

УДК 661.666.1:66.092

СОЗДАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Г.О.Турешова

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация

Рассмотрены основные области практического применения супергидрофобных материалов и теоретические основы их создания. Исследованы возможности получения различных гидрофобных покрытий с высокими краевыми углами смачивания на поверхности, а также рассмотрены различные факторы, определяющие условия смачивания таких поверхностей. Показаны способы получения многомодальной шероховатости на поверхности путём осаждения смачивающих плёнок нанодисперсий. Представлены отдельные методы, используемые для создания супергидрофобных нанокомпозитных покрытий с заданными структурой и топологией.

Ключевые слова: гидрофобность, краевые углы, нанодисперсия, шероховатость, нанокомпозиты

Введение

Смачивание твердых поверхностей жидкостями является важнейшим свойством, имеющим большое значение для практического применения [1,2]. Так, например, с проникновением воды в строительных сооружениях происходит коррозия и деформация. Такое разрушение для традиционных материалов связано, в первую очередь, с воздействием напряжений, возникающих при попадании воды в дефекты и трещины поверхностного слоя материала и ее последующим замораживанием. Однако эта проблема может быть решена с помощью гидрофобных водоотталкивающих материалов, которые способны предоставить кирпичу, бетону, штукатурке, гипсу, асбоцементу, свойства отталкивания воды. Также гидрофобные гидроизоляционные материалы могут наделить бетонные и железобетонные конструкции такими качествами, как морозостойкость и коррозионная устойчивость, особенно в условиях нахождения в агрессивных и неблагоприятных средах. Супергидрофобность строительных поверхностей защищает их от разрушения в условиях высокой влажности и при циклических перепадах температур.

Состояние развития супергидрофобных поверхностей

В настоящее время в условиях роста производства и потребления электроэнергии в мире, возрастающего износа электросетей и

линий электропередач, а также истощения запасов полезных ископаемых, играющих роль топлива для электростанций, чрезвычайно остро встаёт вопрос снижения потерь электроэнергии в ходе её транспортировки. Одной из основных причин таких потерь являются токи утечки по поверхности изоляторов. Это явление наблюдается даже при эксплуатации наиболее совершенных на сегодняшний день изоляторов, выполненных из силиконовых резин. [3].

Помимо этого, значительные потери в линиях электропередач (ЛЭП) связаны с повреждением и изменением функциональных свойств элементов ЛЭП, возникающих в результате взаимодействия этих элементов с атмосферной влагой. К основным проблемам, решение которых позволит сделать электроэнергию дешевле для каждого потребителя, относятся: коррозия металлических опор, арматуры и растрескивание железобетонных опор ЛЭП; повреждения и нарушение работы опор, проводов, изоляторов и грозозащитных тросов вследствие сверхрасчетных отложений гололеда или снега. Одним из наиболее перспективных путей решения указанных выше проблем, возникающих при транспортировке электроэнергии – это применение супергидрофобных покрытий на поверхности различных конструкционных материалов ЛЭП.

В разработках, выполненные в ИФХЭ РАН [2] теоретические и экспериментальные исследования позволили детально сформулировать научные основы получения таких покрытий, были созданы покрытия для снижения токов утечки по поверхности силиконовых изоляторов, противокоррозионные покрытия для опор линий электропередач и конструкци-

онных элементов на основе цветных и черных металлов. Так, в работе [3] выбор гидрофобных агентов был продиктован в первую очередь двумя соображениями: необходимостью обеспечения удовлетворительной для промышленных нужд адгезии покрытия к подложке, а также высоких значений юнговского краевого угла. Присутствующие в структуре молекул гидрофобных агентов метокси-, этокси-, метиламинные и галогенидные функциональные группы образуют химические связи с поверхностью, обуславливая хорошую адгезию к силоксановой резине. Высокие значения юнговских углов связаны с присутствием в составе молекулы фторированной углеродной цепи. Далее гладкие плёнки различных гидрофобных агентов были нанесены на подложки, и проведено сравнение характеристик полу-

ченных покрытий. Наилучшую адгезию к поверхности и одновременно высокое значение краевого угла авторам удалось получить в случае покрытий на основе триметилсилантриамина. Следующим этапом работы стало создание текстурированных супергидрофобных покрытий с использованием выбранного гидрофобного агента.

Для создания текстуры применялись частицы аэросила промышленной марки «ОРИСЛ-380» с удельной поверхностью $365 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 20-200 нм. В качестве метода нанесения покрытия был выбран наиболее быстрый и простой по процедуре метод испаряющейся капли. Полученные покрытия характеризовались углом смачивания свыше 160° и их поверхности имеют многомодальную шероховатость, что видно из рисунка 1.

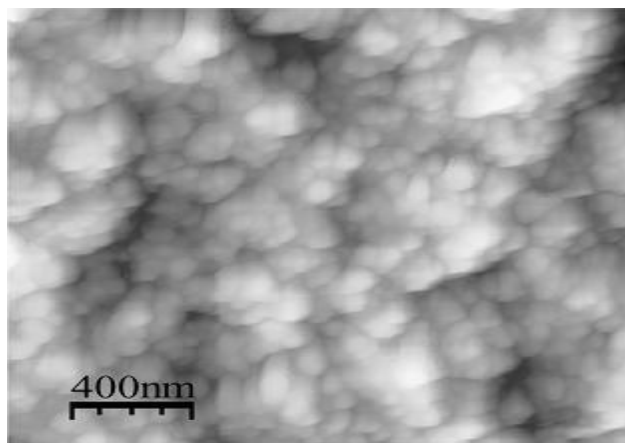


Рис. 1 – Изображение супергидрофобного покрытия на поверхности силоксановой резины ПЗ303, полученное методом атомно-силовой микроскопии

В работе [4, 5, 6] представлен анализ эффективности противокоррозионной защиты металлов и сплавов, что является одним из важнейших и приоритетных направлений развития современного материаловедения. Разработанное нанокompозитное покрытие обеспечивает защиту как от атмосферной коррозии в жестких условиях эксплуатации изделий, так и от электролитической коррозии. Применение супергидрофобных покрытий снижает скорость коррозионных процессов при жестких условиях эксплуатации по многим причинам.

Однако, в первую очередь, это происходит за счет того, что устанавливающийся при контакте с осадками или средой электролита гетерогенный режим смачивания способствует снижению площади реального контакта между защищаемой поверхностью и агрессивной средой.

С другой стороны, высокие антикоррозионные свойства обнаруживают покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) как непосредственно, так и в составе композиционных слоев. Хорошая адгезия ПЭО-слоев к металлической подложке [5], антикоррозионные свойства [6] и развитая поверхность делают такие слои перспективным объектом для модификации, в том числе с использованием гидрофобных агентов.

Так, в работе [4] показано создание защитных покрытий на поверхности алюминиевых конструкций, а также изучено их электрохимическое поведение. В качестве обрабатываемого металла использован деформируемый сплав алюминия АМгЗ, относящийся к системе Al–Mg–Mn–Si. Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) проводили в

электролите, при плотности тока $0,7 \text{ А/см}^2$ до достижения напряжения 330 В. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц, коэффициент заполнения (обратная величина скважности) – 50 %. Для формирования супергидрофобных слоев использовали гидрофоб-

ный агент – метоксисилан (MAF) (Merck, Germany), декан (Acros Organics, USA) и 99,9%-й этиловый спирт (Merck, Germany). Схема формирования на их поверхностях гидрофобных и супергидрофобных нанокompозитных покрытий (рис.2)

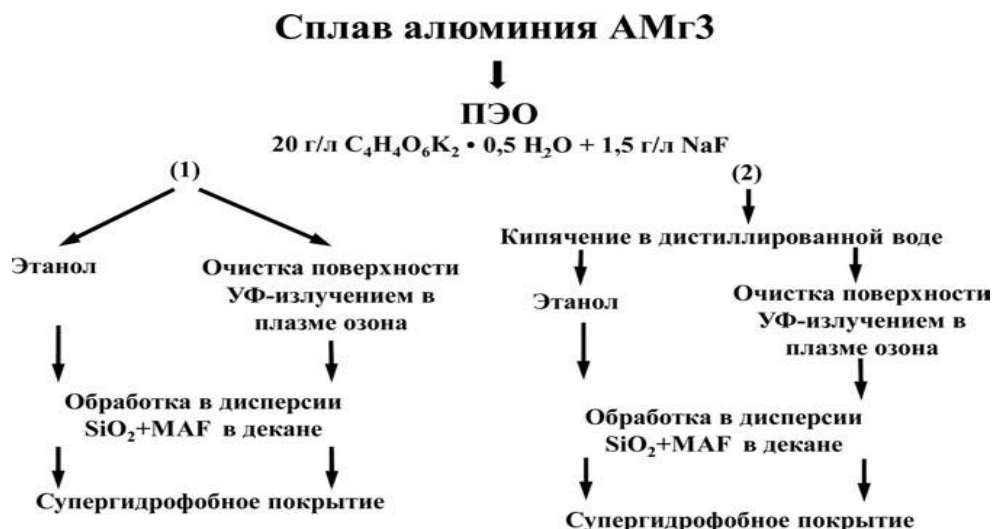


Рис. 2 – Схема формирования супергидрофобных покрытий

Завершающим этапом при формировании гидрофобного покрытия были осаждение и агрегация наночастиц аэросила из смачивающей пленки, являющейся дисперсией наночастиц диоксида кремния и гидрофобного агента в безводном декане. Обработка проводилась при комнатной температуре. При этом используемый гидрофобный агент выполняет две функции: во-первых, снижает поверхностную энергию материала, во-вторых, имея 3 реакционно-активные концевые группы, обеспечивает химическую связь между наночастицами в агрегатах и между наночастицами и ПЭО-слоем. Испытания полученных покрытий позволяют говорить о новом физико-химическом подходе, использующем наноматериалы и нанотехнологии в борьбе за энергосбережение при транспортировке электроэнергии и сформулировать стратегию снижения электрических и экономических потерь в электроэнергетике.

Высока перспективность применения супергидрофобных покрытий как противообледенительных в авиации. С обледенением воздушного судна связано около 7% авиационных происшествий. Например, для самолетов и вертолетов накопление льда приводит к изменению формы летательного аппарата, обтекающих его воздушных потоков и соответ-

ствующих аэродинамических сил и моментов. Основные негативные последствия обледенения связаны с увеличением аэродинамического сопротивления, уменьшением угла сваливания и подъемной силы. Кроме того, обледенение измерительной и контрольной аппаратуры приводит к нарушению ее нормальной работы и управляемости летательного аппарата. В последние десятилетия значительные усилия инженеров и исследователей были направлены как на более детальное понимание физико-химических явлений, определяющих процессы обледенения, так и на создание более эффективных систем для предотвращения обледенения и/или борьбы с его последствиями. Однако, несмотря на эти непрекращающиеся усилия, нарушения работы оборудования и авиакатастрофы, вызванные обледенением, продолжают происходить на всех классах воздушных судов. Ситуация по-прежнему настолько остра, что, например, Национальный совет США по безопасности на транспорте выделил проблему обледенения среди наиболее востребованных задач для улучшения безопасности в авиации. Результаты уже проведенных испытаний полученных покрытий показали, возможность решения двух проблем. Это, во-первых, предотвращение либо замедление перехода переохлажденных капель во-

ды, попадающих на конструкционные элементы, в твердое состояние с последующим их удалением с поверхности под действием воздушных потоков. Во-вторых, это снижение адгезии уже образовавшихся ледяных отложений к поверхности конструкционных элементов и аппаратуры, что способствует удалению льда под действием аэро-динамических сил. Необходимо отметить перспективность и привлекательность магниевых сплавов как конструкционных материалов для аэрокосмической промышленности, так как они обладают малой удельной плотностью, высокой прочностью и легкостью механической обработки.

Основными недостатками, существенно ограничивающими практическое применение магниевых сплавов, являются низкие коррозионно- и износоустойчивость. В работах [7,8] определены антикоррозионные свойства супергидрофобных покрытий на сплаве Mg–Mn–Ce (MA8) и установлены особенности их изменения в зависимости от времени выдержки в 3%-м водном растворе хлорида натрия.

Гидрофильное покрытие получали методом плазменного электролитического оксидирования в силикатсодержащем электролите; гидрофобное – в результате адсорбции гидрофобного агента из раствора на поверхности ПЭО-слоя; супергидрофобное – также на поверхности ПЭО-слоя путем осаждения смачивающей пленки дисперсии, содержащей наночастицы аэросила и молекулы гидрофобного агента [7]. Типичные СЭМ-изображения покрытий представлены на рис. 3. Толщина гидрофобного покрытия составляла один монослой, в то время как толщина супергидрофобного нано-композитного покрытия не превышала 1–3 мкм. Многомодальная шероховатость поверхности, обусловленная агрегацией наночастиц аэросила (рис. 3 г–е), и низкая поверхностная энергия обеспечивали гетерогенный режим смачивания супергидрофобных покрытий, в то время как гидрофобные покрытия при длительном контакте с электролитом характеризуются гомогенным режимом смачивания.

Таким образом, разработка покрытий с высокими гидрофобными свойствами имеет огромное практическое значение. Создание таких материалов в настоящее время выделилось в качестве отдельного направления современного материаловедения, поскольку необходим анализ процессов, происходящих в

наноразмерных системах. Именно нанотехнологии открывают принципиально новые возможности управления поверхностными свойствами материалов.

В этой связи важным вопросом для рассмотрения являются особенности смачивания поверхности и факторы, влияющие на них. Смачиваемость регулируется свободной поверхностной энергией и поверхностной структурой. Таким образом, свойства поверхности можно менять, изменяя один или два из этих факторов. Некоторые специальные свойства поверхности, такие как сильная гидрофобность, могут быть достигнуты сочетанием шероховатой поверхности с иерархическими микро - и/или наноразмерными структурами материалов с низкой поверхностной свободной энергией [2]. Смачивание поверхности – явление, определяемое трехфазным равновесием смачиваемой среды, смачивающей жидкости и окружающей средой [9].

Основными характеристиками смачивания поверхности является микроскопический угол смачивания и его гистерезис. По величине угла смачивания принято подразделять смачивание поверхностей на различные типы. Если рассматривается смачивание водными средами, то все материалы делятся на гидрофобные и гидрофильные. Гидрофобные материалы характеризуются углами смачивания от 90° до 180° . Частным случаем гидрофобных материалов являются супергидрофобные материалы, угол смачивания которых превышает 150° и они характеризуются низким гистерезисом, не превышающим $1-3^{\circ}$. Создание таких материалов возможно при одновременном снижении поверхностной энергии на границе раздела твердое тело-пар и увеличении шероховатости поверхности. Необходимость снижения поверхностной энергии следует из уравнения

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{\text{мл}} - \sigma_{\text{мж}}}{\sigma_{\text{жл}}},$$

где $\sigma_{\text{мл}}$ - поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар,

$\sigma_{\text{мж}}$ - поверхностная энергия границы раздела,

$\sigma_{\text{жл}}$ — поверхностная энергия границы раздела жидкость-пар.

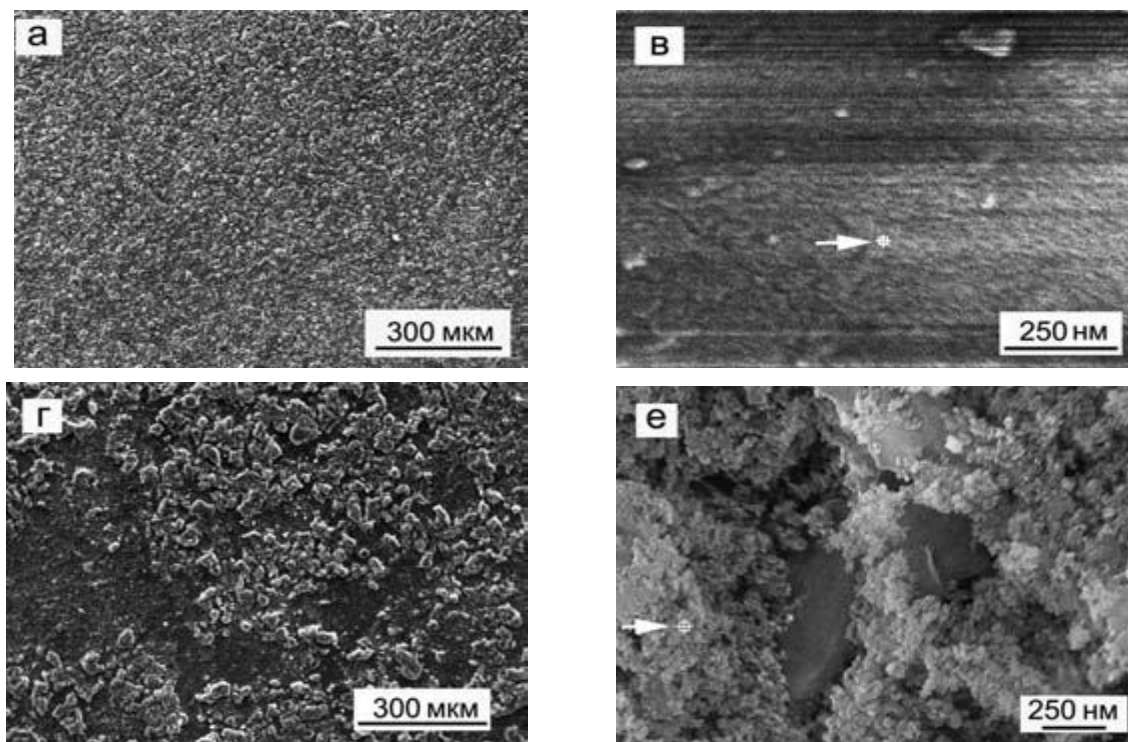


Рис. 3 – СЭМ-изображения образцов из сплава МА8 с гидрофобным покрытием (а–в) и супергидрофобным нанокompозитным покрытием (г–е). Стрелками указаны участки поверхности, в которых проводился элементный анализ

Достижение углов смачивания больших 90° , соответствующих отрицательным значениям косинуса угла смачивания, возможно только для твердых поверхностей с низкими значениями $\sigma_{\text{пл}}$. Однако большинство конструкционных материалов характеризуются высокими значениями поверхностной энергии. Для ее снижения достаточно на поверхность материала нанести слой гидрофобного агента. Одним из таких гидрофобных агентов являются фторорганические соединения с $\sigma_{\text{пл}} = 6.6 - 6.7 \text{ мДж/м}^2$, что соответствует углам смачивания на гладких поверхностях $120-125^\circ$. На дальнейшее увеличение угла смачивания оказывает влияние шероховатость поверхности. При этом возможно установление одного из двух режимов смачивания: гомогенное смачивание (режим Венцеля), когда жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, заполняя впадины на поверхности, и гетерогенное смачивание (Режим Касси-Бакстера), при котором воздух оказывается захваченным внутри впадин поверхности. Доказано, что при гетерогенном режиме смачивания наблюдаются углы свыше 150° для доли смоченной площади меньшей 10%. Малая доля реального контакта между супергидрофобной поверхностью и жидкостью, смачи-

вающей эту поверхность в гетерогенном режиме, является одним из основных факторов, определяющих эффективные свойства супергидрофобных материалов.

Однако в работах [9] было показано, что не на любой поверхности обработка гидрофобным агентом увеличит юнговский угол свыше 90° . Взаимодействие адсорбированных гидрофобных агентов с поверхностью может иметь физическую или химическую природу. При физической адсорбции связь с поверхностью определяется слабыми вандерваальсовыми силами. Поэтому при длительном контакте с водой гидрофобный слой разрушается. Химическая адсорбция характеризуется значительно большими энергиями взаимодействия с материалом. Но получаемый в результате хемосорбции монослой может содержать дефекты различного типа, что будет сказываться на величине поверхностной энергии. Ее снижение может быть недостаточным. В последнее время рассматривают еще один фактор, влияющий на угол смачивания – кривизна поверхности. Повышение угла смачивания можно увеличить за счет выбора элемента текстуры т.е. ее радиуса и знака кривизны. К установлению термодинамической устойчивости гетерогенного режима смачивания приве-

дет многомодальная шероховатая поверхность: рельеф поверхности должен характеризоваться размерами, относящимися к разным пространственным шкалам (микроны, сотни нанометров, нанометры). К настоящему времени в литературе представлено значительное количество методов, используемых в лабораториях для достижения многомодальной шероховатости.

Одной из отличительных особенностей супергидрофобных материалов является самоочистка поверхности от пыли и других твердых частиц при ее контакте с каплями жидкости. Капли жидкости скатываются с поверхности, слабая адгезия твердых частиц к супергидрофобной поверхности и значительная капиллярная сила способствует захвату частицы и ее переносу с твердой поверхности на границу раздела жидкость-пар скатывающейся капли с последующим очищением поверхности материала.

Исходя из вышеизложенного в настоящее время используют следующие методы создания супергидрофобных поверхностей [1]:

- нанесение толстых слоев димеров алкилкетенов методом извлечения подложки из расплава с последующей кристаллизацией покрытия и образованием фрактальной структуры;
- полимеризация покрытия из растворов с образованием губчатой фазы на различных поверхностях;
- химическое осаждение из паров упорядоченных структур с последующей обработкой гидрофобными материалами травление поверхности полимеров;
- нанесение пленок сублимирующихся материалов;
- электроосаждение и электрохимическое осаждение наночастиц и пленок с последующей обработкой гидрофобными материалами;
- применение органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам, встроенных в матрицу гидрофобного материала;
- применение темплатных методов для создания шероховатости с последующим удалением темплата и обработкой гидрофобными материалами;
- контролируемое агрегирование наночастиц на поверхности, приводящее к многомодальной шероховатости, с последующей обработкой гидрофобными материалами;
- применение фотолитографических

методов с последующей обработкой гидрофобными материалами;

— травление поверхности материалов с последующей обработкой гидрофобными материалами.

Рассмотрим подробнее характерные особенности различных методов на примерах некоторых из упомянутых работ.

Авторы статьи [10] для создания текстуры на поверхности кремния, покрытого оксидной пленкой, применяли метод химического осаждения углеродных нанотрубок, стимулированного плазмой. Процесс включает два основных этапа: нанесение на подложку катализатора в виде островков никеля путем расплавления тонкой никелевой пленки и выращивание на островках углеродных нанотрубок в плазменном разряде (в газовой смеси ацетилена и аммиака) постоянного тока при давлении 4 мм рт. ст. При плазменно стимулированном химическом осаждении обеспечивается нормальная к подложке ориентация нанотрубок. Диаметр и число нанотрубок на единицу поверхности задаются размером и распределением островков катализатора, а высота пропорциональна времени осаждения. Полученная таким методом текстура достаточно однородна по распределению нанотрубок по поверхности подложки, а однородность по высоте тем лучше, чем меньше их длина. Однако значения краевых углов, образуемых каплями воды на поверхностях, текстурированных нанотрубками, колеблются в интервале от 84 до 86°. В частности, именно из-за того что краевые углы $<90^\circ$, при тепловом равновесии возможна конденсация воды в пространство между нанотрубками. При этом вследствие капиллярных эффектов происходит объединение отдельных трубок в пучки, что негативно сказывается на эксплуатационных свойствах трубок [10]. Последующая обработка поверхности углеродных трубок также выполняется на основе химического осаждения паров: при термически активированном разложении гексафторпропиленоксида образуются радикалы CF_2 , которые полимеризуются и формируют тонкий слой политетрафторэтилена на поверхности нанотрубок. В результате выполнения описанных выше процедур краевые углы натекания и оттекания на поверхностях, покрытых «лесом» гидрофобизованных нанотрубок, достигают 170 и 160° соответственно.

Интересный пример достижения супергидрофобного состояния подложек различной

природы за счет плазменного травления описан Вудвардом с соавторами [11]. Пленку полибутадиена наносили на кремниевую (или из бромида калия) подложку из раствора в толуоле и отжигали для удаления следов растворителя. Затем образец помещали в вакуумную камеру ($2 \cdot 10^{-4}$ атм), заполненную тетрафторуглеродом, и включали электрический разряд. В результате такой обработки поверхность полибутадиеновой пленки приобретала шероховатость и одновременно происходило фторирование поверхностного слоя. Степень шероховатости зависела как от мощности разряда, так и от времени выдержки в разряде. Для достижения супергидрофобного состояния было необходимо, чтобы среднеквадратичное значение шероховатости составляло не менее 46.5 нм. Максимальное значение краевых углов воды на такой поверхности достигало 175° , а гистерезис не превышал 1° .

Путем нанесения пленок сублимирующихся материалов с включениями диоксида титана на поверхность стекла удалось решить сразу три практически важные задачи — создать супергидрофобное состояние, сохранить прозрачность стекла с покрытием и осуществить фотокаталитическую очистку поверхности от загрязнений при эксплуатации в атмосферных условиях [12,13]. Схема процесса приготовления таких гидрофобных пленок на основе гидроксида алюминия или диоксида кремния следующая: ацетилацетонат титана, продуктом термического разложения которого является диоксид титана, смешивают с порошкообразным гидроксидом алюминия или диоксидом кремния, ацетилацетонатом алюминия ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) и этанолом. Образуется суспензия. Ультразвуковая обработка такой суспензии приводит к однородному распределению компонентов и растворению $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Суспензию наносят на стеклянную подложку и высушивают при комнатной температуре. Получается матовое покрытие. При кратковременной тепловой (500°C) обработке подложки с покрытием происходят разложение ацетилацетоната титана, сублимация $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, а также повышается прозрачность пленки. Устанавливающийся уровень пропускания света такой системы для видимой области спектра существенно зависит как от шероховатости, достигаемой за счет сублимации, так и от концентрации диоксида титана. Процедуры нанесения, сушки и прокаливании суспензии повторяют несколько раз для достижения равно-

мерного распределения покрытия по подложке.

В последние годы стали широко применять методы текстурирования поверхности с использованием шаблонов [14-17]. Такой подход позволяет получать как поверхности, покрытые столбиками, так и пористые подложки с системой углублений правильной формы. Достоинством этих методов является возможность контролируемо менять не только плотность впадин/столбиков, но и варьировать их размеры. Как правило, процедура получения текстурированных поверхностей этими методами включает несколько этапов. На первом этапе на поверхность подложки наносят слой фоторезиста. Затем с помощью контактной литографической маски, полученной на принтере с высоким разрешением, либо с использованием электронного пучка на поверхности фоторезиста создают шаблон. Методом химического травления шаблон переносят на обрабатываемую подложку, при этом продолжительность и режим травления определяют высоту столбиков или глубину впадин окончательной текстуры. Чтобы получаемая текстура была гидрофобной, используют гидрофобные материалы с низкой поверхностной энергией. В частности, авторы работы [14] на поверхность текстурированной кремниевой подложки наносили (путем адсорбции из паров) слои метилированных или фторированных органосиланов. Краевые углы натекания на таких поверхностях достигали 176° , однако наблюдался значительный гистерезис, существенно зависевший от формы сечения столбиков.

Недостатком фотолитографических методов является то, что их использование ограничено малыми площадями. Кроме того, текстуры, содержащие столбики, механически непрочные, что также сужает область их применения. В [18] представлен широко распространенный метод получения супергидрофобных покрытий, основанный на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам. В качестве наполнителей используют частицы оксида кремния, стеклянные шарики, фторидные латексы, полистирольные латексы и углеродные нанотрубки. После нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды такие частицы либо самоорганизуются на поверхности в монослой, либо агрегируют с образованием библи многомодальной шероховатости. Так, авторы ра-

боты [18] применяли частицы оксида кремния двух размеров — 700 и 70 нм. На поверхность больших частиц наносили пленку с эпоксигруппами, а поверхность более мелких частиц покрывали аминогруппами. В результате реакции между эпокси- и аминогруппами происходило ковалентное связывание малых частиц с поверхностью больших. Полученные частицы осаждали из дисперсии в этаноле на подложку из алюминия, покрытую пленкой, содержащей эпоксигруппы, при этом формировалась бимодальная шероховатость. Вследствие взаимодействия непрореагировавших аминогрупп на поверхности малых частиц теперь уже с композитными частицами происходило ковалентное связывание последних с поверхностью эпоксипокрытия подложки. При последующей вулканизации эпоксидной пленки частицы внедряются в эпоксиматрицу, а за счет связывания с поверхностью моноэпоксифункционализированного полидиметил-силоксана обеспечивается гидрофобизация полученной текстуры. Авторы работы [18] применяли частицы оксида кремния с первичным диаметром 16 нм. При нанесении таких частиц из дисперсии в гексане в присутствии диметилдихлорсилана на поверхность стеклянной подложки происходила их агрегация. Вид агрегатов существенно зависел от структуры подложки. Так, на гладкой поверхности образовывалась островковая пленка из агрегированных частиц, а после предварительной шлифовки поверхности получалось однородное распределение агрегированных частиц по поверхности подложки с двумя характерными масштабами шероховатости — 0.2-1 мкм и 40-80 нм. Для гидрофобизации полученной текстуры на поверхность наносили полимерную пленку промышленного фобизатора FC735, представляющего собой смесь фторакрилатного полимера и фторалкилэфиров. Необходимо отметить, что только в случае однородного распределения агрегированных частиц по поверхности подложки удавалось достичь супергидрофобного состояния подложки с углом натекания 170° и гистерезисом, не превышающим 2° .

Перспективность методов получения супергидрофобных покрытий, основанных на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением по размерам частиц, обусловлена прежде всего относительной технологической простотой нанесения покрытий на большие площади. Кроме того, возможно применение

композитных составов, при этом можно не только придать гидрофобность поверхностной текстуре, но и химически связать ее с поверхностью подложки, вследствие чего повышается устойчивость гидрофобного покрытия в условиях эксплуатации. Таким образом, обеспечение многомодальной шероховатости поверхности и механической прочности используемой текстуры — основные требования, предъявляемые к текстурам, наносимым для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов.

Обобщая вышеизложенное можно утверждать, что существует широкий спектр современных гидрофобных покрытий, обеспечивающих надёжную защиту от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды, а также снижающих водопоглощение поверхностью материалов, но главным их недостатком является высокая себестоимость производства. Кроме того, с течением времени вода вымывает гидрофобные составы и, поэтому с определённым интервалом их нужно восстанавливать. Если учесть дорогую стоимость этих материалов, то экономическая часть данного вопроса играет немаловажную роль. Поэтому на сегодняшний день существует необходимость в гидрофобных композиционных материалах, производство которых было бы выгодно, а применение эффективно. В этой связи интересны работы, связанные с синтезированием гидрофобных углеродных поверхностей в пламенах [19-27]. В них также сделан вывод о том, что в основе гидрофобных покрытий лежит регулярная структура из частиц субмикронного и нанометрового размера, выступов или острий, располагающихся подобно лесу на поверхности. Пространство между этими элементами занимает воздух или любой другой газ из атмосферы. Подобные поверхности получают химическим или ионным травлением. Известен способ выращивания в вакууме «ковровых» гидрофобных покрытий из углеродных волокон с применением катализаторов (как правило, никель). При таком процессе в глубоком вакууме, на подложке, из паров катализатора сначала выращивают зародыши-островки размером порядка 10-100 нанометров. Далее, в атмосфере углеродосодержащего газа (метан, ацетилен) происходит рост углеродных волокон на частицах катализатора. Структура волокон может варьироваться в зависимости от параметров процесса (давление газа, температура подложки и др.). Таким образом, вода на

таком покрытии, имея контакт лишь с кончиками выступов или волокон, фрагментируется в капли силами поверхностного натяжения т.е., гидрофобность поверхности напрямую связана с ее наноразмерной шероховатостью.

Особого внимания заслуживают работы [27-32], в которых приведены результаты исследования процесса образования сажи, обладающей супергидрофобными свойствами и образующейся при горении углеводородов. Главным недостатком сажи является то, что ее взаимодействие с водой инициирует подвижность наноструктурных составляющих углерода и появляющиеся новые структурные образования приводят к потере гидрофобных свойств. Но если сажу, получать при определенных условиях сжигания топлив, то она сможет сохранять гидрофобные свойства после взаимодействия с водой, и такую сажу, в дальнейшем, можно использовать для придания различным материалам водостойкости и непромокаемости. Так, установлено, что формирование гидрофобной сажевой частицы можно стабилизировать на определенном

уровне процесса ее образования. При горении пропан – кислородного пламени образующуюся сажу осаждали на кремниевую пластину. Полученные данные показывают, что сажа, осевшая на поверхности подложки в определенных зонах, обладает супергидрофобными свойствами. Далее ее смачивали в 70% растворе спирта с водой, наносили на ровную поверхность и после высушивания исследовали ее гидрофобные свойства. Исследования показали, что после проведенных операций сажа полностью сохраняет свои супергидрофобные свойства. Данный факт может служить доказательством того, что супергидрофобные свойства сажи обусловлены ее структурой.

По результатам электронно-микроскопических исследований выявлено, что в предложенном способе синтеза сажи образуются сферические сажевые частицы с разбросом по размерам 30-50 нм, они образуют сложные структуры в виде жемчуга с различной степенью разветвленности (рисунок 4).

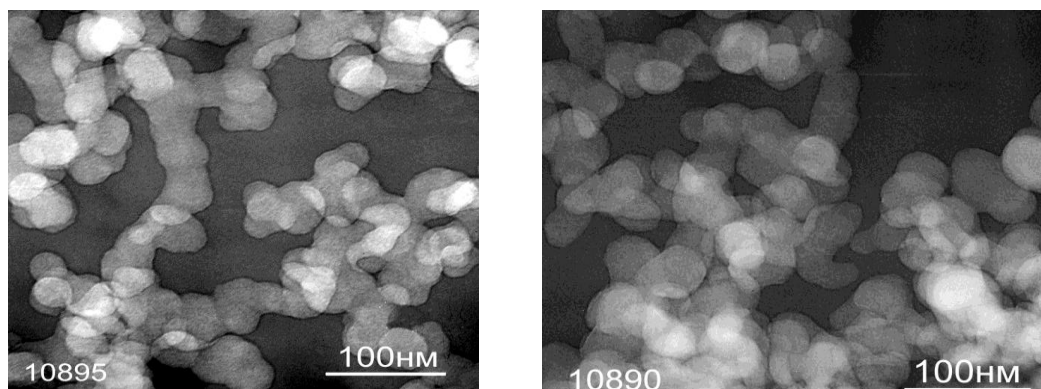


Рис. 4 – Электронно-микроскопические снимки образцов сажи, полученной при горении пропан – воздушного пламени

В работах [31-32] были сделаны попытки использовать полученную сажу для создания гидрофобных композиционных материалов.

Заключение

Таким образом, на сегодняшний день существует необходимость в гидрофобных композиционных материалах, производство которых было бы выгодно, а применение эффективно. Особое место среди различных методов занимают работы, связанные с синтезированием гидрофобных углеродных поверхностей в пламенах. Особого внимания заслужи-

вают работы, в которых приведены результаты исследования процесса образования сажи, обладающей супергидрофобными свойствами и образующейся при горении углеводородов.

Литература

- 1.Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Успехи химии, 77(7), 2008, с.619-638.
- 2.Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. Пленки алканов на воде. Изв.АН.Серия хим., 2008, 256-266.

3. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, А.М. Музафаров, А.М. Мышковский, А.С. Пашинин, А.Ю. Цивадзе, Д.И. Ярова. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – №9–10. – С. 100–105.
4. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.Л. Синябрюхов, И.Е. Вялый, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович. Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия // Вестник ДВО РАН. 2014. № 2, 52–61
5. В.С. Егоркин. Электрохимические свойства покрытий на алюминии // Вестн. ДВО РАН. 2007. № 2, С. 158–162.
6. С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков, Т.М. Скоробогатова, В.С. Егоркин. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана. I. Свободная коррозия в растворе хлорида натрия // Коррозия: материалы, защита. 2005, № 10, С. 19–25.
7. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.Л. Синябрюхов, И.Е. Вялый, А.С. Пашинин, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевого сплава // Вестн. ДВО РАН, 2013. № 5. С. 3–11.
8. С.Л. Синябрюхов, М.В. Сидорова, В.С. Егоркин, П.М. Недозоров, А.Ю. Устинов, С.В. Гнеденков. Антикоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // Вестн. ДВО РАН, 2011, № 5, С. 95–105.
9. Л.Б. Бойнович. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов. Вестник Российской АН, т.8, №1, 2013, с.10–22.
10. K.K.S.Lau, J.Bico, K.K.B. Teo, M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, G.H.McKinley, K.K.Gleason. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. Nano Lett., 3, 1701–1705, 2003.
11. I.Woodward, W.C.E.Schofield, V.Roucoules, J.P.S.Badyal. Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films. Langmuir, 19, 3432–3438, 2003
12. A.Nakajima, K.Hashimoto, T.Watanabe, K.Takai, G.Yamauchi, A.Fujishima. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. Langmuir, 16, 7044, 2000
13. A.Nakajima, A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe. Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminium Acetylacetonate. Adv.Mater., 16, 1365, 1999
14. D.Oner, N.J.McCarthy. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. Langmuir, 16, 7777, 2000
15. B.He, N.A.Patankar, J.Lee, Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. Langmuir, 19, 4999, 2003
16. L.Barbieri, E. Wagner, P.Hoffman. Water Wetting Transition Parameters of Perfluorinated Substrates with Periodically Distributed Flat-Top Microscale Obstacles. Langmuir, 23, 1723, 2007
17. E.Martines, K.Seunarine, H.Morgan, N.Gadegaard, C.D.Wilkinson, M.Riehle. Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns. Nano Lett., 5, 2097, 2005
18. M.Ferrari, F.Ravera, L.Liggieri. Surfactants adsorption at hydrophobic and superhydrophobic solid surfaces. Appl.Phys.Lett., 88, 203125, 2006
19. Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. // Thin Solid Films, - 2004. № 464–465, P. 308 - 314.
20. Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // Nanotechnology, 2004. №15(3), - P. 264 - 268.
21. Naha S., Sen S., Puri IK. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // Carbon. - 2007. - Vol.45 - P. 1696 - 1716.
22. 17.Robertson J. Diamond – like amorphous carbon // Mater Sci Eng R, - 2002. V. 379(4-6), - P. 129 -281.
23. Sayangdev Naha, Swarnendu Sen, Ishwar K. Puri. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces. // Carbon, - 2007. – V. 45 – P. 1969 – 1716.
24. Zhou Y, Wang B, Song X, Li E, Li G, Zhao S, Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super hydrophicity // Applied Surfaces Science. – 2006. № 253 (5), - P. 2690–2694.
25. Mazumdera Sonal, Ghoshb Suvojit and Puri Ishwar K. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces, Virginia 24061, USA. – P. 14

26. Мансуров З. А. Сажеобразование в процессах горения: обзор // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. С. 137–156.

27. Нажипкызы М., Мансуров З.А., Пури И.К., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Цыганов И.А. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ. - 2010. - №5. - С. 27 - 33.

28. Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Auyelkhankyzy M., Puri I.K. Synthesis Of Superhydrophobic Carbon Surface During Combustion Propane // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – Vol. 14, № 1. – P. 19-23.

29. Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects // World (Intern) Conf. on Carbon. - Krakow, Poland, 2012. – P. 68.

30. Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Arapova A.K., Baidaulova D.K., Solovyova M.G., Prikhodko N.G. Creation based on superhydrophobic soot waterproofing materials obtained in flames // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 535-537. – P. 1437-1440.

31. Нажипкызы М., Соловьева М.Г., Баккара А.Е., Смагулова Г.Т., Турешева Г.О., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Алиев Е.Т., Мансуров З.А. Получение гидрофобного песка на основе сажи // VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии». – Алматы, 2012. – С. 98-10.

32. М.Нажипкызы, Б.Т.Лесбаев, З.А.Мансуров, Г.О.Турешева, Д.А.Әлімбай. Гидрофобты күйенің түзілу шарттары. Изв.НАН РК, серия химии и технологии, №2, 2015, с.86-94

СУПЕРГИДРОФОБТЫ БЕТТЕРДІ ҚҰРУ

Г.О.Турешова

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ-сы, Қазақстан

Аннотация

Супергидрофобты материалдарды іс жүзінде қолданудың негізгі саласы және оларды құрудың теориялық негізі қарастырылған. Бетте жоғары шеткі бұрышы бар әртүрлі гидрофобты жабындылар алу мүмкіндігі зерттелді, сонымен қатар мұндай беттерді жібiту жағдайларын анықтайтын әр түрлі факторлар қарастырылды. Бетте нанодисперстің көп модальды кедірі – бұдыр жібiтетін жұқа қабатын суыту жолымен алу әдісі көрсетілді. Құрылысы мен топологиясы берілген супергидрофобты нанокөмposитті жабындылар құру үшін қолданылатын жеке әдістер көрсетілді.

Түйінді сөздер: гидрофобты, шеткі бұрышы, нанодисперсия, нанокөмposиттер

CREATING SUPERHYDROPHOBIC SURFACES

G.O.Tureshova

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Abstract

Basic practical application of superhydrophobic materials domains and theoretical bases of their creation are considered. Possibilities of receipt of different hydrophobic coats are investigational with the high regional corners of moistening on a surface, and also different factors are considered, qualificatory the terms of moistening of such surfaces. The methods of receipt of multimodal roughness are shown on a surface by besieging of moistening tapes of nanodispersions. The separate methods used for creation of superhydrophobic nanocomposite coverages with set a structure and topology are presented.

Key words: hydrophobicity, boundary corners, nanofluid, nanocomposites