланади. TEOS сув таъсирида гидролизланиб ортометасиланол ($\text{Si}(\text{OH})_4$) ҳосил қилади, кейинчалик конденсация жараёни орқали аморф SiO_2 структурасига айланади. Бу реакциялар одатда этанол–сув муҳитида аммиак ёки кислота иштирокида амалга оширилади ва ҳосил бўлган нанозарраларнинг ўлчами, шакли ва агрегация даражаси реакция параметрларига боғлиқ бўлади [9,10].

Сўнги тадқиқотлар кўрсатганидек, TEOS асосида ҳосил қилинган SiO_2 нанозарралари ёрдамида шиша, алюминий ёки полимер юзаларда силанлаштирувчи агентларсиз ҳам $120\text{--}130^\circ$ гача бўлган контакт бурчаги қийматларига эришиш мумкин. Агар юза микротекстура билан бирлаштирилса, супергидрофоб ҳолат ($\text{CA} > 150^\circ$) ҳам вужудга келиши мумкин [11].

Шу сабабли, ушбу тадқиқотнинг асосий мақсади — тетроэтоксисилан (TEOS)дан золь-гель усулида синтез қилинган кремний диоксиди (SiO_2) нанозарралари асосида гидрофоб қоплама олиш технологиясини ишлаб чиқиш, ҳосил бўлган наноқатламларнинг структуравий ва морфологик хусусиятларини ўрганиш ҳамда уларнинг гидрофоблик даражасига таъсир этувчи омилларни аниқлашдан иборат.

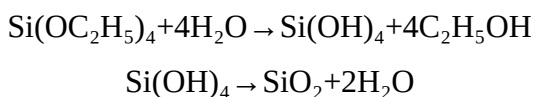
Тадқиқод методологияси.

Реактивлар. Тетроэтоксисилан (TEOS, 98%), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), аммиак эритмаси ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%), деионизацияланган сув ва шиша пластинкалар субстрат сифатида ишлатилди. Барча реактивлар “Sigma-Aldrich” фирмаси маҳсулотлари бўлиб, қўшимча тозалашсиз ишлатилди.

Кремний диоксиди (SiO_2) нанозарраларини золь-гель усулида синтез қилиш

Кремний диоксиди нанозарралари тетроэтоксисилан (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) асосида классик золь-гель усули ёрдамида синтез қилинди. Тадқиқотда аналитик тозаликдаги реагентлар ишлатилди: тетроэтоксисилан (TEOS, $\geq 99\%$), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%), дистилланган сув ва аммиак эритмаси (NH_4OH , 25%).

Синтез жараёни: Биринчи навбатда, 50 мл этанол ва 10 мл дистилланган сувдан иборат аралашма тайёрланди ва 40°C ҳароратда магнитли аралаштиргичда 15 дақиқа давомида аралаштирилди. Сўнгра 2 мл аммиак эритмаси реакция муҳитига қўшилди ва $\text{pH} \approx 10$ атрофида ушлаб турилди. Бу муҳитда 5 мл TEOS томчилатиб киритилди (томизиш тезлиги ~ 1 мл/мин). Гидролиз ва конденсация реакциялари қуйидаги тенгламалар орқали кечади:



Реакция 2 соат давом эттирилди, натижада гель ҳосил бўлиб ундан кейин золь шаклланди. Ҳосил бўлган суспензия 24 соат давомида етилтирилди, сўнгра центрифугалаб (5000 об/дақ, 5 дақиқа) ажратилди. Чўкма бир неча маротаба этанол ва дистилланган сув билан ювилди.

Олинган гель 60 °C ҳароратда 12 соат давомида вакуумли шкафта қуритилди. Қуритилган намуна кейинчалик 500 °C да 2 соат давомида ҳаво муҳитида кальцинация қилинди. Бу жараён натижасида аморф структурали, диаметри 20–50 нм атрофида бўлган SiO₂ нанозарралари ҳосил бўлди.

Оптимал шартлар: TEOS:этанол:сув миқдори нисбати — 1:10:4; катализатор — NH₄OH (pH 9–10); Реакция ҳарорати — 40 °C; кальцинация ҳарорати — 500 °C.

Гидрофоб қоплама тайёрлаш усули

Олинган кремний диоксиди (SiO₂) нанозарралари асосида гидрофоб қоплама тайёрлаш учун золь-гель суспензияси қоплаш усули (dip-coating) ёрдамида ишлатилди. Субстрат сифатида шиша пластинкалар (25×75 мм) танланди.

Субстратни тайёрлаш: Шиша пластинкалар аввал этанол ва ацетон аралашмаси (1:1 ҳажмда)да 15 дақиқа давомида ултратовуш ваннасида тозаланди, сўнгра дистилланган сув билан ювилди ва 60 °C ҳароратда қуритилди. Бу босқич юзадаги органик ифлосланишларни бартараф этиб, наноқопламани бир текис ётқизишга шароит яратади.

Қоплама тайёрлаш жараёни: Кремний диоксиди золи 10 мл этанолда қайта суспензияланди ва магнитли аралаштиргичда 20 дақиқа давомида гомогенлаштирилди. Олинган суспензияга 0,5 мл тетроэтоксисилан (TEOS) ва 0,1 мл аммиак эритмаси (NH₄OH) қўшилиб, реакция 30 дақиқа давом эттирилди. Бу жараён орқали нанозарралар юзасидаги гидроксил гуруҳлари қисман конденсацияланиб, юзада микронанотузилма шаклланишига ёрдам беради.

Тайёр суспензияга шиша пластинка 1 см/мин тезликда ботирилиб, 30 сония ушлаб турилди ва шундай тезликда чиқарилди. Қопланган субстратлар 80 °C ҳароратда 1 соат давомида қуритилди. Гидрофоб хусусиятни кучайтириш мақсадида, айрим намунада термик ишлов 150 °C да 2 соат давомида амалга оширилди. Бу жараён юзадаги этоксигуруҳларнинг дегидратацияси ва қисман силанлашга олиб келади, натижада сувга чидамли, микронанотекстурали қатлам ҳосил бўлади.

Қопламани таҳлил қилиш: Тайёр қопламаларнинг: кимёвий таркиби ва функционал гуруҳлари —инфрақизил спектроскопия (FTIR, 4000–400 см⁻¹ диапазонда); гидрофоблик даражаси — статик сув томчиси бурчагини ўлчаш (Krüss DSA100) усулида баҳоланди.

Ишқаланиш жуфтликларида шиша ойна юзаси (текис юза) учун триботехник тавсифлар қайтма-илгариланма ҳаракатли микротрибометр ёрдамида аниқланди. Ушбу

ускуна пўлат инденторнинг намуна юзаси бўйлаб силжиши давомида ишқаланиш коэффициентининг (k_i) силжиш цикллари сонига боғлиқ равишда ўзгаришини қайд этади.

Индентор бўлган шарчанинг диаметри 3 мм бўлиб, 95X18 маркали пўлатдан ясалган, унинг ҳаракат йўли узунлиги 3 мм, чизиқли тезлиги 4 мм/с, қўлланилган юклама эса 0,3 Н ни ташкил этган. Тажрибани ўтказишнинг чегаравий шарти сифатида шиша юзасидаги SiO_2 плёнкалари учун мос равишда ишқаланиш коэффициентининг 0,5 қиймати қабул қилинган.

Гидрофоб бурчак ўлчаш методикаси: Субстрат юзасига 5 мкл дистилланган сув томизилди ва томчи бурчаги 25 °С ҳароратда 5 секунд ичида ўлчанди. Гидрофоблик даражаси томчи бурчаги $\theta \geq 90^\circ$ бўлганда гидрофоб, $\theta \geq 150^\circ$ бўлганда супергидрофоб сифатида баҳоланди.

Технологик шартлар: Қоплама усули dip-coating; суспензия таркиби SiO_2 /этанол/TEOS/ NH_4OH ; қуритиш ҳарорати 80 °С; термик ишлов 150 °С, 2 соат; қоплама қалинлиги ~200-300 нм;

Жадвал 1.

Тэтроэтоксисилан асосида гидрофоб қоплама олиш.

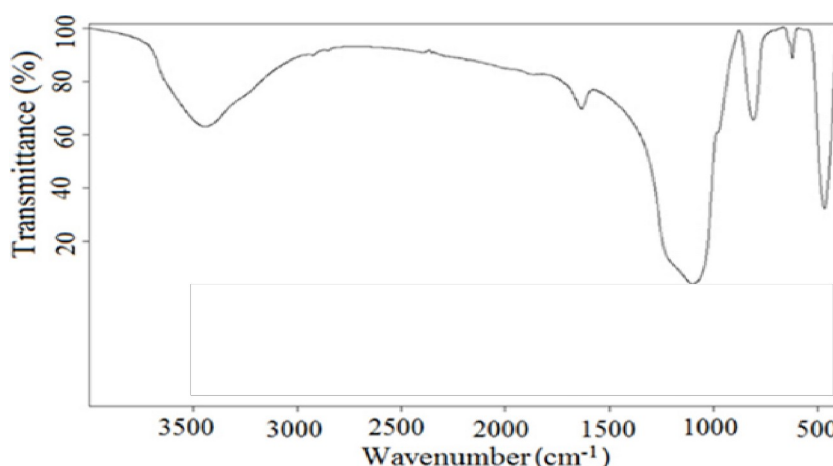
№	TEOS (мл)	NH_3 (мл)	Қоплаш сони	Қуритиш ҳарорати (°С)
1	5	0.5	1	80
2	5	0.5	2	80
3	10	1.0	2	80
4	10	1.0	3	120

1-жадвалдан кўришиб турибдики, TEOS ва NH_3 миқдорининг оширилиши, қоплаш сонининг кўпайиши ва қуритиш ҳароратининг юқорилаши кремний диоксиди наноқатламининг морфологияси ва функционал хоссаларига сезиларли таъсир кўрсатади. Айниқса, 4-намуна параметрлари (10 мл TEOS, 1,0 мл NH_3 , 3 марта қоплаш ва 120 °С да қуритиш) юзада иерархик тузилма ҳосил қилиб, юқори гидрофоблик ёки супергидрофобликка эришиш учун энг мақбул шароитларни таъминлайди.

Tahlillar va natijalar

Сканерловчи электрон микроскоп (SEM) орқали таҳлил натижаларига кўра, SiO_2 нанозарраларининг ўлчами 60–100 нм атрофида бўлиб, улар субстрат юзасида бир хил

тақсимланганлиги кузатилди. Юзадаги нотекис структура қопламани гидрофоб қилишда муҳим роль ўйнади.



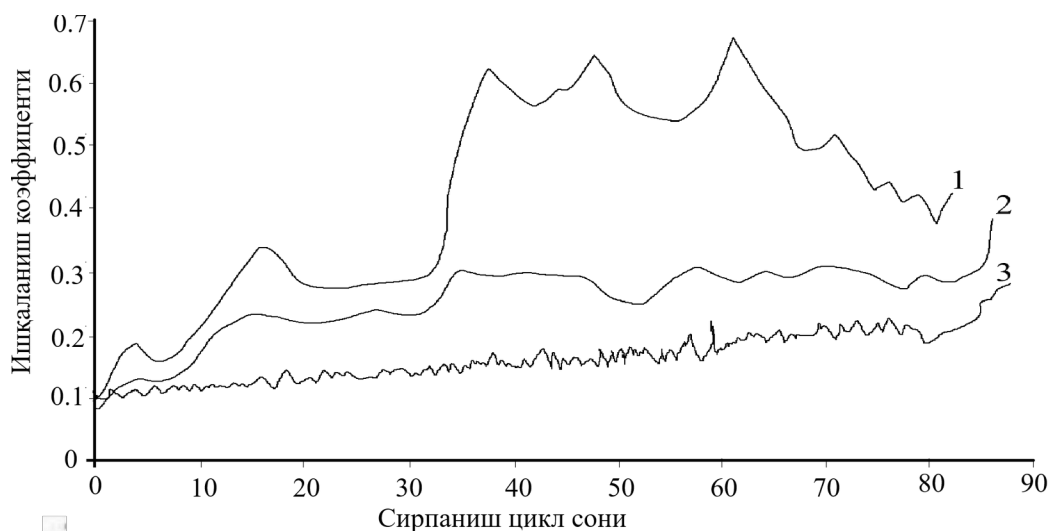
Расм 2. Золь гель усулида олинган SiO_2 инфрақизил спектр тасвири

FTIR таҳлил. Расм 2 да FTIR спектроскопияси ёрдамида олинган SiO_2 нанозарраларининг спектри $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ диапазонда таҳлил қилинди. Спектрда аморф кремний оксиди тузилмасига хос бўлган бир қатор характерли тебраниш чизиқлари қайд этилди. 3439.81 см^{-1} атрофида кузатилган кенг пик SiO_2 заррачалари юзасида мавжуд бўлган силанол гуруҳлари (Si-OH) нинг чўзилиш тебранишлари ҳамда адсорбцияланган сув молекулаларининг O-H боғ тебранишларига тегишли экани аниқланади. Шунингдек, 1631.96 см^{-1} даги пик сув молекулаларининг H-O-H эгилиш тебраниши билан боғлиқ бўлиб, наноструктура юзасида боғланган сув мавжудлигини кўрсатади.

SiO_2 скелетига хос асосий тебранишлар ўрта частота диапазонида қайд этилди. Хусусан, 1099.72 см^{-1} даги кучли ва кенг пик аморф кремний оксидининг ассиметрик Si-O-Si боғ тебранишларини ифодалайди. 807.90 см^{-1} даги пик эса симметрик Si-O-Si боғ тебранишларига тегишли. Паст частотали 466.35 см^{-1} даги чизиқ Si-O-Si боғларининг деформацион тебранишлари билан мос келади. Ушбу учта асосий тебраниш чизиқлари намунада аморф SiO_2 фазасининг шаклланганини тасдиқлайди.

Умуман олганда, ИҚ спектрида қайд этилган тебраниш модлари синтез қилинган нанопартикалар таркибида аморф кремний оксиди мавжудлигини аниқ тасдиқлайди. Спектрда бошқа ташқи моддаларга хос тебранишлар кузатилмади, бу эса материалнинг кимёвий жиҳатдан тоза эканлигини кўрсатади.

Бу золь-гель усулида ҳосил қилинган аморф кремний диоксиди структурасини тасдиқлайди.



Расм 3. Шиша ойна юзасида олинган қопламалар учун ишқаланиш коэффициентининг силжиш цикллари сонига боғлиқлиги. 1-тоза шиша ойна, 2-ТЭОС 5%, 3-ТЭОС 10%

SiO_2 нанозаррачалари ТЭОС 5% ли ва ТЭОС 10% ли эритмадан шиша пластиналар юзасида плёнка ҳосил қилиниб, супергидрофоб юзалар ҳосил бўлади — чунки қатламнинг етарлича юқори нотекислиги сақланиб қолади: $R_a = 1$ мкм, $R_{\text{max}} = 5,0$ мкм. Бундай модификацияланган шиша юзасининг абразив ейилиши 87 ва 89 та силжиш циклидан кейин содир бўлади (3-расм). E-mail E-mail

Контакт бурчаги таҳлил. Сув томчиси усулида ўлчанган контакт бурчаги $127^\circ \pm 2^\circ$ ни ташкил қилди, бу юзадаги наномикёсдаги нотекислик туфайли пайдо бўлган табиий гидрофобликни кўрсатди. Микротекстураланган субстратда эса контакт бурчаги 151° гача етди, яъни супергидрофоб ҳолат кузатилди.

Хулоса

Ушбу тадқиқот ишида тетроэтоксисилан (TEOS) асосида золь-гель усули орқали кремний диоксиди (SiO_2) нанозаррачаларини синтез қилиш ва улар асосида гидрофоб ҳамда супергидрофоб юзалар ҳосил қилиш имкониятлари ҳар томонлама ўрганилди. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, танланган синтез усули технологик жиҳатдан самарали бўлиб, бир хил ўлчамга эга, юқори дисперсли кремний диоксиди нанозаррачаларини олиш имконини беради. Золь-гель жараёнининг енгил шароитларда амалга оширилиши ушбу усулнинг амалий ва саноат қўлланилиш салоҳиятини оширади.

Синтез қилинган SiO_2 нанозаррачалари асосида субстрат юзасига ҳосил қилинган наноқатлам дастлабки ҳолатдаёқ сезиларли даражада механик мустаҳкам ва гидрофоб хоссаларни намоён қилди. Юзанинг сув билан контакт бурчаги тахминан 127° атрофида эканлиги қайд этилди, бу эса материалнинг табиий гидрофоб хусусиятларга эга эканлигини тасдиқлайди. Бундай натижа қўшимча органик модификаторлар ёки

силанлаштирувчи агентлар қўлланилмаган ҳолда қўлга киритилгани билан алоҳида аҳамият касб этади.

Тадқиқотнинг кейинги босқичида юза нотекислигини мақсадли равишда ошириш орқали гидрофоблик даражасини янада яхшилаш имконияти кўриб чиқилди. Икки босқичли микро–нано тузилмани шакллантириш натижасида юзада ҳаво қапқонларининг ҳосил бўлиши кучайди ва бу ҳолат супергидрофоб режимга ўтишга олиб келди. Натижада сув томчисининг контакт бурчаги 150° дан юқори қийматларга етди, бу эса юзанинг супергидрофоб хусусиятларга эга эканлигини яққол кўрсатади.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Barthlott, W., Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997.
2. Quéré, D. Wetting and Roughness. *Annual Review of Materials Research*, 2008.
3. Tadanaga, K., et al. Superhydrophobic-superhydrophilic micropatterning on silica coatings by the sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003.
4. Brinker, C. J., Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
5. C. Zhang, R. Chai, T. Chen, and J. Zhang, “High Rubber Elasticity and Thermal Conductivity in Plasticized Polyvinyl Chloride Film With Flame Retardancy and Smoke Suppression Properties,” *Journal of Applied Polymer Science* 142, no. 5 (2025): e56426.
6. Л.Б. Бойнович, А.М.Емельяненко Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. *Успехи химии* 77(7) 2008.
7. J.Lahann, S.Mitragotri, T.Tran, H.Kaido, J.Sundaram, I.S.Choi, S.Hoffer, G.A.Somorjai, R.A.Langer. *Science*, 299, 371 (2003).
8. Y.Jiang, Z.Wang, X.Yu, F.Shi, H.Xu, X.Zhang. *Langmuir*, 21, 1986 (2005).
9. M.Li, J.Zhai, H.Liu, Y.Song, Y.Jiang, D.Zhu. *J. Phys. Chem. B*, 107, 9954 (2005).
10. L.Zhu, Y.Jin. *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3432 (2007)
11. L.Feng, Y.Song, J.Zhai, B.Liu, J.Xu, L.Jiang, D.Zhu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, 800 (2003)