СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 4, 2022

Супергидрофобные материалы и покрытия: от фундаментальных исследований до практических приложений	
А. М. Емельяненко	375
Макро- и микрогидродинамика вязкой жидкости вблизи супергидрофобной поверхности	
А. И. Агеев, А. Н. Осипцов	380
Композитные аэрогели "восстановленный оксид графена-политетрафторэтилен", их высокогидрофобность и супергидрофильность	
Ю. М. Вольфкович, В. Е. Сосенкин, С. А. Баскаков, Е. Н. Кабачков, Ю. М. Шульга	396
Влияние условий плазменной обработки на структуру и гидрофильные свойства покрытий ${\rm TiO}_x$ и ${\rm Cu}_x{\rm O}/{\rm TiO}_x$	
М. Х. Гаджиев, А. Э. Муслимов	407
К вопросу об устойчивости водоотталкивающих пропиток на гидрофильных и гидрофобных подложках из оксида кремния	
А. А. Ганне	415
Высоко- и супергидрофобные покрытия на основе льняного масла и сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов для поверхности древесины	
О.В.Коляганова, М.О.Дуридивко, В.В.Климов, М.Д.Ле, В.О.Харламов, Е.В.Брюзгин, А.В.Навроцкий, И.А.Новаков	421
Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных и супергидрофобных покрытий с целью создания композиционных мембран для опреснения воды	
Л. И. Кравец, М. А. Ярмоленко, А. В. Рогачев, Р. В. Гайнутдинов, В. А. Алтынов, Н. Е. Лизунов	433
Получение стойких супергидрофобных покрытий на поверхности краски с применением лазерной обработки и нанесения гидрофобизатора	
Е. А. Кузина, К. А. Емельяненко, А. Г. Домантовский, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович	453
Кристаллизация капель воды на модифицированных покрытиях на основе полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером	
О. А. Серенко, И. Б. Мешков, Е. С. Афанасьев, Е. А. Кузина, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович, А. М. Музафаров	465
Эффективность применения коммерческих супергидрофобных покрытий в приложениях морской индустрии	
А. И. Уколов, Т. Н. Попова	475
Влияние поверхностно-активных веществ на подвижность углеводорода в узких порах в присутствии воды	
И.В.Копаничук, А.М.Вишняков, А.А.Сизова, В.В.Сизов, А.А.Ванин, Е.Н.Бродская	488

УЛК 532.64

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2022 г. А. М. Емельяненко*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: ame@phyche.ac.ru
Поступила в редакцию 20.05.2022 г.
После доработки 27.05.2022 г.
Принята к публикации 27.05.2022 г.

Представлен краткий анализ практической значимости разработки супергидрофобных материалов и покрытий, и обзор основных направлений исследований российских научных групп, посвященных различным аспектам формирования, исследования свойств и практического применения супергидрофобных материалов.

DOI: 10.31857/S0023291222040036

Развитие современных отраслей промышленности невозможно без внедрения инновационных технологий и новых материалов. Одним из видов таких материалов с уникальными свойствами являются супергидрофобные материалы и покрытия. Супергидрофобными называют материалы, характеризуемые одновременно двумя свойствами: капля воды образует на них угол смачивания более 150°, при этом угол скатывания, т.е. угол наклона поверхности к горизонту, при котором капля с диаметром 2–3 мм начинает скатываться, не превышает десятка градусов [1, 2]. Супергидрофобность поверхности в природе — явление не уникальное, оно свойственно многим растениям или насекомым. Наиболее изученным и широко упоминаемым примером природных супергидрофобных поверхностей является лист лотоса [3]. Систематические научные исследования природы супергидрофобности начались чуть более 20 лет назад, а создавать материалы, обладающие супергидрофобностью, стало возможным лишь в связи с получением наноматериалов и развитием нано- и микротехнологий [1, 4].

Чем лучше человечество исследовало супергидрофобные материалы, тем очевиднее становились преимущества использования таких материалов в быту и в технологии. Так, одной из наиболее востребованных областей использования супергидрофобных материалов является строительство в больших городах с высоким уровнем загрязненности воздуха. Супергидрофобизующая обработка зданий из стекла и бетона позволяет существенно снизить остроту проблемы очистки сте-

кол и фасадов от загрязнений. Это, в свою очередь, дает колоссальный экономический эффект, связанный с регламентными работами по мытью стекол, с высотными работами, с экономией воды и моющих смесей. По существу, после супергидрофобизующей обработки, работа по обслуживанию фасадов зданий частично ложится на окружающую природу и выполняется при естественном выпадении осадков. Кроме того, супергидрофобность строительных поверхностей защищает их от разрушения в условиях высокой влажности при циклических перепадах температур. 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 последующем замораживании. При использовании супергидрофобных покрытий эффект водоотталкивания позволяет минимизировать разрушающие воздействия. Другим востребованным в быту направлением использования эффекта лотоса является супергидрофобизующая обработка различных тканей и одежды, которая может проводиться как на исходном материале, так и на готовом изделии. Подобная обработка позволяет без изменения цвета, плотности, фактуры изделия придавать одежде и тканям новые свойства, такие как непромокаемость даже под сильным дождем, незагрязняемость при попадании на ткань остатков пищи, соков, чая, кофе, вина. Последнее, очевидно, в ближайшем будущем приведет к широкому использованию супергидрофобных покрытий для спортивной обуви и рабочей одежды.

Однако, придание супергидрофобных свойств поверхности материалов необходимо не только для бытовых нужд. Еще одним важным направлением использования супергидрофобных материалов является создание супергидрофобных фильтров для очистки топлив и масел от примесей воды. Применение таких фильтров позволяет разделять водно-масляные эмульсии с высокой эффективностью в широком диапазоне составов дисперсионных систем и размеров частиц диспергированной фазы. Чрезвычайно высок потенциал использования супергидрофобных материалов в промышленности и авиации. Супергидрофобные покрытия позволяют не только значительно снизить накопление льда на алюминиевых и стальных поверхностях при отрицательных температурах поверхностей и высоких скоростях паровоздушного потока, но и значительно снижают прочность адгезионного контакта льда с защищаемыми поверхностями [5], что приводит к периодическому самопроизвольному отрыву формирующегося льда, например, под воздействием набегающего воздушного потока [6] или даже под собственным весом. В настоящее время целый ряд мировых научных центров и научно-исследовательские отделы крупнейших фирм активно ведут работы в области создания супергидрофобных материалов и покрытий различного назначения.

Разработка таких материалов интенсивно ведется и во многих российских научных и образовательных организациях. Однако, хотя вопросы управления смачиванием, ключевые при разработке супергидрофобных покрытий, относятся к области физической химии поверхностных явлений и регулярно освещаются в Коллоидном журнале (см., например, [7, 8]), в силу широкого разнообразия ожидаемых практических приложений и обрабатываемых материалов, результаты таких работ зачастую публикуются в различных специализированных изданиях и представляются на конференциях узкой практической направленности. При этом фундаментальные вопросы общей важности могут ускользнуть от внимания исследователей, что снижает эффективность их работы и может приводить к малопродуктивному повторению не самых оптимальных и даже ошибочных путей в разработке и исследовании свойств супергидрофобных покрытий.

Поэтому редколлегия Коллоидного журнала решила собрать в одном специальном выпуске подборку статей, посвященных различным аспектам управления смачиванием, разработки, исследования свойств и практическим приложениям высокогидрофобных и супергидрофобных покрытий, имея в виду, что такая коллекция работ позволит не только читателям, но и самим авторам, получить более широкое и многостороннее представление о рассматриваемой проблеме, возмож-

но, установить новые полезные контакты с коллегами, работающими в смежных областях науки.

Выпуск открывает статья Агеева и Осипцова [9], в которой обсуждаются проблемы математического моделирования течений вязкой жидкости вблизи текстурированных супергидрофобных поверхностей. В первой части работы описаны осредненные решения уравнений гидродинамики для течений в пленке вблизи супергидрофобной поверхности на макромасштабе, большом по сравнению с периодом текстуры поверхности. Данная часть может быть полезна, например, при проведении экспериментов с целью определения длины скольжения у супергидрофобных поверхностей. Во второй части представлены численные решения на микромасштабе (масштабе микрокаверн с газовыми пузырьками) для сдвиговых течений вдоль супергидрофобной поверхности и течений в микроканалах с супергидрофобными стенками, имеющими полосчатую текстуру. Полученные результаты могут служить основой для объяснения возможных механизмов снижения трения на супергидрофобной поверхности в турбулентном потоке.

В работе Вольфковича с соавт. [10] описан синтез композитных аэрогелей на основе восстановленного оксида графена с добавками различных количеств политетрафторэтилена. Проведенные исследования полученных композитных аэрогелей показали, что при стойкой супергидрофобности наружной поверхности (образец аэрогеля длительное время плавает в стакане с водой) внутренняя поверхность пор проявляет супергидрофильные свойства. На это указывают результаты измерения объема пор методом эталонной контактной порометрии, согласно которым полная площадь удельной поверхности композитного аэрогеля по воде существенно, на 40—80%, больше, чем по октану.

Гаджиев и Муслимов [11] исследовали процессы формирования, структуру, элементный состав и гидрофильно-гидрофобные свойства покрытий, формируемых при обработке пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода. При небольших скоростях термического распыления материала медного анода в зависимости от температуры обработки пленок титана формируется либо азотсодержащая поликристаллическая фаза рутила TiO₂ с ярко-выраженными гидрофобными свойствами за счет адсорбированной на высокоэнергетическую поверхность атмосферной органики, либо аморфизованная фаза оксида титана ТіО, с уменьшенным содержанием азота, обладающая гидрофильными свойствами. Повышение скорости распыления анода позволяет сформировать композитные структуры, включающие оксиды меди, при этом варьирование температуры обработки также позволяет регулировать смачиваемость получаемой поверхности. Предложенная методика может быть весьма перспективной в технологии изготовления фотокатализаторов как ультрафиолетового, так и видимого диапазона.

Работа Ганне [12] посвящена теоретическому анализу возможности и надежности применения различных низколетучих смазывающих жидкостей (лубрикантов) для создания водоотталкивающих скользких покрытий на гидрофобизованном оксиде кремния. Такие покрытия в последние годы интенсивно обсуждаются в мировой литературе как альтернатива супергидрофобным в качестве пассивной защиты поверхностей от обледенения, коррозии, биообрастания. Проведенные на основе макроскопической теории вандерваальсовых сил расчеты изотерм расклинивающего давления для пленок силиконового масла и перфтордекалина показали, что "окна устойчивости" пленок лубрикантов на подложках с различной толщиной гидрофобизующего слоя если и существуют, то сильно зависят от ряда факторов. Представленные результаты подчеркивают важность тщательного подбора компонентов и структуры покрытия для обеспечения его функционирования в условиях контакта с атмосферой и водными средами.

Разработке эффективных водоотталкивающих пропиток на основе льняного масла для придания древесине устойчивых водоотталкивающих свойств посвящена статья Колягановой с соавт. [13]. Ранее для гидрофобизации древесины авторский коллектив использовал растворы сополимеров алкилметакрилатов, фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата в метилэтилкетоне, и получил супергидрофобные покрытия с углами смачивания до 167° [14]. Использование льняного масла в качестве основы позволяет снизить безвозвратные потери растворителя и делает процесс модифицирования более "зеленым", хотя при этом достижимые углы смачивания снижаются до 154°. Тем не менее полученные водоотталкивающие пропитки на основе льняного масла с добавками функциональных сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов при сохранении естественного внешнего вида древесины позволяют снизить показатель водопоглощения древесины в 4.5 раза после контакта с водой в течение 48 часов и в 2.5 раза после 60 суток.

Работа авторского коллектива, включающего ученых из Объединенного института ядерных исследований в Дубне, Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины в Беларуси и Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук [15] направлена на решение проблемы разработки эффективных систем опреснения во-

ды. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является развитие метода мембранной дистилляции, в основе которого лежит проницаемость микропористой мембраны для водяного пара при одновременной непроницаемости для воды. В ряде работ было показано, что для повышения производительности метода целесообразно использовать гидрофильную мембрану с тонким гидрофобным поверхностным слоем. С целью получения таких мембран в данной работе поверхность гидрофильной трековой мембраны из полиэтилентерефталата модифицировали методом электронно-лучевого диспергирования гидрофобных полимеров в вакууме. Авторы показали, что если в качестве мишени для диспергирования использовать сверхвысокомолекулярный полиэтилен или полипропилен, то можно получить на поверхности мембраны гидрофобные и высокогидрофобные покрытия с морфологически развитой структурой. Осаждение на их поверхности дополнительного тонкого слоя политетрафторэтилена (также электронно-лучевым диспергированием) приводит к формированию супергидрофобного покрытия. Полученные композиционные мембраны обеспечивают существенно более высокую селективность разделения методом мембранной дистилляции при обессоливании водного раствора хлорида натрия по сравнению с исходными гидрофильными мембранами. При этом сохраняется достаточно высокая производительность мембран в процессе мембранной дистилляции вследствие низкого сопротивления массопереносу.

В статье Кузиной с соавт. [16] решалась задача получения супергидрофобных покрытий на поверхности краски, используемой для покрытия поверхностей летательных аппаратов. Сложность задачи состояла не только в необходимости сохранения цвета краски, но и обеспечения как достаточной химической стабильности супергидрофобных свойств, так и устойчивости к воздействию абразивных нагрузок, возникающих при движении летательных аппаратов в пыльной атмосфере. Авторы применили наносекудную лазерную обработку поверхности краски, нанесенной на углепластиковое основание, с последующей гидрофобизацией фтороксисиланами. Варьирование режимов лазерной обработки и тщательный подбор протоколов гидрофобизации позволили получить супергидрофобные покрытия с высокой стойкостью к типичным эксплуатационным нагрузкам.

Поиску перспективных пассивных антиобледенительных покрытий на основе полидиметилсилоксанового каучука посвящена работа Серенко с соавт. [17]. Помимо введения в состав каучука MQ сополимеров, которые, как было показано ранее [18], формируя в узлах сшивающей каучук сетки мультицентровые кластеры, являются для полидиметилсилоксанового каучука активными

молекулярными наполнителями, авторы предложили добавлять в покрытие кремнийорганические наногели либо несимметричные стереорегулярные кремнийорганические звезды с гибкими силоксановыми лучами. Цель введения таких добавок — увеличение эластичности получаемых пленочных покрытий, что должно снизить их склонность к микрорастрескиванию при циклических температурных нагрузках, сопровождающих эксплуатацию поверхностей в условиях частых обледенений. Полученные результаты подтверждают положительный эффект подобранных модификаторов как на пластичность пленок полидиметилсилоксанового каучука, так и на их противообледенительные свойства.

В связи с противообледенительными свойствами уместно обратить внимание читателей данного выпуска на две работы, которые были опубликованы в предыдущих номерах журнала этого года. В работе Чулковой с соавт. [19] описана новая экспериментальная центробежная установка для измерения сдвиговой прочности адгезионного контакта льда с твердыми поверхностями. Отличительной особенностью установки является повышенная достоверность получаемых результатов, обусловленная как возможностью одновременно исследовать большое количество образцов (до 24 в одном эксперименте), так и надежным контролем температуры образца со льдом на всех этапах эксперимента, от формирования ледяной втулки на образцах с различным смачиванием до момента ее отрыва от образца. Применение этой установки позволило как впервые надежно доказать существование заметной температурной зависимости прочности адгезии льда к поверхностям с различной смачиваемостью от гидрофильных до супергидрофобных, так и выявить изменение прочности адгезионного контакта с увеличением времени релаксации льда на шероховатых поверхностях (выдержки образцов со льдом при постоянной отрицательной температуре). В обзоре [20] подробно обсуждены механизмы адгезии воды и льда к различным поверхностям, влияние смачиваемости этих поверхностей на адгезионные явления. Особое внимание уделено роли поверхностных сил в этих явлениях, а также образованию и роли квазижидкого слоя воды на межфазной границе ледподложка. Проанализированы также упомянутые выше влияние температуры и времени релаксации области адгезионного контакта на адгезию льда к различным поверхностям.

Наконец, завершает специальный выпуск работа Уколова и Поповой [21], в которой экспериментальным испытаниям в реальных условиях экспозиции в морской акватории, а также для ускорения отвода капель конденсации в судовых теплообменных аппаратах, подвергнуты два коммерческих состава, используемых для нанесения супергидрофобных покрытий. Проведенные

эксперименты показали, что в течение первых двух недель экспозиции в морской воде исследованные покрытия предотвращают биообрастание поверхностей. Однако супергидрофобность покрытий сохраняется не более 7 дней, после чего смачиваемость поверхности улучшается, и начинается как нарастание слоя водорослей, так и последующее формирование бактериальной пленки. Что касается конденсационных свойств исследованных покрытий, они также оказались недостаточны для достижения практически полезного эффекта от применения использованных в экспериментах коммерческих составов. Хотя на начальном этапе на поверхности покрытий наблюдалась капельная, а не пленочная конденсация. из-за быстрой гидратации поверхностных групп. капли не скатывались с поверхности, а объединялись в сплошную поверхностную пленку. Таким образом, многие доступные на рынке коммерческие супергидрофобные продукты не удовлетворяют требованиям промышленной применимости.

В заключение хотелось бы отметить, что в силу сжатости сроков подготовки данного специального выпуска, в нем приняли участие далеко не все российские группы, работающие над созданием и применением супергидрофобных поверхностей. Тем не менее, даже представленные здесь работы показывают, насколько широко и междисциплинарно данное направление исследований. Надеемся, что публикация данного выпуска простимулирует дальнейший интерес широкого круга читателей к этому направлению и более частому появлению публикаций по этой тематике в Коллоидном журнале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: Принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619—638.
- 2. *Marmur A., Della Volpe C., Siboni S., Amirfazli A., Drelich J.W.* Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology // Surface Innovations. 2017. V. 5. № 1. P. 3–8.
- 3. *Barthlott W., Neinhuis C.* Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // Planta. 1997. V. 202. №. 1. P. 1–8.
- Бойнович Л.Б. Супергидрофобные покрытия новый класс полифункциональных наноматериалов // Вестник Российской академии наук. 2013. Т. 83. № 1. С. 10–22.
- Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. Superhydrophobic versus SLIPS: temperature dependence and the stability of ice adhesion strength // J. Colloid Interface Sci. 2022 V. 606. P. 556–566.
- 6. Бойнович Л.Б., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Ходан А.Н. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Из-

- вестия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 383—390.
- 7. *Рудакова А.В., Емелин А.В.* Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 3—34.
- 8. Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Майорова Н.А., Рычагов А.Ю., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И., Дремова Н.Н., Баскакова Ю.В., Шульга Ю.М. Аэрогели на основе графена с супергидрофобными и супергидрофильными свойствами и их применение для электровосстановления молекулярного кислорода // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 258—268.
- Агеев А.И., Осипцов А.Н. Макро- и микрогидродинамика вязкой жидкости вблизи супергидрофобной поверхности // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 380—395.
- Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Композитные аэрогели "восстановленный оксид графена-политетрафторэтилен", их высокогидрофобность и супергидрофильность // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 396–406.
- 11. *Гаджиев М.Х., Муслимов А.Э.* Влияние условий плазменной обработки на структуру и гидрофильные свойства покрытий TiO_x и Cu_xO/TiO_x // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 407—414.
- 12. Ганне А.А. К вопросу об устойчивости водоотталкивающих пропиток на гидрофильных и гидрофобных подложках из оксида кремния // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 415—420.
- 13. Коляганова О.В., Дуридивко М.О., Климов В.В., Ле М.Д., Харламов В.О., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Высоко- и супергидрофобные покрытия на основе льняного масла и сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов для поверхности древесины // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 421—432.
- 14. Kolyaganova O., Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Le M.D., Kharlamov V.O., Bryuzgina E.B., Navrotsky A. V., Novakov, I.A. Modification of wood with copolymers based

- on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // J. Appl. Polvm. Sci. 2022. V. 139. P. 51636.
- 15. *Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В., Гайнут- динов Р.В., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е.* Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных и супергидрофобных покрытий с целью создания композиционных мембран для опреснения воды // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 433—452.
- 16. *Кузина Е.А., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Получение стойких супергидрофобных покрытий на поверхности краски с применением лазерной обработки и нанесения гидрофобизатора // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 453—464.
- 17. Серенко О.А., Мешков И.Б., Афанасьев Е.С., Кузина Е.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б., Музафаров А.М. Кристаллизация капель воды на модифицированных покрытиях на основе полидиметилсилоксанового каучука, сшитого МQ сополимером // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 465—474.
- 18. Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krasheninnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // Polymers. 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
- 19. *Чулкова Е.В., Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Исследование прочности адгезионного контакта льда на поверхностях с различным смачиванием // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 2. С. 192—199.
- 20. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами // Коллоид, журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 274—300.
- 21. *Уколов А.И., Попова Т.Н.* Эффективность применения коммерческих супергидрофобных покрытий в приложениях морской индустрии // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 475—487.

УЛК 532.516.5:532.526.7:532.62

МАКРО- И МИКРОГИДРОДИНАМИКА ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. А. И. Агеев^{1, *}, А. Н. Осипцов^{1, **}

¹Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр., д. 1, Москва, 119192 Россия
*e-mail: aaiageev@mail.ru
**e-mail: osiptsov@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 02.04.2022 г. После доработки 16.05.2022 г. Принята к публикации 20.05.2022 г.

Обсуждаются проблемы математического моделирования течений вязкой жидкости вблизи текстурированных супергидрофобных поверхностей. Основное внимание уделено обзору результатов, полученных в последние годы в лаборатории механики многофазных сред НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова. Ключевой гидродинамической характеристикой супергидрофобной поверхности является тензор скольжения, входящий в формулировку эффективного граничного условия типа Навье, которое используется при осредненном описании течений вязкой жидкости вблизи супергидрофобной поверхности на макромасштабе. Под макромасштабом здесь понимается масштаб, много больший линейного размера элементов текстуры поверхности. В первой части представлены новые решения уравнений гидродинамики с условием проскальзывания для задач о растекании пленки жидкости от локализованного источника массы, стекании ручейка по наклонной стенке и стекании жидкости с поверхности горизонтального цилиндра. Эти решения удобно использовать для экспериментального определения главных компонент тензора скольжения супергидрофобных поверхностей. Во второй части развит метод граничных интегральных уравнений для уравнений Стокса, используемый для исследования течений на микромасштабе – масштабе микрокаверн с газовыми пузырьками. Построены и исследованы численные решения для ряда сдвиговых течений вдоль супергидрофобной поверхности и течений в микроканалах с супергидрофобными стенками, имеющими полосчатую текстуру. На основе осреднения полученных решений на микромасштабе проведено параметрическое исследование коэффициентов тензора скольжения и эффекта снижения сопротивления. Обсуждается влияние геометрических параметров текстуры, кривизны и положения межфазной границы в кавернах, а также пульсаций пузырьков в каверне под действием наложенных гармонических колебаний.

DOI: 10.31857/S0023291222040024

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия резко возрос интерес к так называемым "супергидрофобным" поверхностям (СГП), сочетающим химическую гидрофобность поверхностного молекулярного слоя и наличие микрорельефа (текстуры), образованного микрокавернами либо микровыступами с характерным размером порядка 10^{-6} — 10^{-4} м. При течении жидкости вдоль такой поверхности в элементах текстуры (микрокавернах либо между микровыступами) за счет сил поверхностного натяжения длительное время могут удерживаться малые пузырьки газа. Такое состояние поверхности называется состоянием Касси [1]. Так как в области контакта жидкости и поверхности пузырьков трение практически отсутствует, осредненное макроскопическое трение на СГП также снижено, а жидкость на поверхности приобретает ненулевую макроскопическую скорость проскальзывания. За счет уменьшения области контакта жидкости и твердой поверхности статический угол смачивания одиночной капли, помещенной на СГП, может превышать 150°. Снижение трения и проскальзывание жидкости на СГП подтверждаются многочисленными экспериментальными данными (см., например, [2]). Супергидрофобные поверхности обладают целым набором свойств, представляющих существенный прикладной интерес. Помимо отталкивания жидкости на молекулярном уровне и пониженного гидродинамического сопротивления (осредненного перепада давления в канале или трения в случае внешнего обтекания СГП), такие поверхности имеют способность к самоочистке, обладают повышенным порогом обледенения, заметно измененным коэффициентом теплообмена и даже противокоррозионными и антимикробными свойствами [3–5]. Указанные свойства поддерживают интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям характеристик СГП, имеющим целью установить связь параметров микротекстуры поверхности с ее макроскопическими свойствами. Для гидродинамических приложений особенно важна задача оптимизации текстуры СГП с целью минимизации трения при обтекании таких поверхностей вязкой жидкостью.

Для осредненного описания течения вязкой жидкости вдоль СГП на масштабах, много больших масштаба шероховатости, обычно используется граничное условие проскальзывания типа Навье, записанное в тензорном виде [6]:

$$u_{wi}^* = b_{ij}^* \frac{\partial u_{\tau j}^*}{\partial n^*}, \quad (i = 1, 2; j = 1, 2).$$

В этом граничном условии компоненты матрицы второго ранга b_{ij}^* в литературе принято называть компонентами тензора эффективной длины скольжения или тензора скольжения. Здесь граничное условие Навье записано в локальном ортонормированном базисе, связанном с рассматриваемой точкой поверхности, u_{wi}^* — проекции скорости проскальзывания жидкости на поверхности на базисные вектора, лежащие в плоскости поверхности; u_{ij}^* — проекции вектора скорости на эти же базисные вектора; n^* — направление нормали к поверхности; звездочками здесь и ниже отмечены размерные переменные. Условие Навье ставится на эффективно гладкой стенке, оно постулирует линейную связь между векторами касательных напряжений и скорости проскальзывания на стенке. Указанные вектора в общем случае не коллинеарны. Для СГП, обладающих симметрией или периодической текстурой, тензор скольжения выражается диагональной матрицей, при этом ненулевые компоненты на диагонали являются главными значениями тензора скольжения. Указанные главные значения соответствуют выделенным направлениям наибольшего и наименьшего проскальзывания жидкости вдоль СГП. Физическая интерпретация главного значения тензора скольжения расстояние, на которое необходимо мысленно сдвинуть вниз границу контакта жидкости с твердой поверхностью, чтобы получить нулевую скорость, поэтому главные диагональные элементы часто называют длинами скольжения супергидрофобной поверхности. У поверхностей с симметричной или периодической текстурой главные направления тензора скольжения перпендикулярны. В этом случае граничное условие проскальзывания на СГП, имеющей выделенные главные направления, записывается в виде:

$$u_{wi}^* = b_{ii}^* \frac{\partial u_{vi}^*}{\partial n^*}, \quad (i = 1, 2).$$

В большинстве существующих публикаций рассматриваются СГП, текстура которых обладает высокой степенью симметрии, в частности – полосчатые текстуры, образованные периодически расположенными двумерными кавернами с одинаковыми пузырьками. В этом случае главные ллины скольжения считаются константами. В общем случае, из-за влияния непериодической текстуры и сжимаемости пузырьков, приводящих к различиям в положениях поверхностей пузырьков газа в кавернах, длина скольжения может заметно варьироваться в различных точках СГП. Поэтому при осредненном описании течений вдоль неоднородных СГП оправданно предполагать, что эффективные свойства поверхности компоненты тензора скольжения – зависят от точки поверхности. Наличие двух взаимно перпендикулярных главных направлений тензора скольжения в каждой точке неоднородной СГП в общем случае является гипотезой. Значения главных компонент тензора скольжения являются основными характеристиками СГП, наиболее существенными для гидродинамических приложений. При этом важно иметь возможность определять эти величины на основе простых экспериментов, а также вычислять значения этих величин, зная микроструктуру шероховатости и положения газовых пузырьков в микрокавернах. Оба эти подхода позволяют приблизиться к решению проблемы создания оптимальной микротекстуры, обеспечивающей максимальное проскальзывание жидкости и максимальный эффект снижения гидродинамического сопротивления. Первый (макроскопический) подход предполагает построение решений простых гидродинамических задач на макромасштабе с условием проскальзывания Навье. Решение таких задач должно давать возможность определить неизвестные длины проскальзывания поверхности по измерению некоторых макроскопических параметров течения. Второй (микроскопический) подход предполагает решение гидродинамических задач на масштабе элементов текстуры при наличии микропузырьков газа с последующим осреднением и вычислением осредненных величин коэффициентов тензора скольжения.

Ниже дан обзор результатов, полученных в лаборатории механики многофазных сред НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова в последние годы, по развитию макро- и микроскопического гидродинамических подходов для определения компонент тензора скольжения. Приведено также краткое описание некоторых результатов других авторов, наиболее близко относящихся к рассматриваемой тематике.

РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ НАВЬЕ-СТОКСА НА МАКРОМАСШТАБЕ С УСЛОВИЕМ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ

В данном разделе описаны простые решения уравнений вязкой жидкости с граничным условием проскальзывания, которые удобно использовать для экспериментального определения параметров скольжения супергидрофобной поверхности.

Течение в микроканале с супергидрофобными стенками

Наиболее простым и часто используемым решением уравнений вязкой жидкости с условием проскальзывания является решение задачи о стационарном течении в плоском канале с одной либо двумя супергидрофобными стенками. Такие решения несложно построить аналитическими методами. Например, для напорного течения в бесконечном плоском канале ширины H с нижней супергидрофобной стенкой, на которой задано эффективное условие проскальзывания Навье, решение задачи для скорости u^* и расхода жидкости Q^* через поперечное сечение канала имеет вид [7]:

$$u^* = \frac{1}{\mu^*} \frac{dp^*}{dx^*} \left(\frac{y^{*2}}{2} - \frac{H^2 y^*}{2(H+b^*)} - \frac{H^2 b^*}{2(H+b^*)} \right),$$

$$Q^* = \frac{H^3}{12\mu^*} \left(-\frac{dp^*}{dx^*} \right) \left[1 + \frac{3b^*}{H+b^*} \right] =$$

$$= \frac{H^3}{12\mu^*} \left(-\frac{dp^*}{dx^*} \right) \left[1 + \frac{3(b^*/H)}{1+(b^*/H)} \right]$$

Предполагается, что течение происходит вдоль одного из главных направлений тензора скольжения СГП, характеризуемого постоянной длиной скольжения b^* . Остальные обозначения здесь: x^* , y^* — продольная и поперечная координаты, p^* давление, μ^* — динамическая вязкость жидкости. Данное решение позволяет по измерению расхода при заданном перепаде давления определить значение длины скольжения супергидрофобной поверхности b^* . Видно, что перепад давления в канале с супергидрофобной стенкой, обеспечивающий тот же расход, будет меньше, чем в канале с обычными стенками. Эффект снижения сопротивления канала тем выше, чем больше отношение b^*/H . Поскольку для существующих СГП величина проскальзывания не превосходит сотен микрометров, эффект относительного снижения сопротивления должен быть наиболее заметен в микроканалах.

Оседание сферы или диска вблизи супергидрофобной поверхности

Другим известным примером решения уравнений гидродинамики с условием проскальзывания

на твердых стенках является задача о вычислении силы сопротивления малой сферы, оседающей с постоянной скоростью U^* вблизи супергидрофобной стенки при стоксовом режиме течения [8, 9]. Полученная сила имеет вид:

$$F = \frac{6\pi\mu^* U^* R^{*2}}{h^*} \times \left\{ \frac{1}{4} \left[1 + \frac{3h^*}{2b^*} \left(\left(1 + \frac{h^*}{4b^*} \right) \ln \left(1 + \frac{4b^*}{h^*} \right) - 1 \right) \right] \right\}.$$

Здесь h^* — зазор между сферой и плоскостью. Аналогичная задача для оседающего тонкого диска радиуса R^* решена в [10]. В этом случае решение для силы сопротивления имеет вид:

$$F = \frac{3}{2} \frac{\pi \mu^* U^* R^{*4}}{h^{*3}} \times \left\{ 2 \left(\frac{h^* + 4b_1^* (h^*)}{h^* + b_1^* (h^*)} + \frac{h^* + 4b_2^* (h^*)}{h^* + b_2^* (h^*)} \right)^{-1} \right\}.$$

В последнем случае использовалось условие проскальзывания в тензорном виде для двух компонент скорости жидкости. При этом предполагалось, что длины скольжения, соответствующие главным направлениям на СГП (b_1^*, b_2^*) , зависят от высоты зазора h^* между диском и СГП. В [11] описаны экспериментальные методики, разработанные на основе указанных аналитических решений, для определения длины скольжения на СГП с периодической текстурой и величины снижения трения, обусловленного макроскопическим проскальзыванием жидкости.

Растекание тонкого слоя жидкости от локализованного источника по горизонтальной СГП

Течения тонких слоев вязкой жидкости возникают на практике в различных физических контекстах и охватывают широкий диапазон характерных масштабов: от микрофлюидики до геофизических приложений. На сегодняшний день опубликовано большое количество теоретических, расчетных и экспериментальных работ, посвященных самым разным аспектам исследования таких течений с учетом различных физико-химических свойств жилкости (реологии, тепломассообмена, зависимости поверхностного натяжения от температуры, расклинивающего давления и пр.) с классическим условием прилипания на твердой стенке [12, 13]. В некоторых публикациях использовалось граничное условие проскальзывания при моделировании окрестности точек разрыва в очень тонких пленках [14, 15] и для устранения неинте-

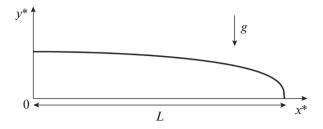


Рис. 1. Схема течения слоя жидкости вдоль горизонтальной супергидрофобной поверхности.

грируемой особенности вблизи динамического угла контакта трех сред.

Имеется класс автомодельных решений, соответствующий задачам растекания тонкого слоя вязкой жидкости по твердой поверхности от локализованного источника массоподвода в поле силы тяжести с условием прилипания [16, 17]. При рассмотрении растекания пленки жидкости по СГП с условием Навье в постановку задачи добавляется параметр с размерностью длины (длина проскальзывания), что ставит под вопрос существование автомодельных решений. Тем не менее, в работе авторов [18] удалось построить несколько типов автомодельных решений для растекания пленки от локализованного источника по однородным и неоднородным СГП. Характерная толщина рассматриваемых пленок жидкости на подстилающей поверхности составляет несколько миллиметров, поэтому проскальзывание на СГП в таких задачах оказывает очень заметное влияние на эволюцию тонкого слоя: скорость распространения переднего фронта, геометрию пятна смачивания и форму поверхности слоя.

Рассматривается плоское (линейный источник) либо осесимметричное (точечный источник) растекание жидкости вдоль горизонтальной СГП при наличии локализованного источника массоподвода в пленку, расположенного в начале координат (рис. 1) и имеющего заданный объемный расход $Q^*(t^*)$.

Считается, что растекание происходит вдоль главного направления тензора проскальзывания, в общем случае, неоднородной СГП, поэтому граничное условие (в безразмерном виде) принимает вид $u=b(x)(\partial u/\partial y)$. При обезразмеривании в качестве характерных масштабов выбраны: продольной координаты — расстояние от источника L, толщины пленки — $h_0^* = Q_0^*/\pi^j L^{j+1}$, скорости растекания жидкости — $Q_0^{*3}g/\pi^{3j}L^{3j+4}$ v*, времени — $\pi^{3j}L^{3j+5}$ v*/ $Q_0^{*3}g$. Здесь Q_0^* — объем жидкости, подведенный в пленку (в плоском случае — на единицу размаха) за время, когда передний фронт проходит расстояние L, v* — кинематическая вяз-

кость жидкости, j = 0 соответствует линейному источнику массоподвода, j = 1 — точечному источнику массоподвода. Безразмерная длина скольжения в условии проскальзывания (отнесенная к h_0^*) имеет вид $b(x) = Bx^{\delta}$, в котором координата x совпадает с направлением растекания жилкости. В частном случае $\delta = 0$ получается класс однородных СГП, для которых b(x) = const. B предположении малости толщины слоя по сравнению с продольным масштабом длины задача об эволюшии тонкого слоя на горизонтальной поверхности в поле силы тяжести сводится к решению асимптотических уравнений стоксовой пленки. Интегрирование этих уравнений с учетом граничного условия проскальзывания на СГП, а также динамического и кинематического условий на внешней границе слоя, приводит к уравнению типа нелинейной теплопроводности, описывающему эволюцию формы поверхности слоя (в безразмерном виде) h(x, t) на неоднородной СГП:

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{x^{j}} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^{j} \left(\frac{h^{3}}{3} + Bx^{\delta} h^{2} \right) \frac{\partial h}{\partial x} \right] = 0.$$

Для принудительного режима растекания, вызванного наличием локализованного источника массоподвода в слой, капиллярные эффекты, как правило, малы, поэтому в уравнении поверхностное натяжение не учитывается. Математическая постановка задачи об эволюции тонкого слоя дополняется условиями известного объема жидкости в пленке в каждый момент времени и нулевой толщины на переднем фронте:

$$(2\pi)^{j}\int_{0}^{x_{f}(t)}x^{j}h(x,t)dx=Q(t), h(x=x_{f}(t))=0.$$

Здесь Q(t) — заданный (отнесенный к Q_0^*) закон массоподвода в слой, $x_j(t)$ — закон движения безразмерной координаты переднего фронта смачивания. При B=0 уравнение принимает известный в литературе вид [16].

В общем случае, когда параметры B и δ не равняются нулю, удается построить два различных типа автомодельных решений, соответствующих двум разным законам массоподвода в слой — степенному и экспоненциальному по времени. Для степенного закона массоподвода $Q(t) = (2\pi)^j A t^{\gamma}$ автомодельное решение ищется в виде $h = t^{\alpha} F(\eta)$, $\eta = x/Ct^{\beta}$, для экспоненциального закона массоподвода $Q(t) = (2\pi)^j A e^{\gamma t}$ — в виде $h = \exp(\alpha t) F(\eta)$, $\eta = x/C\exp(\beta t)$. Здесь A и γ — заданные константы; значения параметров C, α и β вычисляются в процессе решения задачи. Существует однозначная функциональная связь между значениями α , β и γ , определяющими конкретный вид автомодельного решения, и параметром δ в выраже-

нии для b(x). Например, для степенного закона массоподвода имеем [18]:

$$j = 0: \quad \alpha = \frac{2\gamma - 1}{5}, \quad \beta = \frac{3\gamma + 1}{5}, \quad \delta = \frac{2\gamma - 1}{3\gamma + 1},$$

$$j = 1: \quad \alpha = \frac{\gamma - 1}{4}, \quad \beta = \frac{3\gamma + 1}{8}, \quad \delta = \frac{2\gamma - 2}{3\gamma + 1},$$

$$C = A^{1/(1+j)} \left(\int_{0}^{1} \eta^{j} F(\eta) d\eta\right)^{-1/(1+j)}.$$

Здесь функция $F(\eta)$ рассчитывается численно из решения обыкновенного дифференциального уравнения, получающегося из уравнения эволюции пленки [18]. Для возможного сравнения с экспериментом важное значение имеет закон движения переднего фронта. В размерных переменных этот закон имеет вид [18]:

$$x_f^* = LC \left(\frac{t^* Q_0^{*3} g^*}{\pi^{3j} L^{3j+5} v^*} \right)^{(3\gamma+1)/(3j+5)}.$$

Для частного случая однородной СГП (B = = const) автомодельное решение существует лишь для специальных законов массоподвода [18]:

$$\delta = 0$$
: $\gamma = 1/2$ $(j = 0)$; $\gamma = 1$ $(j = 1)$; $\alpha = 0$.

Из полученного решения следует, что при растекании по СГП за то же время передний фронт жидкости преодолевает большее расстояние по сравнению с обычной поверхностью. Отметим, что в отличие от задач капиллярной гидродинамики, в которых капиллярные силы определяют распространение фронта смачивания, для рассматриваемого класса задач динамика пятна смачивания не зависит от деталей течения в малой окрестности динамического угла контакта трех сред, а определяется лишь законами подвода массы и импульса в локализованном источнике. Поэтому, несмотря на то что построенные решения не описывают течение в очень малой окрестности фронта смачивания, они правильно предсказывают закон его распространения [16]. На рис. 2 представлены результаты расчетов автомодельной функции $F(\eta)$ для степенного закона массоподвода в слой и некоторых значений параметров γ и B.

В [18] было построено и исследовано аналогичное решение для экспоненциального закона массоподвода, а также дано обобщение построенных автомодельных решений на случай неодномерных течений от линейного источника массоподвода.

Аналогичные решения рассматривались и в более поздних работах других авторов. Так, в [19] исследованы автомодельные режимы растекания вулканической лавы по горизонтальной поверхности с частичным условием проскальзывания. В [20] рассмотрено течение тонкого слоя вдоль СГП с длиной скольжения, зависящей от продольной координаты.

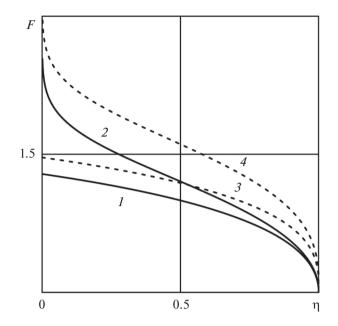


Рис. 2. Автомодельная функция $F(\eta)$: плоскопараллельное течение $-\gamma = 0.5$ (*1*, *3*), осесимметричное $-\gamma = 1$ (*2*, *4*), B = 0 (*3*, *4*), 0.3 (*I*), 0.6 (2).

Стекание ручейка вязкой жидкости по наклонной неоднородной СГП

В работе авторов [21] рассмотрена задача о стекании ручейка вязкой жидкости от постоянного локализованного источника по наклонной неоднородной СГП в поле силы тяжести (рис. 3). Условие проскальзывания Навье (в безразмерном виде) задавалось для двух компонент вектора скорости жидкости $u_i = b_i(x,y)(\partial u_i/\partial z)$, при этом предполагалось, что направление стекания совпадает с одним из главных направлений тензора скольжения, а главные значения тензора скольжения, а главные значения тензора скольжения в безразмерной форме имеют вид $b_{1,2}(x,y) = B_{1,2}x^{\gamma}y^{\delta}$. Здесь x и y — декартовы координаты на наклонной поверхности с началом в источнике; координата x совпадает с направлением стекания ручейка и направлена вдоль поверхности.

При обезразмеривании в качестве масштабов выбраны: характерное расстояние от источника L, характерная ширина пятна смачивания

$$\left(\mathbf{v}^*L^3Q_0^*\middle/g\right)^{\!1\!/7}$$
, толщина слоя $\left(\mathbf{v}^{*2}Q_0^{*2}\middle/g^2L\right)^{\!1\!/7}$, скорость стекания жидкости $\left(Q_0^{*4}g^3\middle/\mathbf{v}^{*3}L^2\right)^{\!1\!/7}$, где Q_0^* —

заданный постоянный объемный расход источника, v^* — кинематическая вязкость, g — ускорение силы тяжести. Длина проскальзывания отнесена к характерной толщине слоя. Указанные масштабы определяются из асимптотического анализа уравнений тонкого слоя в рассматриваемых условиях. Для ручейка выводятся асимптотические

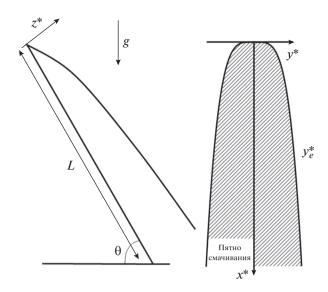


Рис. 3. Схема стекания жидкости по наклонной супергидрофобной поверхности.

уравнения тонкого слоя в приближении Стокса, интегрирование которых с учетом условий скольжения приводит к уравнению в частных производных для установившейся формы поперечного сечения ручейка h(x, y) на неоднородной СГП:

$$\sin\theta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h^3}{3} + B_1 x^{\gamma} y^{\delta} h^2 \right) - \cos\theta \frac{\partial}{\partial y} \left(\left(\frac{h^3}{3} + B_2 x^{\gamma} y^{\delta} h^2 \right) \frac{\partial h}{\partial y} \right) = 0.$$

Здесь θ — угол наклона СГП к горизонту (рис. 3), h — безразмерная толщина слоя жидкости. Постановка задачи об установившемся стекании жидкости завершается заданием условия сохранения объемного расхода жидкости через поперечное сечение ручейка, а также условиями симметрии поперечного сечения и равенства нулю толщины слоя на боковых границах пятна смачивания:

$$(\partial h/\partial y)_{y=0} = 0$$
, $h(y = y_e(x)) = 0$.

Как и в задачах о нестационарном растекании пленки от локализованного источника по плоской стенке, используемая модель не описывает форму свободной поверхности и детали течения в малой окрестности боковых краев пятна смачивания, поэтому величина угла смачивания не существенна для нахождения решения в основной части пленки.

При $B_{1,2} = 0$ уравнение принимает известный в литературе вид [22]. В общем случае, когда параметры $B_{1,2}$, δ и γ отличны от нуля, уравнение допускает автомодельное решение в форме $h = x^{\alpha}F(\eta)$, $\eta = y/Cx^{\beta}$, аналогичной решениям для наклонной поверхности без проскальзывания

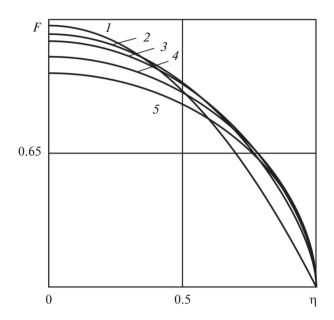


Рис. 4. Автомодельная функция $F(\eta)$: $B_1 = 0$, 0.1, 0.2, 0.5, 1 (I-5), $B_2 = 0$.

[22]. Существует однозначная функциональная связь между параметрами δ и γ , определяющими $b_{1,2}(x,y)$, и значениями α и β :

$$\alpha = -1/7$$
, $\beta = 3/7$, $\gamma = -(1+3\delta)/7$.

Функция $F(\eta)$ рассчитывается численно из решения обыкновенного дифференциального уравнения, а затем вычисляется константа C в законе распространения пятна смачивания [21]. Одновременно с нахождением автомодельного решения определяется автомодельная форма пятна смачивания на наклонной СГП. В размерном виде полученное решение и закон распространения пятна смачивания имеют вид [22]:

$$h^* = \left(\frac{\mathbf{v}^{*2}Q_0^{*2}}{x^*g^{*2}}\right)^{1/7} F(\eta), \quad y_e^* = C\left(\frac{\mathbf{v}^*Q_0^*x^{*3}}{g^*}\right)^{1/7},$$

$$b_{1,2}^* = B_{1,2}\left(\frac{\mathbf{v}^{*(2-\delta)}Q_0^{*(2-\delta)}g^{*(\delta-2)}}{x^{*(1+3\delta)}}\right)^{1/7} y^{*\delta}.$$

На рис. 4 представлен график функции $F(\eta)$ для некоторых значений B_1 и $\theta = \pi/3$ при $\delta = 0$, $\gamma = -1/7$, что соответствуют аналитическому решению уравнения для автомодельной функции [21].

В [23] граничное условие проскальзывания типа Навье на наклонной СГП с B = сonst использовано для анализа постоянной в направлении стекания жидкости формы поперечного сечения ручейка с заданным значением контактного угла на границе пятна смачивания.

Стекание тонкого слоя жидкости с горизонтальной цилиндрической супергидрофобной поверхности

В [24] исследована эволюция тонкого слоя жидкости на поверхности горизонтального супергидрофобного кругового цилиндра, ось которого перпендикулярна вектору силы тяжести. Азимутальный угол ф отсчитывается от верхней точки цилиндрической поверхности (рис. 5).

В начальный момент времени жидкость покрывает поверхность цилиндра сплошным слоем толщиной h_0^* (отсутствуют краевые углы смачивания). Характерная скорость стекания жидкости $h_0^{*2}g/v^*$, время утончения слоя $v^*R^*/h_0^{*2}g$. Эти величины используются в качестве масштабов для обезразмеривания величин с соответствующими размерностями. Для азимутальной (безразмерной) компоненты скорости жидкости u на поверхности цилиндра задается условие проскальзывания $u = B \partial u/\partial r$, $B = {\rm const.}$ В предположении

цилиндра $h_0^* \ll R^*$ получены асимптотические уравнения тонкой стоксовской пленки на цилиндрической поверхности. После интегрирования этих уравнений с граничными условиями проскальзывания в пренебрежении силой поверхностного натяжения на свободной поверхности получено уравнение гиперболического типа, описывающее эволюцию безразмерной толщины слоя h(t) на цилиндре:

малой толщины слоя по сравнению с радиусом

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\left(\frac{h^3}{3} + Bh^2 \right) \sin \varphi \right) = 0, \quad h(0, \varphi) = 1.$$

При B = 0 аналогичное уравнение использовалось ранее для исследования стекания жидкости на цилиндрической поверхности без проскальзывания [25]. Для исследования влияния длины проскальзывания B на эволюцию слоя уравнение удобно переписать в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений вдоль характеристических направлений:

$$\frac{d\varphi}{dt} = (h^2 + 2Bh)\sin\varphi, \quad \varphi(0) = \varphi_0,$$

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{h^3}{3} + Bh^2\right)\cos\varphi, \quad h(0) = 1.$$

Решение полученной системы уравнений для верхней и нижней точек цилиндра может быть использовано для оценки влияния проскальзывания жидкости на супергидрофобном цилиндре на скорость стекания жидкости, а также для определения параметров скольжения СГП. В этих точ-

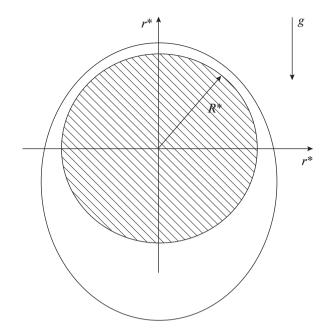


Рис. 5. Схема стекания тонкого слоя по горизонтальному цилиндру.

ках система уравнений сводится к интегрированию одного уравнения:

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{h^3}{3} + Bh^2\right)\cos\varphi_0, \quad h(0) = 1,$$

где ϕ_0 равняется 0 или π . Соответствующие решения имеют вид:

$$\phi_0 = 0: \ln\left(1 + \frac{3B}{h}\right) - \frac{3B}{h} = -3B^2t + \ln\left(1 + 3B\right) - 3B,$$

$$\phi_0 = \pi: \ln\left(1 + \frac{3B}{h}\right) - \frac{3B}{h} = +3B^2t + \ln\left(1 + 3B\right) - 3B.$$

При $B \to 0$ получается решение $h(t) = (3/(3 \pm 2t))^{1/2}$ [25]. Анализ полученных решений показывает, что время стекания слоя с супергидрофобного цилиндра (время утончения слоя на заданную конечную величину) заметно меньше, чем с обычного цилиндра. В качестве примера влияния параметра B на интенсивность стекания жидкости на рис. 6 представлены результаты расчета толщины слоя в верхней и нижней точках цилиндрической поверхности.

Рассмотренные течения вдоль разных типов СГП и найденные автомодельные решения для формы поверхности тонкого слоя и закона распространения пятна смачивания, а также законы утончения слоя на поверхности супергидрофобного цилиндра могут служить удобным инструментом для экспериментального определения параметров супергидрофобной поверхности.

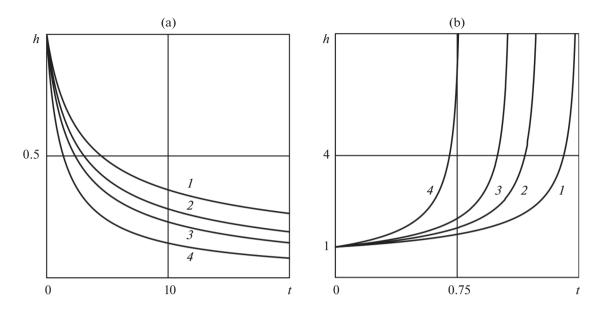


Рис. 6. Толщина слоя в верхней (a) и нижней (б) точках цилиндра: B = 0, 0.1, 0.2, 0.5 (1-4).

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ МИКРОГИДРОДИНАМИКИ НА МАСШТАБЕ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕКСТУРЫ

Характерный размер микрокаверн СГП, как правило, не превосходит долей миллиметра, поэтому локальное течение над каверной характеризуется малыми числами Рейнольдса. В основном, в литературе рассматриваются текстуры, образованные периодической системой бесконечных прямоугольных микрокаверн, полностью занятых газом или другой маловязкой жидкостью, при этом форма межфазной границы считается известной и заданной. Для плоской межфазной границы и периодических граничных условий на масштабе одной каверны решение такой задачи в приближении Стокса удается получить разложением в ряд Фурье или с использованием теории функций комплексного переменного [26-30]. Однако величина эффективной длины скольжения и снижение трения, вычисленные при таких предположениях, дают слишком завышенные значения по сравнению с результатами имеющихся экспериментальных измерений. Экспериментальные наблюдения течения на масштабе каверн показывают [31], что форма поверхности пузырька, как правило, искривлена, а каверна может быть лишь частично заполнена газом, то есть положение мениска может не совпадать с верхними угловыми точками микрокаверны. Первые попытки провести расчеты коэффициентов скольжения с учетом кривизны межфазной поверхности, закрепленной в верхних угловых точках, были предприняты в [32] для поперечного обтекания каверн и в [33, 34] для продольного обтекания каверн. В работах авторов [35, 36] был развит оригинальный вариант метода граничных интегральных уравнений для оператора Стокса, учитывающий наличие составных граничных условий (прилипание/отсутствие трения) на границах расчетной области. Использование этого метода позволило провести параметрические численные расчеты течений вблизи микрокаверн с учетом, как возможной кривизны межфазной поверхности, так и ее смещения внутрь каверны. Оказалось, что и форма межфазной поверхности, и ее положение по отношению к угловым точкам каверны существенным образом влияют на осредненные характеристики проскальзывания жидкости и снижение осредненного трения. В последние годы в литературе появляются численные расчеты течений вблизи микрокаверн с учетом не только кривизны мениска, но и деформации межфазной поверхности, различных геометрических форм каверны, а также различных отношений вязкостей внешнего потока и среды, заполняющей каверну [37–39]. Таким образом, можно считать, что факторы, влияющие на эффект снижения трения при ламинарных стационарных течениях вдоль полосчатых СГП, изучены достаточно подробно [40]. В то же время, для нестационарных и турбулентных течений вдоль СГП вопрос о возможных механизмах снижения трения остается малоизученным, хотя имеются экспериментальные подтверждения заметного снижения трения на СГП в турбулентном потоке [41]. При попытках численного моделирования турбулентных течений в каналах с супергидрофобными стенками с использованием условия проскальзывания Навье для реализации эффекта заметного изменения турбулентного трения в расчетах требуется задавать довольно значительные величины "длины проскальзывания" скорости, превосходящие аналогичные величины для стационарного течения. В [42] об-

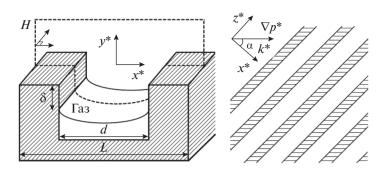


Рис. 7. Схема течения вблизи полосчатой СГП (справа – вид сверху).

наружено, что при турбулентном течении в круглой трубе проскальзывание в продольном направлении приводит к снижению сопротивления, а проскальзывание в поперечном направлении, наоборот, увеличивает сопротивление трубы. Имеются отдельные попытки прямого моделирования граничных условий на супергидрофобной стенке чередующимися участками прилипания жидкости и отсутствия касательных напряжений на микромасштабе [43]. Тем не менее, до работ авторов [44, 45] практически отсутствовали исследования влияния пульсаций скорости и давления в ламинарном подслое турбулентного потока на поведение газовых пузырьков в микрокавернах СГП и, как результат, на величину осредненного проскальзывания скорости. Ниже представлен краткий обзор результатов [35–37, 44, 45].

Постановки задач. Метод граничных интегральных уравнений

Рассматриваются две постановки задач о течении вязкой жидкости вблизи периодической полосчатой СГП, текстура которой образована прямоугольными микрокавернами, содержащими пузырьки газа: напорное течение в микроканале, одна либо обе стенки которого являются супергидрофобными, и сдвиговое течение над полосчатой СГП.

Так как СГП имеет периодическую текстуру, решение задачи удобно проводить для выделенного периодического элемента течения, содержащего каверну с газом (рис. 7). На рис. 7: L — длина периода текстуры поверхности и характерный линейный размер задачи для выделенного элемента течения. Напорное течение в микроканале происходит под действием осредненного градиента давления $\kappa^* = \nabla p^*$, сдвиговое течение — при наличии заданной скорости сдвига k^* вдали от СГП. Так как течение вблизи одиночной каверны стоксово, то в силу линейности уравнений Стокса поле скорости U*, индуцированное заданным перепадом давления или сдвигом скорости, направленным под углом к кавернам СГП (рис. 7), представляется в виде $\mathbf{u}^*(x^*, y^*) + w^*(x^*, y^*)\mathbf{e}_z$, где

 $\mathbf{u}^*(x^*, y^*)$ соответствует двумерному течению перпендикулярно каверне с газом, а $w^*(x^*, y^*)$ — течению вдоль каверны; (x^*, y^*) — декартовы координаты в плоскости перпендикулярной каверне. Если внешнее воздействие, создающее течение над полосчатой СГП, направлено перпендикулярно кавернам, то $\mathbf{U}^* = \mathbf{u}^*$, если вдоль каверн: $\mathbf{U}^* = w^*\mathbf{e}_z$. В общем случае для напорного течения в микроканале и сдвигового течения над каверной можно записать:

$$\kappa_x^* = \kappa^* \cos \alpha, \quad \kappa_y^* = \kappa^* \sin \alpha,$$

$$k_x^* = k^* \cos \alpha, \quad k_z^* = k^* \sin \alpha.$$

Компоненты вектора скорости U^* , соответствующие течениям перпендикулярно и вдоль каверны, удовлетворяют уравнениям (в безразмерной форме):

$$\Delta \mathbf{u} - \nabla p = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0,$$

 $\Delta w = -A.$

Во втором уравнении A=1 соответствует уравнению Пуассона для напорного течения в канале, A=0 — уравнению Лапласа для сдвигового течения над полосчатой СГП. При обезразмеривании в качестве масштабов скорости для течения пер-

пендикулярно каверне выбраны
$$\kappa_x^* L^2 / \mu^*$$
 и $k_x^* L^*$, для течения вдоль каверны — $\kappa_z^* L^2 / \mu^*$ и $k_z^* L$.

Для медленного течения вблизи малой каверны с газовым пузырьком отношение изменения давления за счет течения жидкости вдоль мениска к скачку давления на межфазной поверхности за счет капиллярных сил определяется капиллярным числом, которое в рассматриваемых случаях очень мало: $\text{Ca} = \mu^* U/\sigma^* \ll 1$. Поэтому изменением формы поверхности пузырька, обусловленным течением жидкости, можно пренебречь, а форма поверхности пузырька, как в статике, может быть задана элементом дуги окружности. При этом объем газа в каверне, т.е. положение точек закрепления мениска на стенках каверны при фиксированной температуре, определяется локальным давлением в

жидкости над каверной и начальной массой газа в каверне. Легко устанавливается математическая связь между статическим углом смачивания в точке закрепления мениска со стенками каверны и радиусом кривизны мениска [35]. В данном случае статическая форма мениска является следствием условия непрерывности нормального потока импульса на поверхности пузырька.

Математическая задача о течении жидкости в области, соответствующей выделенному элементу периодического течения в направлениях перпендикулярно и вдоль каверны с газом, завершается заданием граничных условий. Для скорости жидкости задаются периодические граничные условия во входном/выходном сечениях расчетной области в случае течения перпендикулярно каверне или на боковых границах для течения вдоль полос [35, 36]. На верхней границе расчетной области задается условие прилипания для скорости в случае течения в канале либо заданное значение скорости, соответствующее сдвиговому потоку. На поверхности пузырька (межфазной границе) задаются кинематическое условие непротекания и динамическое условие отсутствия касательных напряжений; на твердых стенках – прилипание жидкости. В ситуации, когда верхняя граница области течения также содержит каверну с газом, на части границы, соответствующей поверхности пузырька, задаются условия на межфазной границе, а на оставшейся части – прилипание жидкости.

Для решения уравнений Стокса, а также Пуассона/Лапласа в области над каверной, занятой газом, и вычисления скорости жидкости авторами был разработан вариант метода граничных интегральных уравнений, применяемого для решения линейных задач эллиптического типа [46, 47]. Данный метод позволяет заменить линейные дифференциальные уравнения в частных производных в области, содержащей межфазные границы, системой граничных интегральных уравнений, заданных на границе расчетной области. При этом размерность исходной задачи снижается на единицу. Важными преимуществами использованного метода является возможность проводить с контролируемой точностью расчет картины течения жидкости в области над каверной с учетом вкладов окрестностей точек смены типа граничного условия с прилипания на нулевое касательное напряжение. В этих точках производные некоторых переменных, в частности, давления, имеют сингулярности.

Решение сформулированных задач для компонент вектора скорости **u** и w получается сверткой фундаментальных решений дифференциальных операторов с плотностями, распределенными по границе расчетной области:

$$\Lambda u_{j}(\mathbf{x}_{0}) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma} f_{i}(\mathbf{x}) G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{0}) dl(\mathbf{x}) + \\
+ \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma} u_{i}(\mathbf{x}) T_{ijk}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{0}) n_{k}(\mathbf{x}) dl(\mathbf{x}), \\
G_{ij} = -\delta_{ij} \ln r + \frac{\xi_{i} \xi_{j}}{r^{2}}, \quad T_{ijk} = -4 \frac{\xi_{i} \xi_{j} \xi_{k}}{r^{4}}, \\
\xi = \mathbf{x} - \mathbf{x}_{0}, \quad r = |\xi|, \\
\Lambda w(\mathbf{x}_{0}) = -\frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial w(\mathbf{x})}{\partial n} \right) F(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{0}) dl(\mathbf{x}) + \\
+ \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} w(\mathbf{x}) \left(\frac{\partial F(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{0})}{\partial n} \right) dl(\mathbf{x}) - \frac{A}{2\pi} \int_{\Omega} F(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{0}) d\omega(\mathbf{x}), \\
F = \ln r, \quad \frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\cos \psi}{r}, \quad r = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_{0}|, \quad \psi = \text{angle}(\mathbf{r}, \mathbf{n}).$$

В интегральных уравнениях $G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)$ и $T_{ijk}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)$ — фундаментальные решения "стокслет" и "стресслет" оператора Стокса [46]; F и $\partial F/\partial n$ потенциалы простого и двойного слоя оператора Лапласа [47]; \mathbf{x} и \mathbf{x}_0 — радиусы-векторы точек, лежащих на границе или внутри расчетной области, соответственно; Л равняется 1/2 или 1 для граничных и внутренних точек расчетной области; Г и Ω — граница и внутренняя часть расчетной области; $\mathbf{f} = \mathbf{\sigma}_{ii} n_i \mathbf{e}_i$ — вектор напряжений; i, j и k равняются 1 или 2; по повторяющимся индексам производится суммирование. Неизвестные значения плотностей фундаментальных решений определяются из решения граничных интегральных уравнений, записанных для точек на границе расчетной области. Для численного решения системы граничных интегральных уравнений применяется метод коллокаций, согласно которому граница расчетной области заменяется непрерывной ломаной линией, состоящей из конечного числа прямолинейных отрезков (граничных элементов). Интегрирование по границе расчетной области заменяется дискретной суммой интегралов по граничным элементам. Компоненты векторов (и, **f**) и значения $(w, \partial w/\partial n)$ вычисляются в серединах элементов разбиения, поэтому вычисление дискретных интегралов по элементам разбиения сводится к интегрированию фундаментальных решений оператора Стокса или Лапласа вдоль элементов. В результате граничные интегральные уравнения заменяется системой линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) высокого порядка относительно неизвестных значений (\mathbf{u}, \mathbf{f}) и (w, $\partial w/\partial n$) в дискретных точках. К СЛАУ добавляются граничные условия на межфазной поверхности, которые рассматриваются как дополнительные уравнения для граничных точек. В процессе решения СЛАУ вычисляются значения компонент вектора скорости жидкости (\mathbf{u} , w) на поверхности пузырька.

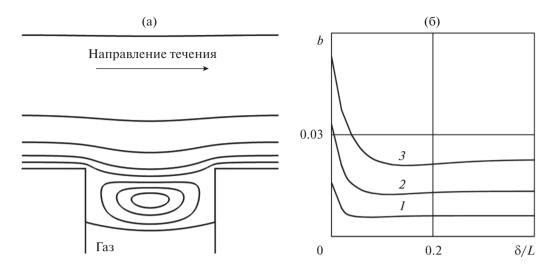


Рис. 8. Картина течения над каверной с газом при d/L=0.50, 2R/d=4.0, $\delta/L=0.20$ (слева); зависимость длины скольжения от положения мениска при d/L=0.30, 0.45, 0.60, 2R/d=8.0 (I-3) (справа).

Основные особенности численного алгоритма, разработанного для решения интегральных уравнений, соответствующих рассматриваемым задачам, подробно изложены в [35, 36].

После вычисления скорости жидкости на поверхности пузырька и в области над каверной определяются параметры течения жидкости, осредненные по периоду. Для напорного течения в микроканале – это перепад давления, вычисляемый для заданных значений относительной ширины канала H/L, геометрических параметров каверн, формы межфазной границы и безразмерного сдвига мениска внутрь каверн. Величина перепада давления может быть определена из интегрального закона сохранения импульса для конкретной геометрии расчетной области [37]. Для сдвигового течения целевыми параметрами являются осредненная скорость проскальзывания жидкости, осредненное касательное трение и эффективная длина скольжения, которая вычисляется из осредненного по элементу течения условия проскальзывания Навье при заданных значениях остальных параметров подобия (все параметры безразмерные):

$$\langle u_{\mathbf{w}} \rangle, \quad \tau_{\mathbf{w}} = (\partial u / \partial y)_{\mathbf{w}}, \quad b_{\mathbf{l}} = \langle u_{\mathbf{w}} \rangle / \langle (\partial u / \partial y)_{\mathbf{w}} \rangle,$$
$$\langle w_{\mathbf{w}} \rangle, \quad \tau_{\mathbf{w}} = (\partial w / \partial y)_{\mathbf{w}}, \quad b_{\mathbf{l}} = \langle w_{\mathbf{w}} \rangle / \langle (\partial w / \partial y)_{\mathbf{w}} \rangle.$$

Здесь $\langle \cdot \rangle$ обозначает операцию осреднения по линии, проходящей через угловые точки каверны, b_1 и b_2 — безразмерные длины скольжения, соответствующие течениям перпендикулярно и вдоль каверны.

В последние годы другие авторы также начинают использовать метод граничных интегральных уравнений для анализа течений вблизи периодических полосчатых СГП [48].

Сдвиговое течение вблизи полосчатой СГП

Ниже представлены некоторые результаты расчетов параметров двумерного сдвигового течения перпендикулярно каверне ширины d. В качестве периодических граничных условий до и после каверны для скорости в проведенных расчетах задавался линейный профиль (u, v) = (y, 0). В [35] на основе моделирования обтекания системы каверн было показано, что для достаточно большого расстояния между кавернами (d/L < 0.6) линейный профиль скорости мало отличается от периодического профиля скорости, формирующегося между кавернами. На рис. 8а представлена характерная картина течения жидкости над каверной, частично занятой газом. Для выбранных значений параметров в жидкости над межфазной границей образуется вихревая зона, которая занимает все пространство в каверне. При $\delta/L \rightarrow 0$ (δ – смещение точек закрепления мениска вглубь каверны), когда точки закрепления мениска приближаются к угловым точкам каверны, вихрь исчезает и жидкость движется вдоль межфазной поверхности. На рис. 8б представлены результаты расчетов осредненной длины скольжения b в сдвиговом потоке при $\delta/L \ge 0$. Основной результат заключается в том, что смещение точек закрепления мениска на стенках каверны, приводит к почти двукратному уменьшению длины проскальзывания b. Поэтому положение точек закрепления мениска, наряду с другими параметрами текстуры, играет очень важную роль при прогнозировании снижения трения полосчатой СГП. Расчеты параметров течения для других значений d/L, 2R/d (R — радиус кривизны мениска) и δ/L качественно совпадают с результатами, представленными на рис. 8.

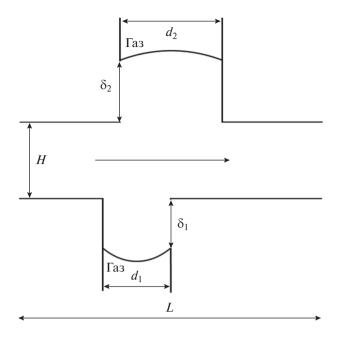


Рис. 9. Периодический элемент течения в микроканале с двумя супергидрофобными стенками.

Следует упомянуть еще один важный результат: расчеты, проведенные для сдвиговых течений вдоль каверн полосчатой текстуры, показали [36], что в этом случае длина проскальзывания оказывается примерно в два раза больше, чем для течения поперек каверн при тех же остальных параметрах.

Стационарные течения в канале с супергидрофобными стенками

Ниже представлены некоторые результаты расчетов параметров напорного течения в микроканале, обе стенки которого являются супергидрофобными поверхностями, содержащими микрокаверны с газом [37]. В общем случае текстура стенок и положения межфазных поверхностей в кавернах на противоположных стенках могут различаться. При этом предполагается, что можно выделить периодический элемент течения, содержащий по одной каверне на каждой стенке канала (рис. 9).

Данная задача является многопараметрической и может описывать широкий диапазон практических ситуаций. В качестве профиля скорости на входе и выходе из расчетной области использовался профиль Пуазейля, который удовлетворяет условию периодичности для полосчатых СГП с разреженной системой каверн. В общем случае для нахождения периодического профиля скорости необходимо моделировать обтекание системы каверн либо использовать численную процедуру, описанную в [37]. На рис. 10а представлена картина течения в канале с одинаковыми супергидрофобными стенками и смещенными кавернами на периоде течения. Рис. 10б соответствует случаю различных несмещенных каверн на противоположных стенках канала.

Еще один существенный результат был получен в [36], где исследовалось влияние изменения давления при развитии течения в канале с нижней супергидрофобной стенкой. На основании расчетов было показано, что в различных сечени-

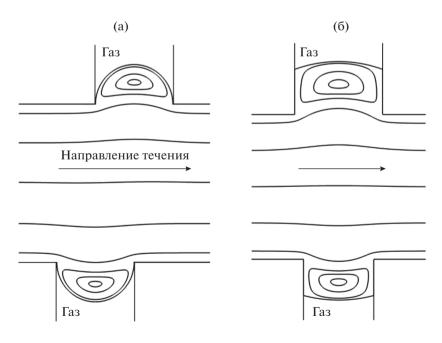


Рис. 10. Картина течения в канале: H/L=0.80; $d_{1,2}/L=0.40,$ $2R_{1,2}/d_{1,2}=1.0,$ $\delta_{1,2}/L=0$ (слева); $d_1/L=0.4,$ $2R_1/d_1=4,$ $\delta_1/L=0.2,$ $d_2/L=0.5,$ $2R_2/d_2=3,$ $\delta_2/L=0.25$ (справа).

ях канала из-за различных значений давления положения пузырьков в кавернах могут различаться, что, в свою очередь, приводит к заметному изменению длины скольжения СГП по длине канала.

Нестационарные течения в канале с супергидрофобной стенкой

Для выяснения возможных механизмов заметного снижения трения в турбулентных течениях над СГП в работах авторов [44, 45] были рассмотрены два модельных примера пульсирующих течений над каверной, содержащей сжимаемый газовый пузырек.

В [45] исследовано возможное влияние одновременных пульсаций давления и скорости во внешнем потоке жидкости на эффективные параметры СГП с полосчатой текстурой. В качестве внешнего решения вблизи выбранной каверны на СГП используется пульсирующий профиль скорости, который вырабатывается в плоском канале при гармоническом законе изменения давления. Предполагается, что толщина канала много больше размера микрокаверн на его стенке. Пульсации давления во внешнем потоке приводят к колебаниям мгновенной формы поверхности и объема пузырька в каверне. При этом пульсации профиля скорости и давления могут приводить к противоположным воздействиям на эффективную скорость проскальзывания и снижение трения. Целью работы являлось параметрическое исследование влияния осцилляций скорости и давления на эффективные параметры супергидрофобной поверхности с полосчатой структурой при различных начальных состояниях газовых пузырьков в кавернах.

Уравнения движения пульсирующего течения вязкой жидкости под действием гармонического изменения градиента давления в плоском канале, записанные для ненулевой компоненты скорости жидкости, в безразмерной форме имеют вид:

$$B\frac{\partial u}{\partial t} = 1 + A\sin(t) + \frac{\partial^2 u}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0.$$

Здесь $B = \mathrm{Sh} \cdot \mathrm{Re}$, где $\mathrm{Sh} - \mathrm{число}$ Струхаля, $\mathrm{Re} - \mathrm{число}$ Рейнольдса; $A - \mathrm{безразмерная}$ амплитуда пульсаций давления. При обезразмеривании в качестве масштаба длины выбрана ширина канала H, масштаба скорости $-\kappa^*H^2/\mu^*$, где $\kappa^* - \mathrm{модуль}$ градиента давления при отсутствии пульсаций, $\mu^* - \mathrm{вязкость}$. Максимальная допустимая амплитуда пульсаций давления определяется из условия удержания газовых пузырьков в кавернах при их выпячивании в основной поток. В качестве граничных условий для u приняты условия прилипания на стенках канала u(t, y = 0) = u(t, y = 1) = 0.

Решение уравнений движения, удовлетворяющее граничным условиям, получается стандартным способом [49]:

$$u(t,y) = 0.5y - 0.5y^{2} + \alpha \left[\exp\left(y\sqrt{\frac{B}{2}}\right) \cos\left(y\sqrt{\frac{B}{2}} + t\right) + \exp\left(y\sqrt{\frac{B}{2}} + \sqrt{\frac{B}{2}}\right) \cos\left(y\sqrt{\frac{B}{2}} - \sqrt{\frac{B}{2}} + t\right) + \exp\left(-y\sqrt{\frac{B}{2}} + \sqrt{\frac{B}{2}}\right) \cos\left(-y\sqrt{\frac{B}{2}} + \sqrt{\frac{B}{2}} + t\right) + \exp\left(-y\sqrt{\frac{B}{2}} + \sqrt{2B}\right) \cos\left(t - y\sqrt{\frac{B}{2}}\right) - \frac{A}{B}\cos(t),$$

$$\alpha = \frac{A}{B[1 + 2\exp(\sqrt{B/2})\cos(\sqrt{B/2}) + \exp(\sqrt{2B})]}.$$

Первые два слагаемые в полученном выражении соответствуют профилю Пуазейля. На рис. 11а и 11б представлены профили пульсационной составляющей скорости, а также характерная зависимость мгновенного значения давления и касательного трения на стенке от времени. Вычисленные мгновенные значения отнесены к значениям, соответствующим течению без пульсаций. Пульсации трения на стенке и давления могут происходить в противофазе, т.е. для некоторых значений безразмерных параметров при сжатии пузырька или сильном искривлении его поверхности может быть лишь незначительное ухудшение средних за период пульсаций давления параметров СГП по сравнению со значениями, соответствующими стационарному течению с заданным профилем Пуазейля.

На масштабе одиночной каверны течение локально стоксово с периодическими по пространству граничными условиями. В постановку задачи о течении жидкости на масштабе каверны время входит как параметр, определяющий состояние газового пузырька в каверне и мгновенный профиль скорости вблизи каверны. Так как внешний профиль скорости пульсирует, мгновенный наклон профиля скорости перед и за каверной также изменяется. Для численного решения уравнений Стокса в области с изменяющейся границей и соответствующими периодическими граничными условиями, как и ранее, используется разработанный авторами численный алгоритм, основанный на методе граничных интегральных уравнений. В расчетах мгновенная форма поверхности пузырька определяется из условий сохранения массы газа в каверне и скачка давлений на поверхности пузырька с использованием уравнения состояния идеального газа. Растворимостью газа пренебрегается. При интенсивном сжатии форма поверхности пузырька, удерживаемого в каверне, не изменяется, мениск смещается вдоль стенок внутрь каверны. При понижении локального давления над каверной точки закрепления мениска

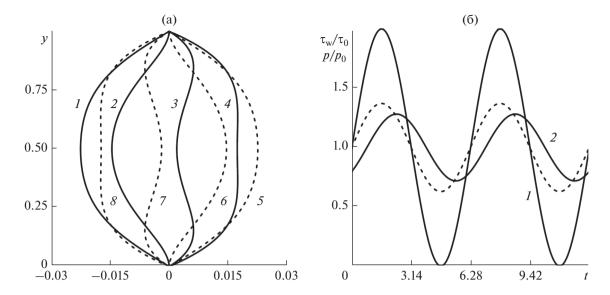


Рис. 11. Пульсационная составляющая профиля скорости в канале: A = 1, B = 50, $t = \{0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \pi, 5\pi/4, 3\pi/2, 7\pi/4\}$ (a); мгновенное значение давления (пунктирная линия) и касательного трения на стенке: I-2-A=1, $B=\{0.1, 50\}$ (6).

доходят до верхних углов каверны, а затем форма поверхности пузырька начинает изменяться, и при достижении некоторого значения давления над каверной мениск может выступать из каверны в основной поток.

На рис. 12 представлен пример расчетов мгновенных значений осредненных по пространственному периоду скорости проскальзывания $u_{\rm w}$ (a) и касательного трения $\tau_{\rm w}$ (б) на СГП. Их значения отнесены к u_{w0} и τ_{w0} , вычисленным для стационарного течения с формой поверхности пузырька, соответствующей t = 0 в нестационарном течении. Сплошные линии – расчеты с учетом пульсаций скорости и давления вблизи стенки, пунктирные линии – расчеты с учетом лишь пульсаций давления. Учет лишь пульсаций давления над каверной при фиксированном линейном профиле скорости перед каверной был осуществлен в [44]. Сдвиг фаз между пульсациями давления и скорости приводит к нарушению симметрии кривых относительно четверти периода. Интервал времени 0 < t < 3.14 соответствует сжатию газа, $3.14 \le t \le 6.28$ — расширению пузырька в каверне.

Таким образом показано, что при некоторых начальных положениях пузырьков в кавернах пульсации скорости и давления вблизи стенки могут даже увеличивать осредненное скольжение и снижать осредненное трение на СГП по сравнению с аналогичным стационарным течением. Полученные результаты могут служить основой для объяснения возможного механизма снижения трения на СГП в турбулентном потоке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор теоретических и численных исследований макро- и микрогидродинамических задач обтекания супергидрофобных поверхностей вязкой несжимаемой жидкостью. Описаны новые решения задач гидродинамики с граничным условием проскальзывания Навье: о растекании пленки жидкости от локализованного источника массоподвода заданной интенсивности на горизонтальной супергидрофобной поверхности, о стекании ручейка от точечного источника по наклонной супергидрофобной стенке и об эволюции тонкого слоя жидкости на горизонтальном супергидрофобном цилиндре в поле силы тяжести. Представленные решения могут служить полезным инструментом для экспериментального определения параметров тензора скольжения супергидрофобных поверхностей. Во второй части статьи численно исследован ряд задач микрогидродинамики вязкой жидкости вблизи каверн полосчатой супергидрофобной поверхности, частично либо полностью заполненных газовой фазой. Разработан новый вариант метода граничных элементов для двумерных течений, описываемых уравнениями Стокса в областях с составными граничными условиями, включающими зоны прилипания жидкости и нулевых касательных напряжений. На основании параметрических численных решений исследованы сдвиговые течения, скорость которых направлена под углом к кавернам супергидрофобной поверхности с периодической полосчатой текстурой. Решены задачи о стационарном и пульсирующем течении вязкой жидкости в плоском канале с супергидрофобными стенками. После осреднения полученных решений по периоду

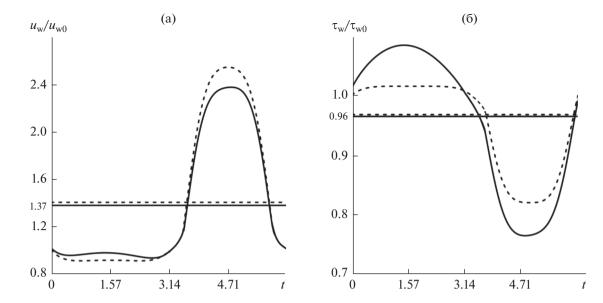


Рис. 12. Типичная зависимость мгновенных значений $u_{\rm w}$ и $\tau_{\rm w}$ от времени; горизонтальные линии — средние за период пульсаций значения.

микротекстуры проведено параметрическое исследование компонент тензора скольжения и эффекта снижения гидродинамического сопротивления. Показано, что учет кривизны и смещения межфазной границы внутрь каверны приводит к значительному ухудшению макроскопического проскальзывания жидкости. Для сдвиговых течений вдоль каверн полосчатой текстуры длина проскальзывания оказывается примерно в два раза больше, чем для течения поперек каверн при тех же значениях остальных параметрах.

Для стационарного течения в канале с супергидрофобной стенкой падение давления вдоль канала приводит к заметному изменению положений межфазной поверхности в кавернах и длин проскальзывания скорости в различных сечениях канала. При этом наложение гармонических колебаний на течение в окрестности каверны с пульсирующим газовым пузырьком может приводить к увеличению скорости проскальзывания и более заметному снижению сопротивления в течениях вблизи СГП. Данный эффект может служить одним из возможных объяснений механизмов снижения трения в турбулентных течениях вдоль СГП.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госбюджетному плану МГУ при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-01-00103.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // Trans. Faraday Soc. 1944. V. 40. P. 546.

- Rothstein J.P. Slip on superhydrophobic surfaces // Annu. Rev. Fluid Mech. 2010. V. 42. P. 89.
- 3. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619.
- 4. Бойнович Л.Б., Жевненко С.Н., Емельяненко А.М., Гольдитейн Р.В., Епифанов В.П. Адгезионная прочность контакта льда с супергидрофобным покрытием // ДАН. 2013. Т. 448. № 6. С. 675.
- 5. Jeevahan J., Chandrasekaran M., Britto J.G., Durairaj R.B., Mageshwaran G.J.J.O.C.T. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // J. Coat. Technol. Res. 2018. V. 15. № 2. P. 231.
- 6. Bazant M.Z., Vinogradova O.I. Tensorial hydrodynamic slip // J. Fluid Mech. 2008. V. 613. P. 125.
- 7. Schmieschek S., Belyaev A.V., Harting J., Vinogradova O.I. Tensorial slip of superhydrophobic channels // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. № 1. P. 016324.
- 8. *Vinogradova O.I.* Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces // Langmuir. 1995. V. 11. № 6. P. 2213.
- 9. Asmolov E.S., Belyaev A.V., Vinogradova O.I. Drag force on a sphere moving toward an anisotropic superhydrophobic plane // Physical Review E. 2011. V. 84. № 2. P. 026330.
- 10. *Belyaev A.V., Vinogradova O.I.* Hydrodynamic interaction with super-hydrophobic surfaces // Soft Matter. 2010. V. 6. № 18. P. 4563.
- 11. *Maali A., Bhushan B.* Measurement of slip length on superhydrophobic surfaces // Phil. Trans. R. Soc. A. 2012. V. 370. № 1967. P. 2304.
- 12. *Oron A., Davis S.H., Bankoff S.G.* Long-scale evolution of thin liquid films // Rev. Modern Phys. 1997. V. 69. № 3. P. 931.

- 13. Craster R.V., Matar O.K. Dynamics and stability of thin liquid films // Rev. Modern Phys. 2009. V. 81. №. 3. P. 1131.
- 14. Peschka D., Münch A., Niethammer B. Thin-film rupture for large slip // J. Eng. Math. 2010. V. 66. № 1. P. 33.
- Peschka D., Haefner S., Marquant L., Jacobs K., Münch A., Wagner B. Signatures of slip in dewetting polymer films // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2019. V. 116. № 19. P. 9275.
- 16. *Huppert H.E.* The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface // J. Fluid Mech. 1982. V. 121. P. 43.
- 17. *Осипцов А.А.* Автомодельное решение задачи о росте лавового купола на произвольной конической поверхности // Изв. РАН. МЖГ. 2004. № 1. С. 53.
- 18. *Агеев А.И.*, *Осипцов А.Н*. Автомодельные режимы растекания тонкого слоя жидкости вдоль супергидрофобной поверхности // Изв. РАН. МЖГ. 2014. № 3. С. 37.
- Веденеева Е.А. Растекание лавы во время вулканических извержений при условии частичного проскальзывания на подстилающей поверхности // Изв. РАН. МЖГ. 2015. № 2. С. 27.
- 20. *Tsekov R*. Nonuniform slip effect in wetting films // Coatings, 2020. V. 10. № 6. P. 597.
- 21. *Агеев А.И.*, *Осипцов А.Н.* Стекание ручейка вязкой жидкости по наклонной супергидрофобной поверхности // ДАН. 2014. Т. 458. № 6. С. 652.
- Smith P.C. A similarity solution for slow viscous flow down an inclined plane // J. Fluid Mech. 1973. V. 58. P. 275.
- 23. Alshaikhi A.S., Wilson S.K., Duffy B.R. Rivulet flow down a slippery substrate // Phys. Fluids. 2020. V. 32. №. 7. P. 072011.
- 24. Агеев А.И. Эволюция тонкого слоя тяжелой жидкости на супергидрофобной цилиндрической поверхности // Тр. конф.-конкурса молодых ученых. 8—9 октября 2013 г. Под ред. акад. РАН Куликовского А.Г., проф. Самсонова В.А. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2014. С. 76.
- Reisfeld B., Bankoff S.G. Non-isothermal flow of a liquid film on a horizontal cylinder // J. Fluid Mech. 1992. V. 236. P. 167.
- 26. *Philip J.R.* Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions // ZAMP. 1972. V. 23. № 3. P. 353.
- 27. Lauga E., Stone H.A. Effective slip in pressure-driven Stokes flow // J. Fluid Mech. 2003. V. 489. P. 55.
- 28. *Teo C.J., Khoo B.C.* Analysis of Stokes flow in microchannels with superhydrophobic surfaces containing a periodic array of micro-grooves // Microfluid Nanofluid. 2009. V. 7. № 3. P. 353.
- Belyaev A.V., Vinogradova O.I. Effective slip in pressure-driven flow past super-hydrophobic stripes // J. Fluid Mech. 2010. V. 652. P. 489.
- 30. Ng C.O., Chu H.C.W., Wang C.Y. On the effects of liquid-gas interfacial shear on slip flow through a parallel-plate channel with superhydrophobic grooved walls // Phys. Fluids. 2010. V. 22. № 10. P. 102002.
- 31. *Ling H., Katz J., Fu M., Hultmark M.* Effect of Reynolds number and saturation level on gas diffusion in and out of a superhydrophobic surface // Phys. Rev. Fluids. 2017. V. 2. № 12. P. 124005.

- 32. *Davis A.M.J.*, *Lauga E*. Geometric transition in friction for flow over a bubble mattress // Phys. Fluids. 2009. V. 21. № 1. P. 011701.
- 33. *Crowdy D*. Slip length for longitudinal shear flow over a dilute periodic mattress of protruding bubbles // Phys. Fluids. 2010. V. 22. № 12. P. 121703.
- 34. *Teo C.J., Khoo B.C.* Flow past superhydrophobic surfaces containing longitudinal grooves: effects of interface curvature // Microfluid Nanofluid. 2010. V. 9. P. 499.
- 35. *Агеев А.И.*, *Осипцов А.Н.* Стоксово течение над каверной супергидрофобной поверхности, содержащей пузырек газа // Изв. РАН. МЖГ. 2015. № 6. С. 35.
- 36. Ageev A.I., Golubkina I.V., Osiptsov A.N. Application of boundary element method to Stokes flows over a striped superhydrophobic surface with trapped gas bubbles // Phys. Fluids. 2018. V. 30. P. 012102.
- 37. *Агеев А.И.*, *Осипцов А.Н.* Стоксово течение в микроканале с супергидрофобными стенками // Изв. РАН. МЖГ. 2019. № 2. С. 59.
- 38. *Alinovi E., Bottaro A.* Apparent slip and drag reduction for the flow over superhydrophobic and lubricant-impregnated surfaces // Phys. Rev. Fluids. 2018. V. 13. № 12. P. 124002.
- 39. Asmolov E.S., Nizkaya T.V., Vinogradova O.I. Flow-driven collapse of lubricant-infused surfaces // J. Fluid Mech. 2020. V. 901. P. A34.
- 40. *Lee C., Choi C.H., Kim C.J.* Superhydrophobic drag reduction in laminar flows: a critical review // Exp. Fluids. 2016. V. 57. №. 12. P. 1.
- 41. Henoch C., Krupenkin T.N., Kolodner P., Taylor J.A., Hodes M.S., Lyons A.M., Peguero C., Breuer K. Turbulent drag reduction using superhydrophobic surfaces // Collection of Technical Papers: Third AIAA Flow Control Conference. 2006. V. 2. P. 840.
- 42. *Min T., Kim J.* Effects of hydrophobic surface on skinfriction drag // Phys. of Fluids. 2004. V. 16. № 7. P. L55.
- 43. *Rastegari A., Akhavan R.* On the mechanism of turbulent drag reduction with superhydrophobic surfaces // J. Fluid Mech. 2015. V. 773. R4.
- 44. Агеев А.И., Осипцов А.Н. Сдвиговое течение вязкой жидкости над каверной, содержащей пульсирующий пузырек газа // Доклады РАН. 2020. Т. 493. С. 38.
- 45. *Агеев А.И.*, *Осипцов А.Н.* Пульсирующее течение вязкой жидкости над каверной, содержащей сжимаемый газовый пузырек // Изв. РАН. МЖГ. 2021. № 6. С. 38.
- 46. *Pozrikidis C.* // Boundary Integral and Singularity Methods for Linearized Viscous Flow (Cambridge University Press, 1992).
- 47. *Katsikadelis J.T.* // Boundary Elements: Theory and Applications (Elsevier Science Ltd., 2002).
- 48. *Tran A.T., Le Quang H., He Q.C., Nguyen D.H.* Mathematical modeling and numerical computation of the effective interfacial conditions for Stokes flow on an arbitrarily rough solid surface // Applied Math. Mech. Engl. Ed. 2021. V. 42. № 5. P. 721.
- 49. *Majdalani J.* Exact Navier–Stokes solution for the pulsatory viscous channel flow with arbitrary pressure gradient // J. Propulsion and Power. 2008. V. 24. № 6. P. 1412.

УЛК 541.182

КОМПОЗИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ "ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА-ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН". ИХ ВЫСОКОГИДРОФОБНОСТЬ И СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТЬ

© 2022 г. Ю. М. Вольфкович^{1, *}, В. Е. Сосенкин¹, С. А. Баскаков², Е. Н. Кабачков², Ю. М. Шульга²

 1 Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия ²Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия *e-mail: vuvolf40@mail.ru Поступила в редакцию 28.02.2022 г. После доработки 26.04.2022 г. Принята к публикации 30.04.2022 г.

Синтезированы композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) при различных их соотношениях. Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность является высокогидрофобной с углами смачивания водой 166°-170°. Пористая структура гранул аэрогеля исследована методом эталонной контактной порометрии (МЭКП). Порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор, что соответствует тому, что удельная поверхность аэрогеля по отношению к воде намного выше, чем по отношению к октану, несмотря на то что, как известно, октан почти идеально смачивает все материалы. Это явление, квалифицированное нами как супергидрофильность, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп -СО и -СОН, идентифицированных методом ИК спектроскопии. Таким образом, высокогидрофобные снаружи гранулы композитного аэрогеля ВОГ-ПТФЭ оказываются супергидрофильными внутри в области мелких пор, что является уникальным явлением. Установлено также, что степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле. Рассмотрены причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля.

DOI: 10.31857/S0023291222040127

1. ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобные материалы и покрытия принято аттестовать величиной угла смачивания водой θ . Чем больше значение θ , тем больше гидрофобность [1]. Покрытия, для которых $\theta > 150^{\circ}$, а гистерезис смачивания не превышает 10–15°, называются супергидрофобными [1]. Одним из наиболее распространенных методов определения θ является метод сидящей капли. Сущность метода заключается в том, что каплю воды наносят на ровную горизонтальную твердую поверхность, фотографируют и по профилю капли определяют краевой угол. В рамках этого метода часто возникает вопрос об определении θ для поверхностей, у которых отсутствуют плоские участки, размеры которых больше характерного размера капли воды. В качестве примера приведем гранулированные аэрогели на основе оксида графена, которые получены путем высушивания замороженных капель соответствующих гидрогелей [2, 3]. Другой, еще более интересной проблемой является проблема изучения гидрофобности внутренних поверхностей (пор) аэрогелей и других пористых материалов, которые являются перспективными сорбентами для углеводородных загрязнений воды.

Оказалось, что эта проблема может быть успешно решена в рамках метода эталонной контактной порометрии (МЭКП) [4–6]. Основанный на термодинамике капиллярных процессов МЭКП, в отличие от других методов, позволяет получать детальную информацию о гидрофильно-гидрофобных свойствах материалов, для чего используются две измерительные жидкости – октан и вода. Октан почти идеально смачивает все материалы. а вода используется для смачивания гидрофильных поверхностей. МЭКП позволяет исследовать пористую структуру в максимально широком диапазоне размеров пор от 1 нм до 100 мкм, т.е. в интервале 5 порядков, что недоступно другим методам. Этим методом можно измерить полную площадь удельной поверхности, гидрофильную площадь удельной поверхности, кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам, а также зависимость угла смачивания водой от радиуса пор. МЭКП признан IUPAC [7].

В настоящем сообщении мы описываем результаты изучения гидрофильно-гидрофобных свойств ряда аэрогелей на основе восстановленного оксида графена ($BO\Gamma$), а также композитных аэрогелей ВОГ-ПТФЭ с разной концентрацией политетрафторэтилена (ПТФЭ). Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность композитных аэрогелей большого размера является супергидрофобной с углами смачивания водой 166—170°. Пористая структура аэрогелей разного состава и разных внешних размеров была исследована методом МЭКП. Полученные данные представляются нам чрезвычайно интересными. В частности, для композитных аэрогелей было установлено, что порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор. Установлено также, что удельная поверхность аэрогеля в воде намного выше, чем в октане, несмотря на то что октан почти идеально смачивает все материалы. Это явление, названное "супергидрофильностью", объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп –СО и –СОН, идентифицированных методом ИК спектроскопии.

Данная статья представляет собой миниобзор наших исследований композитных аэрогелей ВОГ-ПТФЭ с разным содержанием полимера [2, 3, 8–15].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез оксида графена (ОГ)

В настоящее время для получения оксида графита используется модифицированный метод Хаммерса [16]. Опишем здесь подробно этот метод получения оксида графита в той модификации, в которой он описан в работе [17].

Исходный материал для синтеза использовали разный, в зависимости от поставленной задачи. Как правило, в наших работах использовали природный, предварительно рафинированный при 2500°С графит Тайгинского месторождения со средним размером чешуек 150—500 мкм.

В колбу с тефлоновой мешалкой и термометром помещали 20 г порошкообразного графита и 650 мл концентрированной $\rm H_2SO_4$, при перемешивании прибавляли 10 мл концентрированной $\rm HNO_3$ (65%, ГОСТ 4461-77) и нагревали на водяной бане (45°С) до появления синей окраски бисульфата графита, охлаждали до 10-15°С и порциями, медленно в течение 5 ч прибавляли 72 г $\rm KMnO_4$, поддерживая температуру ниже 20°С. По окончании прибавления смесь нагревали до $\rm 40$ °С, перемешивали до пастообразного состояния и

оставляли на 24 ч, вновь охлаждали до 10-15°C и при постоянном перемешивании порциями прибавляли 120 мл воды, поддерживая температуру ниже 50°C. После выдерживания смеси при 45°C в течение 1 ч, при охлаждении прибавляли еще 1 л воды. Полученную суспензию выливали в стакан емкостью 3 л и медленно (происходит вспенивание) при перемешивании приливали 70 мл 28% H_2O_2 (суспензия становится ярко-желтого цвета). Еще теплую смесь центрифугировали, осадок суспендировали в 2 л 3% раствора НСІ и снова центрифугировали. Операцию повторяли 4-5 раз. Далее оксид графита разбавляли дистиллированной водой до 25 л и промывали декантацией до рН промывных вод >4.0 и до отсутствия в них ионов SO_4^{2-} и Cl^- .

Расстояние между слоями атомов углерода в оксиде графита (0.7—1.2 нм в зависимости от глубины окисления и длительности пребывания в воде) существенно превышает таковое в графите (0.335 нм). Это существенно ослабляет ван-дерваальсово притяжение между слоями и становится возможным получение водных суспензий, состоящих из листов, которые называют оксидом графена и которые можно себе представить, как листы графена, покрытые кислородсодержащими функциональными группами, такими как гидроксильные (ОН) и эпоксидные (СОС). На краях листов присутствует также небольшое количество карбонильных (СО) и карбоксильных (СООН) групп.

Расщепление оксида графита проводится по следующей методике [17]. 300 мг оксида графита смешивали с 400 мл воды, полученную смесь обрабатывали в течение 2—6 ч в ультразвуковой ванне и затем центрифугировали в течение 15—30 мин при 3000 g. Центрифугирование необходимо для того, чтобы осадить многослойные частицы.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии осадка, полученного при высушивании капли водной суспензии оксида графена на атомно гладкой подложке (из высоко ориентированного графита или слюды) показало присутствие частичек толщиной приблизительно 0.6 нм, что соответствует толщине однослойной частицы оксида графена [18]. Возможно получение дисперсий, состоящих на 80% из однослойных листов оксида графена [19].

2.2. Синтез гидрогелей и аэрогелей оксида графена (OГ)

Гидрогели ОГ получали концентрированием суспензии на роторном испарителе. Аэрогели ОГ получали лиофильной сушкой гидрогеля ОГ. Аэрогели ОГ — это легкий материал коричневато-серого цвета.

2.3. Синтез гидрогелей и аэрогелей восстановленного ОГ (ВОГ)

В работе [12] гидрогель ВОГ получали следующим образом. 26 мл суспензии ОГ в воде (7.8 мг/мл) диспергировали 1 ч в ультразвуковой ванне (Вапdelin sonorex, мощность 80 Вт, частота 35 КГц). К полученной суспензии добавляли восстановитель — смесь гипофосфористой кислоты и иола в весовой пропорции 1 : 10 : 100 (ОГ : H₃PO₂ : I₂) [20]. Реакцию проводили в стеклянном цилиндре с внутренним диаметром 35 мм. Концентрация ОГ в реакционной смеси 3.55 мг/мл. Затем реакционную смесь нагревали без перемешивания в термостате (80°C, 8 ч). В течение первых 20 мин восстановления в реакционной смеси образуются золь ВОГ, который затем в процессе самосборки (гелирования) формирует стабильный гидрогель цилиндрической формы. После остывания реакционная смесь состоит из гидрогеля цилиндрической формы и бесцветного водного раствора (рН 1). Раствор декантировали и гидрогель промывали многократно деионизированной водой (рН 7) и затем этот водный раствор с гидрогелем дополнительно очищали от реагентов диализом в течение 6 суток (диализная целлюлозная мембрана Aldrich, удерживаемый молекулярный вес > 12 кДа). Аэрогель ВОГ получали лиофильной сушкой гидрогеля (3 сут), предварительно замороженного при температуре жидкого азота (лабораторная лиофильная сушка Martin Christ Alpha 1-2LDplus). Meханически прочный образец графенового аэрогеля черного цвета был цилиндрической формы $(\sim 2.0 \times 3.9 \text{ см}, \text{ объем } 12.25 \text{ см}^3)$, вес 112 мг, плотность ~ 9.1 мг/см^3 и пористость P = 99.5% (P = $= (1 - \rho_a/\rho_g) \times 100\%$, где ρ_a — плотность аэрогеля, $\rho_g = 2 \, \text{г/см}^3$ — плотность ВОГ). Выход аэрогеля относительно загруженного ОГ ~55%.

Методики синтезов аэрогелей с использованием в качестве восстановителей L-аскорбиновой кислоты (АК) и метасульфита натрия (МСН) были аналогичны вышеприведенной методике и отличались условиями реакции восстановления: весовое соотношение реагентов ОГ : AK = 1:2, $80^{\circ}C$, 6 ч [21] и ОГ : MCH = 1:3, $90^{\circ}C$, 5 ч [22].

Гидротермальный синтез аэрогеля ВОГ. Водную суспензию ОГ (~8 мг/мл) заливали в тефлоновый стакан с крышкой (объем 23 см³) и помещали в металлический автоклав для гидротермального синтеза. Автоклав выдерживали в термостате при 180°С, 10 ч. После остывания автоклав вскрывали. Реакционная смесь состояла из черного гидрогеля цилиндрической формы и бесцветного водного раствора (рН 5). Раствор декантировали и гидрогель многократно промывали деионизированной водой (рН 7) и затем водный раствор с гидрогелем дополнительно очищали от реагентов диализом в течение 6 суток. Образовавшийся гид-

рогель замораживали жидким азотом и подвергали лиофильной сушке (2 суток).

2.4. Синтез композитных аэрогелей ВОГ-политетрафторэтилен

В качестве источника ПТФЭ выбрана водная суспензия Φ -4Д (ТУ 6-05-1246-81) производства Кирово-Чепецкой химической компании (Группа УРАЛХИМ). Эта суспензия содержит ПТФЭ (молекулярная масса 140000-500000 Да), поверхностно-активные вещества (смесь этоксилированных алкилфенолов) в качестве стабилизатора и воду в соотношении 6:1:3.

Для приготовления аэрогеля состава ПТФЭ: $BO\Gamma = 50:50$, который далее для краткости обозначается как АТ50. 30 мл водной суспензии ОГ с концентрацией 11 мг/мл помещали в стеклянный стакан и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Далее в суспензию ОГ по каплям вводили 0.81 мл суспензии ПТФЭ, не прекрашая ультразвуковой обработки. После полного введения суспензии, содержащей ПТФЭ, ультразвуковую обработку продолжали еще в течение 5 мин. Полученную смесь замораживали на специальной платформе из меди, охлаждаемой жидким азотом. Платформу охлаждали до температуры ниже -50°C, а контроль температуры осуществляли с помощью электронного термометра CENTER 307, снабженного термопарой ТR-К01. После охлаждения форму для литья цилиндрических гидрогелей диаметром 20 мм и высотой 15 мм устанавливали на платформу и заполняли ее суспензией ОГ/ПТФЭ. Замороженный гидрогель сушили в лиофилизаторе MartinChrist Alfa 1-2 DLPlus. Полученные аэрогели имели плотность 35 ± 2 мг/см³. Восстановление ОГ в аэрогеле проводили в парах гидразина, при этом цвет аэрогеля с серо-коричневого изменялся на черный. Для удаления поверхностно-активных веществ, присутствующих в суспензии ПТФЭ, полученный аэрогель отжигали в трубчатой кварцевой печи в токе аргона. Процесс отжига проводился в 2 этапа. Сначала образец нагревали до T = 120°C для удаления остатков гидразина и воды и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. На следующем этапе температуру повышали до 370°C и поддерживали в течение 30 мин. Благодаря такой обработке плотность аэрогеля уменьшилась до $29 \pm 2 \text{ мг/см}^3$.

Для получения аэрогелей состава $\Pi T\Phi \ni : BO\Gamma = 60:40$ (или AT60) соответствующим образом меняли объемы исходных суспензий $\Pi T\Phi \ni u$ OГ.

2.5. Формование тела аэрогелей для исследований

Очевидно, что для исследования краевых углов методом сидящей капли желательно иметь плоские участки поверхности, размеры которых существенно превышают характерный размер капли

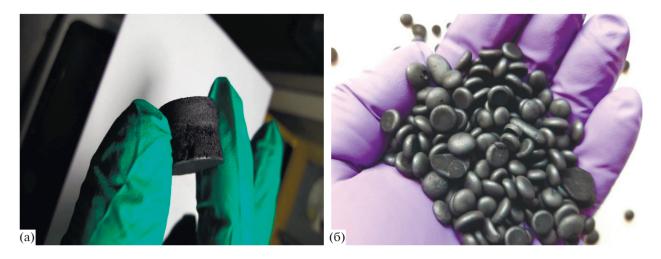


Рис. 1. Фотографии аэрогелей в виде цилиндра (а) и в виде гранул (б).

воды. Вместе с тем, получение аэрогелей больших объемов не гарантирует присутствие на их поверхности таких участков. Создание плоских участков на поверхности обычными механическими способами (распил, разрез, шлифовка) при комнатной температуре практически всегда приводит к нарушению структуры аэрогелей на основе оксида графена. Проведение таких операций при низкой температуре пока еще в процессе освоения. Поэтому для таких исследований приходится просматривать большое число образцов. Как правило, подходящие участки удается обнаружить на торцевой поверхности аэрогелей цилиндрической формы, которые были получены при замораживании гидрогелей в вертикально установленной форме для литья (рис. 1а).

Аэрогели ВОГ больших размеров достаточно хрупкие. Более удобными для работы (напри-

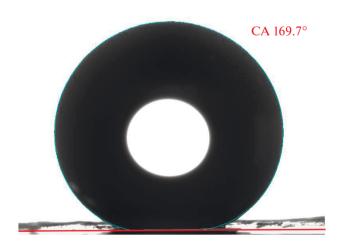


Рис. 2. Фотография капли воды на поверхности аэрогеля ВОГ-ПТФЭ. Показано также описание формы капли по методу Юнга-Лапласа.

мер, в качестве сорбентов) оказались аэрогели в виде небольших гранул диаметром 6—10 мм (рис. 1б). Понятно, что для образцов такой формы прямое измерение углов смачивания методом сидящей капли невозможно. Поэтому мы полагали, что в первом приближении свойства поверхности аэрогелей в виде маленькой гранулы и большого цилиндра одинаковы, если образцы были приготовлены из идентичных растворов при одинаковых прочих условиях.

Отметим здесь, что исследования аэрогелей ВОГ в виде гранул и цилиндров методом МЭКП показали близкие результаты.

2.6. Измерение угла смачивания

Для измерения угла смачивания (УС или θ) плоской поверхности водой проводился анализ контура сидящей капли на приборе ОСА 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Фильдерштадт, Германия) при комнатной температуре. Результаты обрабатывались по методу Юнга-Лапласа с учетом физических свойств сидящей капли и криволинейной поверхности границы раздела жидкости в программном обеспечении модуля SCA 20 DataPhysics Instruments [https://www.dataphysicsinstruments.com/]. На рис. 2 приведена фотография капли воды на аэрогеле ВОГ.

2.7. Измерение удельной поверхности и распределение пор методом МЭКП

Для изучения пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств аэрогелей использован метод стандартной контактной порометрии [4—6]. Образец и стандарты высушивали в условиях вакуума при 170°С и взвешивали по отдельности. Затем образец помещали между двумя эталонами, вакуумировали, пропитывали водой или

октаном и частично сушили в условиях вакуума. Комплект периодически разбирался, его составляющие взвешивались. Состояние капиллярного равновесия контролировали для каждой точки кривой распределения пор по размерам. Измерения продолжались до тех пор, пока масса образца не становилась постоянной. Для образца определяли равновесную кривую относительной влажности. Кривая представляла собой зависимость количества рабочей жидкости (октана или воды) в исследуемом образце от ее количества в эталонах. Значения удельной поверхности, полученные с помощью этого метода, далее будут обозначаться S. С помощью уравнения (1) можно рассчитать распределение поверхности пор S по радиусам r:

$$S = 2 \int_{0}^{r} \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right) \mathrm{d}r,\tag{1}$$

где V – объем пор.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Угол смачивания

Как уже писалось выше, измерить угол смачивания для аэрогелей в виде гранул с помощью стандартного метода (метод сидящей капли) не представлялось возможным, поскольку невозможно было добиться плоской поверхности гранул неразрушающим путем. При получении плоской поверхности прессованием гранул аэрогелей ВОГ-ПТФЭ разных составов значение θ не превышало 120°. Тем не менее, мы должны здесь отметить, что гидрофобные свойства аэрогелей ВОГ-ПТФЭ в гранулированном виде достаточно стабильны. Так, гранулы аэрогелей ВОГ-ПТФЭ уже больше года плавают в стакане с водой.

Для корректного измерения УС образцы аэрогеля были получены в виде цилиндров диаметром \sim 2 см, одна из базовых поверхностей которых была сформирована плоской под действием силы тяжести. На таких поверхностях было трудно остановить движение капли воды. Характерные значения θ для таких поверхностей были получены в диапазоне $166^{\circ}-170^{\circ}$ (один из примеров можно видеть на рис. 2). К сожалению, по этому параметру различить образцы AT50 и AT60 не удалось.

Что касается аэрогелей ВОГ (без добавки ПТФЭ), то по ним имеется обширная литература. Остановимся здесь только на двух публикациях. Так, в работе [23] было показано, что значение θ для аэрогеля ВОГ может достигать 103° . В нашей работе [12] на прессованном аэрогеле ВОГ мы получили значение $\theta=73^\circ$. В принципе, как сообщалось в работе [24], пористая структура аэрогелей ВОГ допускает регулирование смачиваемости в широких пределах. Так, например, аэрогели ВОГ,

приготовленные с использованием L-цистеина в качестве сшивающего агента и восстановителя, являются гидрофобными со значениями θ в пределах от 98.8° до 153.0°. Напротив, аэрогели ВОГ, полученные из L-лизина, являются гидрофильными со значениями углов смачивания от 84.0° до 34.7°.

3.2. Результаты, полученные методом МЭКП

3.2.1. Аэрогели ВОГ

На рис. 3 приведены интегральные кривые распределения объема пор V для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам $\log r^*$, измеренные с использованием октана (I) и воды (2): $a-0 \le \lg r^* \le 5$; $6-0 \le \lg r^* \le 0.475$, а на рис. 4 приведены дифференциальные кривые распределения объема пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам $\lg r^*$, измеренные с использованием октана (I) и воды (2).

Поскольку контактный угол октана с большинством материалов, включая ВОГ, практически равен нулю, кривые (1), измеренные по октану, описывают распределение всех пор по радиусам, тогда как кривые, измеренные по воде (2), описывают распределение только гидрофильных пор по радиусам. В случае октана, который почти идеально смачивает все материалы, в первом приближении можно считать $\theta \sim 0$ и $r^* \sim r$, тогда как в случае воды $\theta > 0$ и $r^* > r$. Следует также отметить, что массовая пористость аэрогеля, измеренная по октану, исключительно высока (28.1 см 3 /г). Относительная объемная пористость более наглядно демонстрирует этот факт и равна 98.2% об., что составляет почти 100%. Данные при измерении методом МЭКП получены при низком давлении сжатия (0.55 кГс/см^2) .

На рис. 3 и 4 порометрические кривые, измеренные с октаном и с водой, пересекаются. Это объясняется набуханием в воде материала образца в области мезопор, вероятно, за счет гидратации поверхностных групп. В результате удельная поверхность по воде $S_{\rm w}$ (1570 м2/г) значительно выше, чем по октану в сухом состоянии $S_{\rm o}$ (750 м2/г). Это видно на рис. 5, на котором приведены интегральные (а) и дифференциальные (в) кривые распределения поверхности пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам $\lg r^*$, измеренные с использованием октана (I) и воды (I2)

Поскольку материал аэрогеля практически идеально смачивается водой с $\theta=0$, то пересечение порометрических кривых для воды и октана в области мелких пор, а также факт, что $S_{\rm w}\gg S_{\rm o}$ свидетельствует о том, что образец в воде набухает и становится еще лучше смачиваемым, чем в октане, т.е. он становится супергидрофильным.

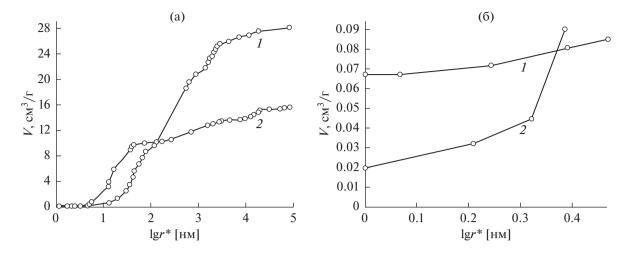


Рис. 3. Интегральные кривые распределения объема пор Vдля аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам $\lg r^*$, измеренные с использованием октана (I) и воды (Z): $a-0 \le \log r^* \le 5$; $\delta-0 \le \lg r^* \le 0.475$.

3.2.2. Аэрогели ВОГ-ПТФЭ [25, 26]

Аэрогели состава ПТФЭ : ВОГ = 50 : 50 (или АТ50) и ПТФЭ : ВОГ = 60 : 40 (или АТ60) были получены в виде гранул. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для аэрогелей АТ60 (а) и АТ50 (б), измеренные с октаном (I) и водой (I) представлены на рис. I0, а дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для аэрогелей АТ60 (а) и АТ50 (б), измеренные с октаном (I1) и водой (I2) и соответствующие интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам для этих образцов представлены на рис. I7.

Из рис. 6а и 66 видно, что оба образца имеют поры с радиусами в очень широком диапазоне от 3 до 10^5 нм. Видно также, что интегральные и

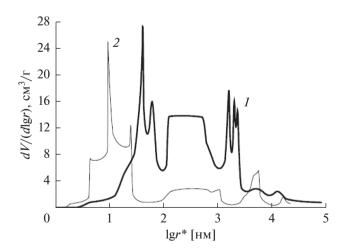


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объема пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам $\lg r^*$, измеренные с использованием октана (*I*) и воды (*2*).

дифференциальные порометрические кривые пересекаются в области мезопор, в результате чего в интервалах $\lg r^*$ от 0.5 до 1.7 для AT60 и от 0.5 до 1.5 для AT50 пористость по воде оказывается больше пористости по октану. Это приводит к тому, что согласно рис. 7в и 7г площадь удельной поверхности по воде становится существенно больше, чем по октану, причем этот эффект больше для AT60, чем для AT50. Для образца AT60 полная площадь удельной поверхности по воде равна 820 м²/г, а по октану 456 м²/г. Для образца AT50 полная площадь удельной поверхности по воде равна 1050 м²/г, а по октану 750 м²/г.

Поскольку октан почти идеально смачивает все материалы, то указанные факты означают, что имеет место супергидрофильность, когда смачиваемость водой мелких пор больше, чем октаном. Т.е., у частиц аэрогелей наружная поверхность высокогидрофобная (см. рис. 6), а внутренняя — супергидрофильная вследствие набухания гидратированных групп —СО и —СОН. Наличие этих групп установлено методами ИК-спектроскопии.

3.3. Зависимость гидрофильной площади удельной поверхности от доли ПТФЭ в аэрогеле

Для установления степени супергидрофильного набухания аэрогелей следует обратиться к зависимости гидрофильной площади удельной поверхности (по воде) $S_{\rm w}$ от процентной доли $\Pi T \Phi \ni$ в аэрогеле (табл. 1).

Из этой таблицы видно, что максимальная величина $S_{\rm w}$ имеет место для аэрогеля из чистого ВОГ, т.е. при содержании ПТФЭ = 0%, и что с увеличением доли ПТФЭ в композите "ПТФЭ — ВОГ" величина $S_{\rm w}$ уменьшается. Итак, степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле, что логично.

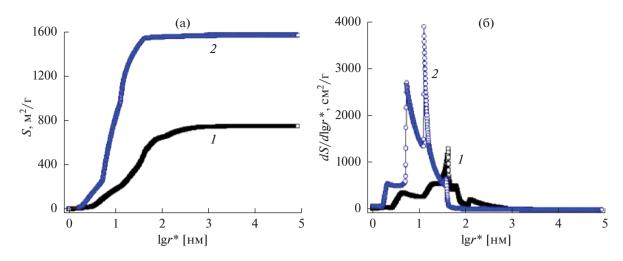


Рис. 5. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения поверхности пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам $\log r^*$, измеренные с использованием октана (*I*) и воды (*2*).

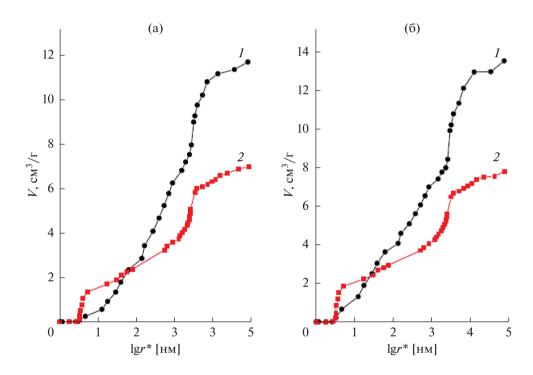


Рис. 6. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для аэрогелей АТ60 (а) и АТ50 (б).

3.4. Причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля

Рассмотрим возможные причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля. Согласно [27], максимальный наблюдаемый угол смачивания воды на гладких поверхностях составляет в $120^{\circ}-125^{\circ}$ в основном на поверхностях с $-CF_3$ и $-CF_2$ -группами. Такие поверхностные группы были обнаружены в исследуемых аэрогелях методами ИК спектроскопии. Для шероховатых поверхностей возмож-

ны и более высокие значения угла вплоть до 180° [28]. Смачивание шероховатых поверхностей определяется, главным образом, не химией, а топографией поверхности. Согласно уравнению Венцеля [28]

Таблица 1. Площадь удельной поверхности по воде (S_w) для изученных образцов

% ПТФЭ	0	50	60
$S_{\rm w}$, ${\rm m}^2/\Gamma$	1570	1050	820

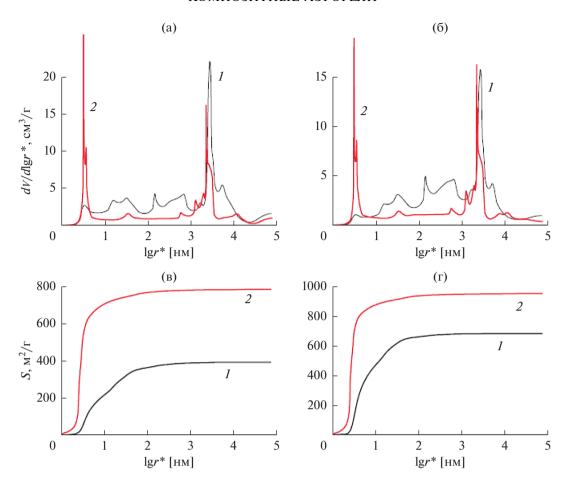


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (a, 6) и интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам (b, r) для аэрогелей T60 (a, b) и T50 (b, r), измеренные с октаном (b) и водой (b).

$$\cos \theta_r = g \cos \theta_s, \tag{2}$$

где γ — фактор шероховатости (отношение площади шероховатой поверхности к площади соответствующей гладкой поверхности), θ_r — угол смачивания шероховатой поверхности, θ_s — угол смачивания соответствующей гладкой поверхности.

Из этого уравнения следует, что в случае гидрофильной поверхности шероховатость улучшает смачивание, а в случае гидрофобной поверхности шероховатость, наоборот, ухудшает смачивание. Шероховатость характеризуется наличием на поверхности образца выступов и впадин относительно крупных размеров в десятки мкм. Как видно из рис. 7а и 76, поры таких больших размеров имеются в аэрогелях. Они, вероятно, и обеспечивают достаточно большую величину фактора шероховатости их наружной поверхности.

Таким образом, данные аэрогели обладают высокой гидрофобностью наружной поверхности и супергидрофильностью внутренней поверхности, что является уникальным явлением.

3.5. О свойствах ПТФЭ—ВОГ аэрогеля как сорбента [11]

Интересно было проверить сорбционные свойства аэрогеля ПТФЭ—ВОГ. Полученные нами данные суммированы в табл. 2. Видно, что исследованные растворители можно условно разделить на 3 группы по параметру $Q_{\rm v}\{Q_{\rm v}=V_{\rm a}/V_{\rm 0},$ где $V_{\rm 0}-$ объем исходного аэрогеля, $V_{\rm a}-$ объем растворителя, поглощенного аэрогелем. К первой группе относятся изопропанол, ацетон и гексан, которые практически полностью заполняют свободный объем аэрогеля. Вторая группа (петролейный эфир и тетрогидрофуран) может заполнять 80% объема аэрогеля. К третьей группе относятся растворители, которые занимают менее 60% объема аэрогеля.

Обычно в литературе для описания сорбционных свойств аэрогелей используют понятие "absorption capacity" или параметр $Q_{\rm w}\{Q_{\rm w}=(W_{\rm m}-W_{\rm d})/W_{\rm d}$, где $W_{\rm d}$ — вес сухого аэрогеля, $W_{\rm m}$ — максимальный вес аэрогеля с абсорбатом} [29]. По этому параметру полученный нами аэрогель проигрывает многим аэрогелям, описанным в литературе [29—33], поскольку используемый нами

Таблица 2. Сорбционные свойства аэрогеля

	Измеряемые и справочные параметры						
Сорбат	масса аэрогеля, г	объем аэрогеля, см ³	масса впитанного растворителя, г	прирост массы $Q_{\rm w}, \%$	растворителя,	объем впитанного растворителя, мл	доля объема, занятого растворителем $Q_{\rm v}$
Изопропанол	0.0201	0.63	0.4746	2361	0.785	0.604	0.959
Ацетон	0.0251	0.79	0.5812	2315	0.79	0.748	0.947
Гексан	0.1470	4.62	2.7889	1897	0.65	4.275	0.925
Тетрагидрофуран	0.0143	0.45	0.3322	2323	0.89	0.373	0.829
Петролейный эфир	0.0371	1.17	0.5993	1615	0.65	0.922	0.788
Толуол	0.0215	0.68	0.3336	1552	0.867	0.385	0.566
1,2-Дихлорбензол	0.0210	0.66	0.0533	254	1.305	0.041	0.062

политетрафторэтилен имеет большую молекулярную массу (смотри выше) и сохраняет надмолекулярную структуру. Однако, если обратиться к такому параметру, как доля объема аэрогеля, занятого растворителем, то здесь наш аэрогель не уступает аэрогелям – рекордсменам, а иногда и превосходит их. Так, например, в работе [29] был получен сверхлегкий аэрогель из восстановленного оксида графена (его плотность была равна 5.0 мг см^{-3}). Емкость этого аэрогеля по гексану была 100-107 г г $^{-1}$. Отсюда легко посчитать, что в кубическом сантиметре аэрогеля, полученного в [29], содержится 500-535 мг гексана. Следовательно, доля объема этого аэрогеля, которая заполнена растворителем, составляет 0.769-0.823, что меньше этого параметра для нашего аэрогеля (0.925). Мы полагаем, что введенный нами параметр $Q_{\rm v}$ по своей информативности не уступает параметру Q_{w} .

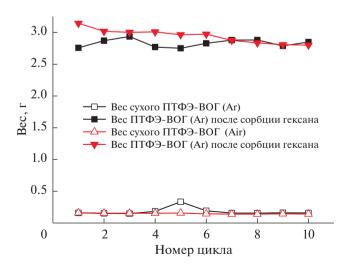


Рис. 8. Сорбционная циклируемость аэрогеля $\Pi T \Phi \ni BO\Gamma$ (50 : 50) по гексану.

Устойчивость аэрогеля к циклам сорбции-десорбции была проверена на двух образцах аэрогеля, которые отличались условиями термической обработки после восстановления парами гидразина. Аэрогель ПТФЭ-ВОГ(Аг) подвергался термической обработке в трубчатой кварцевой печи в токе аргона при 370°C в течение 1 ч, образец аэрогеля ПТФЭ-ВОГ(воздух) отжигали на воздухе при тех же условиях. Из представленного на рис. 8 графика видно, что сорбционная емкость образца ПТФЭ-ВОГ(воздух) превосходит таковую для образца $\Pi T \Phi \ni -BO\Gamma(Ar)$ вплоть до 7-го цикла. Однако, после 7-го цикла их сорбционная емкость становится практически одинаковой. В целом мы должны отметить высокую устойчивость полученных нами аэрогелей к циклическому нагружению растворителями.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) при различных их соотношениях. В настоящей работе впервые подробно описаны все этапы синтеза аэрогелей с разным содержанием ПТФЭ. Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность композитных аэрогелей является высокогидрофобной с углами смачивания водой 166°-170°. Пористая структура этих аэрогелей была исследована методом эталонной контактной порометрии. Порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор. что привело к заключению о том, что удельная поверхность аэрогеля в воде намного выше, чем в октане. Это явление, квалифицированное как супергидрофильность, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп –СО и –СОН, идентифицированных методом ИК спектроскопии. Таким образом, гранулы аэрогеля супергидрофобны снаружи и супергидрофильны внутри в области мелких пор, что является уникальным явлением. Было установлено, что степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле. Рассмотрены причины супергидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications// Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. P. 583.
- Baskakov S.A., Manzhos R.A., Lobach A.S., Baskakova Y.V., Kulikov A.V., Martynenko V.M., Milovich F.O., Kumar Y., Michtchenko A., Kabachkov E.N., Krivenko A.G., Shulga Y.M. Properties of a granulated nitrogen-doped graphene oxide aerogel // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 498. P. 236.
- 3. Basharov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Shulga Y.M., Gutsev G.L. Peculiarities and consequences of combustion of isopropanol sorbat from PTFE-rGO Aerogel // Langmuir. 2021. V. 37. P. 10233.
- Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.
 The standard contact porosimetry // Colloid and Surfaces A. 2001. V. 187–188. P. 349.
- 5. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer, 2014.
- Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S. The method of standard porosimetry 2. Investigation of the formation of porous structures // J. Power Sources. 1994. V. 48. P. 339.
- 7. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 107.
- 8. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Blinova L.N., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Shulga Y.M. Effect of low-temperature heating on the properties of graphene oxide aerogel // High Energy Chem. 2018. V. 52. P. 355.
- 9. Lobach A.S., Kazakov V.A., Spitsyna N.G., Baskakov S.A., Dremova N.N., Shulga Y.M. Comparative study of graphene aerogels synthesized using sol-gel method by reducing graphene oxide suspension // High Energy Chem. 2017. V. 51. P. 269.
- 10. Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Баскаков С.А., Баскакова Ю.В. О допировании аэрогеля оксида графена азотом в ходе восстановления парами гидразина или низкотемпературного отжига на воздухе // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. С. 108.
- 11. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Michtchenko A., Shulga Y.M. Novel superhydrophobic aerogel on the base of polytetrafluoroethylene // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 35. P. 32517.
- 12. Volfkovich Yu.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G., Baskakov S.A., Sosenkin V.E., Rychagov A.Yu., Kabachkov E.N., Sakars A., Michtchenko A., Shulga Y.M. Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel // J. Porous Mater. 2019. V. 26. P. 1111.

- Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Lobach A.S., Zakutina E.A., Shulga Y.M. Superhydrophobic aerogel of polytetrafluoroethylene/graphene oxide composite // High Energy Chem. 2019. V. 53. P. 407.
- 14. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Vasilets V.N., Michtchenko A., Shulga Y.M. Influence of treatment with hydrazine and subsequent annealing on the consist and thermo-physical properties of a composite aerogel polytetrafluoroethylene—graphene oxide // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. P. 464.
- 15. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Shulga Y.M., Gutsev G.L. // Peculiarities and consequences of combustion of isopropanol sorbat from PTFE-rGO aerogel // Langmuir. 2021. V. 37. P. 10233.
- William S., Hummers J.R., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
- 17. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L. // Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors// J. Power Sources. 2014. V. 245. P. 33.
- Shulga Y.M., Baskakov S.A., Muradyan V.E., Voilov D.N., Smirnov V.A., Michtchenko A., Cabañas-Moreno J.G., Belay K.G., Weatherford C.A., Gutsev G.L. Colorful polymer compositions with dyed graphene oxide nanosheet // ISRN Optics. 2012. P. ID647849.
- 19. Dispersion in Water: Single Layer Graphene Oxide. https://www.graphene-supermarket.com/collections/graphene-oxide-go/products/dispersion-in-water-single-layer-graphene-oxide-60-ml (accessed on April 30, 2022).
- Pham H.D., Pham V.H., Cuong T.V, Nguyen-Phan T.-D., Chung J.S., Shin E.W., Kim S. Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 9672.
- Zhang X., Sui Z., Xu B., Yue S., Luo Y., Zhan W., Liu B. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6494.
- 22. *Chen W., Yan L.* In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 3132.
- 23. *Hong J.-Y., Sohn E.-H., Park S., Park H.S.* Highly-efficient and recyclable oil absorbing performance of functionalized graphene aerogel // Chem. Eng. J. 2015. V. 269. P. 229.
- Liu W., Wang Y., Li Z. Tuning of surface wettability of RGO-based aerogels for various adsorbates in water using different amino acids // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10311.
- 25. Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Mayorova N.A., Rychagov A.Y., Baskakov S.A., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Dremova N.N., Baskakova Y.V., Shulga Y.M. PTFE/rGO aerogels with both superhydrophobic and superhydrophilic properties for electroreduction of molecular oxygen // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 7573.
- 26. Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Майорова Н.А., Рычагов А.Ю., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И., Дремова Н.Н., Баскакова Ю.В., Шульга Ю.М. Аэрогели на основе графена с супергидрофобными и супергидрофильнфми свойствами и их
 применение для электровосстановления молеку-

- лярного кислорода // Коллоидный журнал. 2021. T. 83. C. 258.
- 27. Zisman W.A. Contact Angle, Wettability, and Adhesion. Adv. Chem. Ser. 43. Washington, D.C.: 1964. P. 1.
- 28. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
- Xu L., Xiao G., Chen C., Li R., Mai Y., Sun G., Yan D. Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 7498.
- 30. Bi H.C., Xie X., Yin K.B., Zhou Y.L., Wan S., He L. B., Xu F., Banhart F., Sun L.T., Ruoff R.S. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 4421.
- 31. Wang J.L., Shi Z.X., Fan J.C., Ge Y., Yin J., Hu G.X. Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 22459.
- 32. Wu T., Chen M.G., Zhang L., Xu X.Y., Liu Y., Yan J., Wang W., Gao J.P. Three-dimensional graphene-based aerogels prepared by a self-assembly process and its excellent catalytic and absorbing performance // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 7612.
- 33. *Huang X.D., Sun B., Su D.W., Zhao D.Y., Wang G.X.*Soft-template synthesis of 3D porous graphene foams with tunable architectures for lithium—O₂ batteries and oil adsorption applications // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 7973.

УЛК 544.70.023.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiO, и Cu,O/TiO,

© 2022 г. М. Х. Гаджиев^{1, *}, А. Э. Муслимов²

¹Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия
²Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский пр., д. 59, Москва, 119333 Россия *e-mail: makhach@mail.ru
Поступила в редакцию 31.03.2022 г.
После доработки 15.05.2022 г.
Принята к публикации 18.05.2022 г.

В работе изучены процессы формирования, структурно-фазовый, элементный состав и гидрофильные свойства азотсодержащих покрытий $\mathrm{TiO}_{\mathsf{x}}$, $\mathrm{Cu}_{\mathsf{x}}\mathrm{O}/\mathrm{TiO}_{\mathsf{x}}$, формируемых обработкой пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода. Показано, что скорость эрозии медного анода и режим обработки напрямую влияют на процессы синтеза и структурно-фазовый состав покрытия, его элементный состав и гидрофильные свойства. Полученные результаты демонстрируют возможности плазменной технологии формирования композитных покрытий с заданными свойствами путем варьирования материалом и скоростью эрозии анода.

Ключевые слова: плазмотрон, азотная плазма, гидрофильность, гидрофобность, рутил, оксид титана,

оксид меди, композит

DOI: 10.31857/S002329122204005X

ВВЕДЕНИЕ

Успехи стремительной индустриализации неминуемо привели к таким проблемам современности, как загрязнение окружающей среды и сокращение ресурсов углеводородной энергетики. Следствием повсеместного использования углеводородного топлива является повышение концентрации токсичных соединений в атмосфере. В этой связи, важность разработки эффективных фотокатализаторов, как и фотокаталитических систем в целом, трудно переоценить. Основными преимуществами применения фотокатализаторов являются низкие энергозатраты и высокая чувствительность даже к малым дозам загрязнителей. Несмотря на широкий спектр исследуемых сегодня материалов, коммерчески доступными и эффективными остаются фотокатализаторы на основе диоксидов титана. В частности, наиболее распространенным фотокатализатором является порошок марки Degussa ("Evonik") Р25, представляющий собой смесь анатаза и рутила, в соотношении 3 : 1 [1].

В общем случае, в основе процесса фотокатализа лежит фотогенерация электрон-дырочных пар носителей, которые в отдельности проявляют исключительную фотоактивность. В силу этого,

эффективность фотокатализатора напрямую связана с снижением скорости обратной рекомбинации носителей и их переносом в реакционную зону. Кроме того, все используемые фотокатализаторы наиболее эффективны в ультрафиолетовом диапазоне и задача повышения фоточувствительности в видимой области сегодня является наиболее актуальной. Для фотокатализаторов на основе диоксидов титана важную роль в переносе носителей заряда играют межзеренные границы и структурно-фазовый состав. В целом [2], аморфная фаза диоксида титана обладает низкой фотокаталитической активностью, однако имеются результаты [3], позволяющие считать аморфизацию частиц рутила перспективным способом повышения эффективности фотокатализатора. В целях снижения скорости обратной рекомбинации носителей и повышения чувствительности в видимой области предлагается использование гетеpocтpyктур TiO₂/Fe₂O₃ [4], Au/TiO₂ [5], CuO/TiO₂ [6], Си₂О/ТіО₂ [7] и т.д. Наиболее интересными являются гетероструктуры на основе семейства соединений $Cu_xO[8, 9]$, поскольку в зависимости от состава и стехиометрии имеется возможность варьировать энергетическими параметрами зонной структуры.

Здесь важно отметить, что для материала фотокатализатора желательно иметь непрямую запрещенную зону. Из-за невозможности прямых переходов между зоной проводимости и валентной зоной увеличивается время жизни фотогенерированных электронов и дырок [10]. Среди оксидов меди Си₂О является прямозонным, а Си₄О₃, CuO — непрямозонные полупроводники [8], и эти их характеристики могут иметь сильное влияние на фотокаталитические свойства гетероструктур на основе семейства соединений Си.О. Еще одним немаловажным фактором является состояние поверхности фотокатализатора: гидрофильное или гидрофобное. В случае применения гетероструктурного типа фотокатализатора, котором разделение заряда происходит внутри структуры, важна площадь контакта с реакционной средой. Обычно поллютанты используются в растворенном виде и важна высокая гидрофильность поверхности фотокатализатора. Однако разделять (снимать) заряд с поверхности можно с использованием кислородной прослойки. Достаточное количество кислорода в реакционной зоне может [11] эффективно захватывать электроны и образовывать радикалы, минимизируя таким образом рекомбинацию электрон-дырок. В этой связи, важным направлением исследований является влияние гидрофобности на фотокаталитические свойства материалов.

Здесь следует иметь в виду процессы фотоиндуцированного изменения свойств поверхности тонких пленок, наиболее полно представленные в обзоре [12]. Касаемо конкретно системы Cu_2O/TiO_2 , интересный результат был получен в недавнем исследовании [13]. Продемонстрировано, что формирование планарной гетероструктуры Cu_2O/TiO_2 способствует фотоиндуцированному ухудшениию гидрофильности поверхности фотокатализатора TiO2. Такое поведение объяснено переносом электронов с Си₂О и увеличением их концентрации на поверхности ТіО2, что, в свою очередь, способствует разрушению структуры адсорбированной воды. Вероятно, эффект можно усилить путем увеличения площади интерфейса гетероструктуры Cu₂O/TiO₂, что обычно реализуется в композитных гетероструктурах. Эффективным способом формирования композитных структур Си₂О/ТіО₂ является обработка покрытия титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода [14]. Учитывая высокую реакционную способность кислорода, технологически удобно проводить процесс в открытой атмосфере. Использование азотной плазмы обусловлено необходимостью азотного легирования фотокатализатора ТіО2 для повышения его фоточувствительности в видимой области. Известно [15], легирование азотом ТіО2 приводит к формированию энергетического состояния в запрещенной зоне и сдвигу оптического поглощения в видимую часть спектра.

В представленной работе исследуются процессы формирования, структурно-фазовый, элементный состав и гидрофильные свойства покрытий ${\rm TiO}_x$ и ${\rm Cu}_x{\rm O}/{\rm TiO}_x$, формируемых обработкой пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленка титана наносилась на подложку сапфира методом магнетронного напыления. На следующем этапе образцы обрабатывались потоком низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмы азота в открытой атмосфере с применением медного анода. Элементный состав плазмы определялся методом спектрального анализа. Применялся трехканальный оптоволоконный спектрометр AvaSpec 2048 (спектральный диапазон 220-850 нм) со спектральным разрешением 0.2-0.5 нм. Для данной конструкции плазмотрона была исследована [14] скорость эрозии электродов при штатном режиме работы (150 A, 1-3 г/с), которая составляла порядка 10^{-9} – 10^{-10} г/Кл и могла быть увеличена до 10^{-7} – 10^{-8} г/Кл при токах дуги 500 А. Было получено два типа образцов: тип I – при штатном режиме работы плазмотрона (скорость эрозии анода 10^{-9} – 10^{-10} г/Кл); тип II – в условиях увеличенной скорости эрозии и испарения материала анода (скорость эрозии анода 10^{-7} – 10^{-8} г/Кл). В качестве источника азотной плазмы использовался плазмотрон постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода, генерирующий на выходе слабо расходящуюся плазменную струю азота диаметром D = 8-10 мм [14]. Определение параметров потока высокоэнтальпийной плазмы проводилось спектральными методами с использованием трехканального оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048 со спектральным разрешением 0.2–0.5 нм, который выполнял мониторинг излучения (с периодичностью 3–4 спектр/с) вдоль оси потока плазмы в спектральном диапа-240-1000 HM. Наличие в спектрах плазмы азота (рис. 1) большого числа линий атомарного азота NI позволяло использовать метод "больцмановской экспоненты" [15, 16] для определения Т.

Образцы обрабатывались в двух областях плазмы: $\mathbf{L} - \mathbf{c}$ 0 среднемассовой температурой плазмы $4-5~\mathrm{KK};~\mathbf{H} - \mathbf{c}$ 0 среднемассовой температурой плазмы $8-10~\mathrm{KK}.$ Следует учитывать неоднородность распределения атомов и ионов, термически распыляемых с анода в плазму. В пределах размеров обрабатываемого образца плен-

ки титана 0.6×0.6 см² состав плазмы принимали однородным.

Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL (Япония) оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ) и атомно-силовом микроскопе Solver-Pro-M (Pocсия). Среднеквадратичная шероховатость определялась с использованием программного обеспечения "Nova", входящего в комплект прибора Solver-Pro-M. Картины рентгеновской дифракции (РД) снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Использовалось излучение от медного анода (Cu $K_{\alpha 2}$ = 1.54 Å). Для определения химического состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовался РФЭ-спектрометр SPECS (Specs, Германия), оснащенный Al и Mg анодами. Спектры записывались в диапазоне энергий связи от 0 до 1200 эВ. При необходимости, проводилось травление образцов ионами аргона Ar⁺ с энергией 4 кэВ. Анализ гидрофобности поверхности (измерение контактного угла θ) образцов проводился по методике сидящей капли. Измерения проводились при относительной влажности 40-45%. Оптическая визуализация осуществлялась с помощью цифровой фотокамеры. Наносилась капля воды объемом 5 мм³. Измерения проводились через 30 с после нанесения, для достижения стабильного состояния капли. Ось объектива камеры размещалась на уровне границы раздела капля воды-поверхность образца. Контактный угол определялся по методике, описанной в [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы типа І

На рис. 2. представлены картины РД и результаты ЭРМ образцов типа І, обработанных в режимах L и H. Согласно данным ЭРМ, состав покрытия содержал титан и кислород, что говорит о формировании покрытия оксида титана ТіО, на подложках сапфира в результате плазменной обработки. Полученные данные подтверждают высокую активность кислорода окружающей атмосферы, быстро разогревающегося и диффундирующего в область горения плазмы. В составе покрытия кроме оксидов титана обнаружено также незначительное содержание примеси азота. Содержание меди в пределах погрешности измерения. Образцы значительно отличались по величине шероховатости R_a : шероховатость образца типа L была в 2 раза выше шероховатости образца типа Н, 136.4 и 71.4 нм соответственно. По данным РД (рис. 2а), покрытие, полученное обработкой в режиме L, представляет собой рентге-

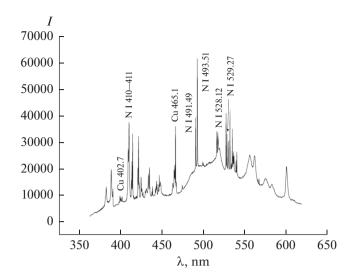


Рис. 1. Характерные спектры излучения плазмы азота.

ноаморфный осадок. Напротив, при обработке в режиме Н (рис. 2б) формируется осадок поликристаллической монофазы рутила. Поскольку кислород и алюминий содержатся в подложке сапфира, анализ зависимости состава покрытия от режима обработки проводился по данным содержания азота и титана. Сравнение содержания элементов по данным ЭРМ (рис. 2в, 2г) в образцах, обработанных в режиме L и H, продемонстрировало двукратное увеличение примеси азота при увеличении среднемассовой температуры плазмы. В соответствии с кинетической моделью, предложенной в [18], атомарная и ионизованная (атомы) составляющая азотной плазмы увеличивается на несколько порядков при переходе от режима L к Н.

Для объяснения структурных особенностей получаемых покрытий следует учитывать, что фронт окисления в условиях воздействия плазмы с среднемассовой температурой более 4 кК распространяется вглубь покрытия с большой скоростью и все процессы протекают в резко неравновесных условиях. Важным фактором является диффузионная активность атомизированных газообразных элементов, таких как кислород и азот. Молекулярные азот и кислород, из-за низкой диффузионной подвижности, на формирование кристаллического осадка влияют в меньшей степени. В случае обработки в режиме Н значительна доля атомарного азота и кислорода. Вместе с фактором более высокой температуры их можно считать причиной инициирования кристаллизационных процессов.

Образец аморфизированного покрытия оксида титана на сапфире демонстрировал (рис. 3а) гид-

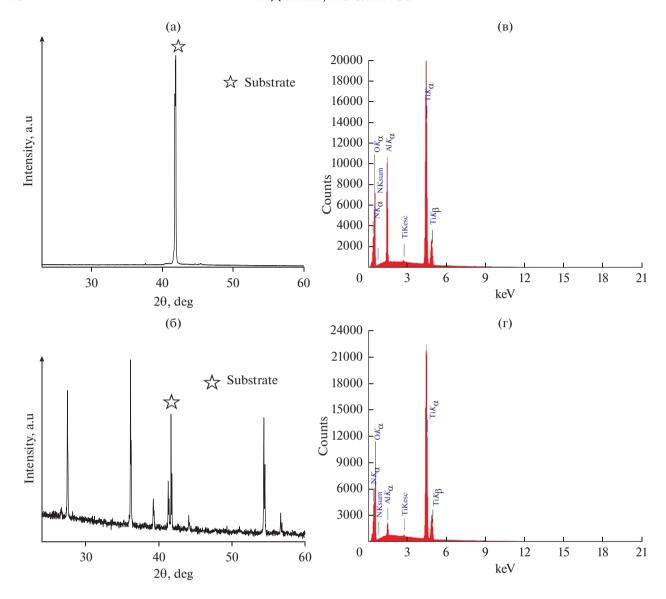


Рис. 2. Картины РД (а,б) и соответствующие им данные $\mathfrak{P}M(\mathfrak{g},\mathfrak{r})$ покрытия TiO_{χ} на сапфире синтезированных обработкой в плазме типа \mathbf{L} (а, в) и \mathbf{H} (б, \mathfrak{r}). Номер карточки рутила 98-002-4277.

рофильные свойства (угол смачивания $\theta = 79^\circ$), в то время как обработка в режиме **H** (рис. 36) приводила к гидрофобизации ($\theta = 132^\circ$) поверхности образца. Учитывая сложность микрорельефа поверхности образцов, провести корреляцию между изменением топографии, снижением шероховатости поверхности и одновременным повышением гидрофобности затруднительно. Ранее в исследовании [19] была продемонстрирована структурная зависимость смачиваемости покрытий диоксидов титана: гидрофобностью обладали монофазные покрытия анатаза и рутила, в то время как смешанные фазы проявляли гидрофильные свойства. Это было объяснено формированием на монофазной кристаллической поверхности диоксида титана

упорядоченного молекулярного монослоя карбоновых кислот [20]. Такой слой обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами.

Образцы типа II

Образец типа II покрытия оксида титана на сапфире после обработки в режиме L демонстрировал (рис. 4а) свойства смачиваемости, близкие к промежуточной фазе ($\theta = 108^{\circ}$), в то время как обработка в режиме H (рис. 4б) приводит к гидрофилизации поверхности образца (угол смачивания $\theta = 51^{\circ}$). Вероятной причиной радикального изменения свойств поверхности образцов являлось присутствие примеси меди [12]. Поскольку

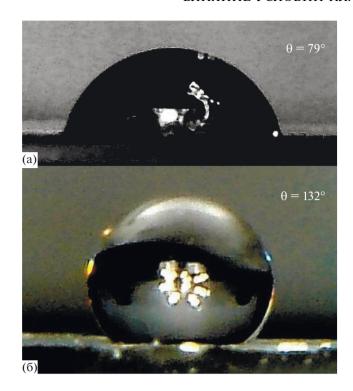


Рис. 3. Формы капель воды и величины контактных углов на поверхности образцов TiO_x типа I синтезированных плазменной обработкой в режимах L (а) и H (б). Наносилась капля воды объемом 5 мм 3 .

повышенное содержание меди может наблюдаться только в приповерхностных слоях, для исследования применялся поверхностно-чувствительный метод $P\Phi \ni C$.

При увеличенной скорости эрозии поверхности медного анода и сравнительно низкой температуре обработки (режим L), согласно данным РФЭС (рис. 5), в покрытии оксида титана действительно наблюдается значительное присутствие примеси меди. Количественный анализ показывает, что концентрация титана и меди непосредственно в приповерхностном слое практически одинакова, 8.9 и 7.3 ат. % соответственно. По мере погружения в образец отношение концентраций титана и меди увеличивается. Медь (врезка, рис. 5) в приповерхностной области присутствует преимущественно в окисленном виде. После травления в течение 1 минуты и более увеличивается концентрация меди, находящейся в металлическом состоянии ($E_{\rm cs}=935$ ($2p_{3/2}$) и 954.2 $(2p_{1/2})$ эВ). Энергетическое расстояние между $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ имеет табличное значение 19.8 эВ. На спектре поверхности наблюдаются 2 "двойных" максимума, отнесенные к оксидам меди. Таким образом, данные РФЭС подтверждают формирование композитной структуры Cu_xO/TiO_x в приповерхностных слоях покрытия в результате плазменной обработки в открытой атмосфере с применением

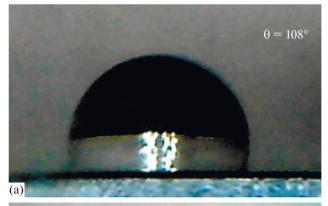




Рис. 4. Формы капель воды и величины контактных углов на поверхности образцов типа II, синтезированных плазменной обработкой в режимах L (а) и H (б). Наносилась капля воды объемом 5 мм³.

медного анода с увеличенной скоростью эрозии. Количественный анализ, по данным РФЭС, демонстрирует переменность фазы оксида меди при углублении в приповерхностные слои: от CuO до Cu_2O .

На 2p спектрах Ті до травления наблюдается только одно зарядовое состояние Ti^{4+} , отнесенное к оксиду TiO_2 , после травления появляются перегибы, связанные с наличием зарядовых состояний Ti^{3+} и Ti^{2+} . Интенсивность спектра углерода достаточно большая. Присутствие большого количества углерода связано, в первую очередь, с появлением загрязнений при долгом нахождении образцов в атмосферных условиях и транспортировке.

Положение линии 1s азота ($E_{\rm CB} = 399.2~{\rm 3B}$) говорит о наличии связи типа Me—N, то есть образуются нитриды металла (в первую очередь, титана). Также следует отметить, что на поверхности имеется как адсорбированный кислород (наличие связи О—О с $E_{\rm CB} = 531.2~{\rm 3B}$), так и связанный с углеродом (C=O, $E_{\rm CB} = 532.0~{\rm 3B}$) и металлом ($E_{\rm CB} = 529.7~{\rm 3B}$). После травления интенсивность спектра 1s кислорода, связанного с металлом (титаном или медью), увеличивается, линия адсорбированного кислорода исчезает.

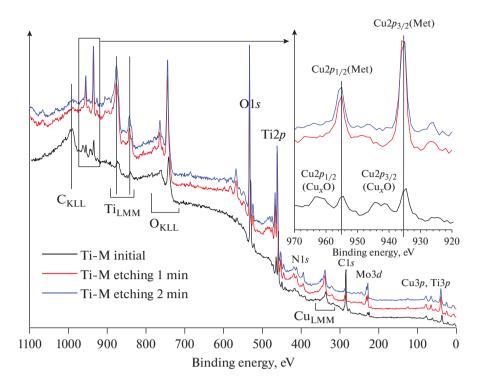


Рис. 5. Обзорные спектры образца покрытия оксида титана типа II, синтезированного плазменной обработкой в режиме **L**. Во врезке область Cu2p.

В целом, при исследовании методом РФЭС (рис. 6) образца типа II. обработанного в режиме Н, были получены результаты, аналогичные обработке при более низкой температуре (рис. 5). Отличием является увеличение количества азота и кислорода, не связанного с другими химическими элементами на поверхности образца. Ионизованные атомы азота и кислорода, ассоциируя, образуют неактивный молекулярный азот и кислород при попадании на "холодную" поверхность образца. Также быстро разлагаются оксиды азота, образование которых возможно в плазме. В обоих образцах содержание кислорода по глубине приповерхностного слоя увеличивается, в то время как содержание азота уменьшается. Данные результаты подтверждают высокую химическую и диффузионную активность кислорода.

В образце, обработанном в режиме \mathbf{H} , наблюдается значительное уменьшение содержания меди. В приповерхностном слое преимущественно присутствует окисленная медь $\mathrm{Cu_xO}$. По мере углубления в образец преобладает металлизированная медь, что может быть связано с сильной окислительной способностью титана, который оттягивает кислород к себе.

Полученные результаты содержания меди в образцах коррелируют с конструкционными особенностями плазмотрона [14]. В области с среднемассовой температурой плазмы 8–10 кK, располагающейся на расстоянии до 10 мм от среза

сопла плазмотрона, наблюдается пониженное содержание меди, т.к. пары меди раполагаются на периферии и не успевают проникнуть в центр безтоковой плазменной струи. В области с среднемассовой температурой плазмы 4—5 кК (30—40 мм от среза сопла) пары меди проникают в центр струи.

Согласно результатам, полученным для образцов типа I, гидрофобность ($\theta=132^\circ$) в покрытиях диоксида титана достигается при обработке в плазме с среднемассовой температурой $8-10~\rm kK$. Обработка приводит к изменениям структурнофазового состава покрытия, таким как переход к монофазности и кристалличности. В дальнейшем, за счет осаждения упорядоченного молекулярного монослоя карбоновых кислот [19, 20] поверхность преобретает гидрофобные свойства.

В случае образцов типа II, при обработке в плазме с среднемассовой температурой $8-10~\rm kK$, мы наблюдаем обратный переход в гидрофильное состояние ($\theta=51^\circ$). Сложно проанализировать влияние примеси азота на поверхностные свойства образцов. Примесь азота присутствует, в достаточном для модифицирования свойств поверхности количестве, во всех образцах, обработанных при высокой температуре. При этом свойства диаметрально противоположны. Вероятнее всего, основную роль играет присутствие атомов и ионов меди в плазме азота. Во-первых, значительное содержание меди тормозит процессы кристаллизации покрытия диоксида титана.

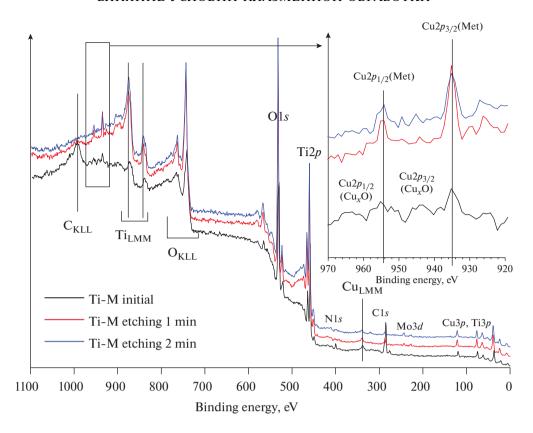


Рис. 6. Обзорные спектры образца покрытия оксида титана типа II, синтезированного плазменной обработкой в режиме **H**. Во врезке область Cu2p.

Во-вторых, присутствие оксида меди, в соответствии с результатами [13] способствует фотоиндуцированному ухудшению гидрофильности поверхности фотокатализатора TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе изучены процессы формирования, структура, элементный состав и свойства покрытий TiO_x , Cu_xO/TiO_x , формируемых обработкой пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода. Показано, что скорость эрозии медного анода и условия обработки напрямую влияют на процессы синтеза и структурно-фазовый состав покрытия, его элементный состав и гидрофильные свойства. При использовании медного анода с минимизированным термическим распылением материала анода, в зависимости от температуры обработки пленок титана, формируется либо азотсодержащая поликристаллическая фаза рутила TiO₂ с ярковыраженными гидрофобными свойствами, либо аморфизированная фаза оксида титана ТіОх с уменьшенным содержанием азота, обладающая гидрофильными свойствами. При использовании медного анода с большой скоростью эрозии

(распыления материала анода) и низкой температуре обработки (4-5 кК), в приповерхностных слоях покрытия формируется композитная структура Cu_xO/TiO_x с промежуточным состоянием, близким к гидрофобному. При среднемассовой температуре плазмы 8-10 кК формируется азотсодержащая фаза ТіО_х с уменьшенным до нескольких атомных процентов содержанием меди и поверхность приобретает гидрофильные свойства, за счет снижения кристаллического качества. Полученные результаты демонстрируют возможности плазменной технологии формирования композитных покрытий с заданными свойствами путем варьирования материалом и скоростью распыления материала анода. Предложенная методика может быть весьма перспективной в технологии изготовления фотокатализаторов как ультрафиолетового, так и видимого диапазона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП Умниц УрО РАН "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" и лично Р.Г. Валеева за помощь в проведении исследования методом РФЭС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ФГБУ ОИВТ РАН и ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника", в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФГБУ ОИВТ РАН и по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части воздействия плазмы азота, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00598 А и 20-08-00224 А), в части исследования структуры и свойств образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases // J. Catal. 2001. V. 203. I. 1. P. 82.
- 2. Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.-I. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 19. P. 3746.
- 3. *Kim Y., Hwang H.M., Wang L., Kim I., Yoon Y., Lee H.*Solar-light photocatalytic disinfection using crystal-line/amorphous low energy bandgap reduced TiO₂ // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25212.
- 4. *Tahir K., Ahmad A., Li B., Khan A.U., Nazir S., Khan S., Khan S.U.* Preparation, characterization and an efficient photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite prepared by green deposition method // Materials Letters. 2016. V. 178. P. 56.
- Nuo Peh C.K., Wang X.-Q., Ho G.W. Increased photocatalytic activity of CuO/TiO₂ through broadband solar absorption heating under natural sunlight // Procedia Engineering. 2017. V. 215. P. 171.
- Aguirre M.E., Zhou R., Eugene A.J., Guzman M.I., Grela M.A. Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: protecting Cu₂O from photocorrosion // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 217. P. 485.
- Li G., Huang J., Chen J., Deng Z., Huang Q., Liu Z., Cao R. Highly active photocatalyst of Cu₂O/TiO₂ octahedron for hydrogen generation // ACS Omega. 2019. V. 4 (2). P. 3392.
- 8. Wang Y., Lany S., Ghanbaja J., Fagot-Revurat Y., Chen Y.P., Soldera F., Pierson J.F. Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃ and CuO: a joint experimental and

- theoretical study // Physical Review B. 2016. V. 94 (24). P. 245418.
- 9. Zheng W., Chen Y., Peng X., Zhong K., Lin Y., Huang Z. The phase evolution and physical properties of binary copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering // Materials. 2018. V. 11 (7). P. 1253.
- 10. Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂ // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16 (38). P. 20382.
- 11. Liu J., Ye L., Wooh S., Kappl M., Steffen W., Butt H.-J. Optimizing hydrophobicity and photocatalytic activity of PDMS-coated titanium dioxide // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. V. 11 (30). P. 27422.
- Рудакова А.В., Емелин А.В. Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 3—34.
- Maevskaya M.V., Rudakova A.V., Emeline A.V., Bahnemann D.W. Effect of Cu₂O substrate on photoinduced hydrophilicity of TiO₂ and ZnO nanocoatings // Nanomaterials .2021. V. 11. P. 1526.
- 14. Isakaev E.Kh., Sinkevich O.A., Tyuftyaev A.S., Chinnov V.F. Investigation of low-temperature plasma generator with divergent channel of the output electrode and some applications of this generator // High Temp. 2010. V. 48. P. 97.
- 15. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006. 472 с.
- 16. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
- 17. *Yuan Y., Lee T.R.* // Surface science techniques / Eds G. Bracco, B. Holst. Springer Ser. in Surface Sciences. Berlin—Heidelberg: Springer, 2013. V. 51. P. 3–34.
- 18. *Md. Ziaur Rahman, Mohammed Mynuddin*. Kinetic modelling of atmospheric pressure nitrogen plasma //American Journal of Modern Physics. 2018. V. 7 (5). P. 185.
- Shirolkar M.M., Phase D., Sathe V., Rodríguez-Carvajal J., Choudhary R.J., Kulkarni S.K. Relation between crystallinity and chemical nature of surface on wettability: a study on pulsed laser deposited TiO₂ thin films // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109 (12). P. 123512.
- Balajka J., Hines M.A., DeBenedetti W.J.I., Komora M., Pavelec J., Schmid M., Diebold U. High-affinity adsorption leads to molecularly ordered interfaces on TiO₂ in air and solution // Science. 2018. V. 361 (6404). P. 786.

УЛК 544.77.032.1

К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ ПРОПИТОК НА ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ ОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2022 г. А. А. Ганне*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: a.ganne@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 22.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

С использованием макроскопической теории вандерваальсовых сил проведены расчеты изотерм расклинивающего давления для пленок силиконового масла и перфтордекалина на подложках из оксида кремния. Рассмотрены как гидрофильные подложки, так и подложки, гидрофобизованные слоями тефлона или полистирола различной толщины. Проведенный анализ позволил оценить интервалы устойчивых толщин пленок масел для их использования в качестве водоотталкивающих скользких покрытий.

DOI: 10.31857/S0023291222040061

ВВЕДЕНИЕ

Скользкие водоотталкивающие покрытия, снижающие сопротивление движению твердых тел и жидкостей по таким поверхностям, активно разрабатываются учеными по всему миру. Одним из видов таких покрытий являются скользкие пропитанные жидкостью пористые поверхности (SLIPS, slippery liquid-infused porous surfaces), koторые активно создаются и обсуждаются в литературе в последние годы [1-4]. Такой интерес связан с обнаруженными для этих поверхностей полезными функциональными свойствами, такими, как сопротивление биообрастанию и коррозии, снижение накопления льда и снега и т.д. [5-7]. Недавно было показано, что многие свойства, характерные для SLIPS, могут наблюдаться и для гладких неструктурированных поверхностей, пропитанных смазкой [8, 9]. При этом обнаружилось, что имеется зависящая от состава рассматриваемой системы минимальная толщина пленки смазки, обеспечивающая смазывающее действие [10, 11]. Стабильность пленки жидкой смазки имеет решающее значение для снижения сопротивления движению жидкостей и твердых тел по скользкой поверхности. Как было показано в [12], термодинамическая устойчивость пленки жидкой смазки может нарушиться при переходе скользкой поверхности от контакта с одной объемной средой, к контакту с другой. Например, при контакте с воздухом смазывающий слой может сохранять устойчивость в широком интервале толщин жидкого лубриканта, тогда как приведение этого слоя в контакт с водой приводит к потере устойчивости и прорыву слоя лубриканта. В последние годы растет интерес к получению скользких покрытий со смазывающим слоем, нанесенным на подложку из оксида кремния [11—15], что в первую очередь связано с широким распространением оксида кремния, как материала для лабораторных исследований. Кроме того, этот материал легко поддается механической обработке, очистке и модификации поверхности.

В этой работе мы рассмотрим возможность использования различных низколетучих лубрикантов для создания водоотталкивающих скользких покрытий на гидрофобизованном оксиде кремния, устойчивых при контакте с водными средами. Также будут даны рекомендации по подбору жидких лубрикантов для длительного функционирования скользких покрытий на материалах, созданных на основе оксида кремния.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА УСТОЙЧИВОСТИ ЖИДКИХ ПЛЕНОК ЛУБРИКАНТОВ

Как показывает выполненный в работах [1, 2] анализ свойств широко используемых жидких лубрикантов, как правило, в качестве смазывающих жидкостей, обеспечивающих скользкость покрытия, используют неполярные вязкие низколетучие жидкости. Устойчивость тонких смачивающих пленок таких жидкостей определяется в основном

вандерваальсовыми силами взаимодействия подложки и газовой фазы через жидкую прослойку [16]. Для пленок жидких лубрикантов, контактирующих с одной стороны с подложкой, а с другой стороны с водной средой, устойчивость пленок может определяться уже набором различных поверхностных сил. Например, при значимой растворимости воды в лубриканте необходимо также учитывать силы изображения [17, 18], возникающие за счет поляризации границ прослойки молекулами воды, растворенными в лубриканте. Однако в данной работе мы будем рассматривать в качестве жидких лубрикантов лишь углеводородные и фторированные жидкости, в которых растворимость воды очень низка. Таким образом, наше рассмотрение устойчивости жидких пленок лубрикантов будет опираться на анализ характера вандерваальсовых сил в таких пленках. Для расчетов мы далее будем использовать метод, разработанный в [12], основанный на использовании уравнений макроскопической теории вандерваальсовых сил. Соотношение для расчета свободной энергии G двуслойной пленки, содержащей слой материала 2 с постоянной толщиной а и слой материала 3 (лубриканта) с переменной толщиной h, ограниченной полубесконечными фазами 1 и 4, имеет вид:

$$G(h,a) = \frac{kT}{2\pi c^2} \sum_{n=0}^{\infty} {}^{\mathsf{T}} \varepsilon_3 \mu_3 \xi_n^2 \times \times \int_{1}^{\infty} p \ln \left[\left(1 - \overline{\Delta}_{123} \overline{\Delta}_{34} e^{-r_n p} \right) \left(1 - \Delta_{123} \Delta_{34} e^{-r_n p} \right) \right] dp.$$

$$(1)$$

В этом соотношении

$$\begin{split} \overline{\Delta}_{123} &= \frac{\overline{\Delta}_{12} e^{-s_2 r_n (a/h)} + \overline{\Delta}_{23}}{1 + \overline{\Delta}_{12} \overline{\Delta}_{23} e^{-s_2 r_n (a/h)}}; \quad \Delta_{123} &= \frac{\Delta_{12} e^{-s_2 r_n (a/h)} + \Delta_{23}}{1 + \Delta_{12} \Delta_{23} e^{-s_2 r_n (a/h)}}, \\ \overline{\Delta}_{ji} &= \frac{s_i \varepsilon_j - s_j \varepsilon_i}{s_i \varepsilon_j + s_j \varepsilon_i}; \quad \Delta_{ji} &= \frac{s_i \mu_j - s_j \mu_i}{s_i \mu_j + s_j \mu_i}, \quad i, j \in [1, 2, 3, 4], \\ s_x &= \sqrt{\left(p^2 - 1 + \left(\varepsilon_x \mu_x / \varepsilon_3 \mu_3\right)\right)}, \quad x \in [1, 2, 3, 4]; \\ r_n &= \left(2h \left(\varepsilon_3 \mu_3\right)^{1/2} / c\right) \xi_n, \quad \xi_n &= \frac{2\pi k T}{\hbar} n, \end{split}$$

 κ , T и c, соответственно, константа Больцмана, температура и скорость света; p, \hbar и n — переменная интегрирования, константа Планка и номер суммируемого члена ряда частот; $\varepsilon_x(i\xi_n)$ и $\mu_x(i\xi_n)$ — функции мнимой частоты ($\omega = i\xi$), отвечающие относительной диэлектрической и магнитной проницаемостям контактирующих сред.

Символ штрих в соотношении (1) при знаке суммирования указывает, что первый член суммы (с n = 0) берется с половинным весом. Особенностью приведенного соотношения (1) является то, что в общем случае оно годится для расчета энергии вандерваальсовых взаимодействий между двумя

полубесконечными фазами, разделенными двумя тонкими разделяющими прослойками. Однако если принять, что $\varepsilon_2(i\xi_n) = \varepsilon_3(i\xi_n)$, то это уравнение позволяет рассчитывать силы в системе с однослойной разделяющей прослойкой.

Для теоретической оценки устойчивости жидкой прослойки, как правило, рассчитывают изотерму расклинивающего давления $\Pi(h)$ для исследуемой системы в широком интервале толщин прослоек [19, 20]. При этом расклинивающее давление, равное величине поверхностных сил, приложенных к единице площади прослойки, определяется как производная вандерваальсовой энергии взаимодействующих тел по толщине жидкой пленки лубриканта.

Согласно критерию Б.В. Дерягина, участки изотермы с толщинами пленок, для которых $d\Pi/dh < 0$, соответствуют термодинамически устойчивым пленкам.

Используя соотношение (1), мы выполнили расчеты изотерм расклинивающего давления для однослойных и двухслойных систем, в которых в качестве полубесконечных фаз были выбраны SiO_2 и H_2O . Поскольку поверхность оксида кремния в условиях контакта с атмосферой очень быстро гидрофобизуется за счет осаждения и хемосорбции органических или фторорганических соединений, присутствующих в атмосферном воздухе городов, мы рассмотрели устойчивость пленок лубриканта как на чистой поверхности SiO₂ так и на поверхности, покрытой гидрофобными загрязнениями с низкой поверхностной энергией. Для моделирования гидрофобного слоя на поверхности оксида кремния использовали слои тефлона (РТ-FE) или полистирола (PS) с толщинами 0.5 или 2.0 нм. Таким образом, по соотношению (1) рассчитывалась изотерма расклинивающего давления лубриканта, ограниченного либо водой и SiO₂ либо водой и SiO₂, покрытым тонким гидрофобным слоем. Расчеты велись для двух типов лубрикантов, широко используемых в литературе [1], а именно для силиконового масла и перфтордекалина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы расклинивающего давления, рассчитанные по описанному методу, представлены на рис. 1 для систем SiO_2 /тефлон/перфтордекалин/вода и SiO_2 /полистирол/перфтордекалин/вода и на рис. 2 для систем SiO_2 /тефлон/силиконовое масло/вода и SiO_2 /полистирол/силиконовое масло/вода. Для сравнения приведены также изотермы расклинивающего давления лубриканта, разделяющего гидрофильную подложку SiO_2 и водную фазу. Для расчетов полагали, что $\mu_i(i\xi_n) = 1$ для всех контактирующих сред. Частотные зависимости $\varepsilon_i(i\xi_n)$, используемые в (1) для обоих лубрикантов, тефлона

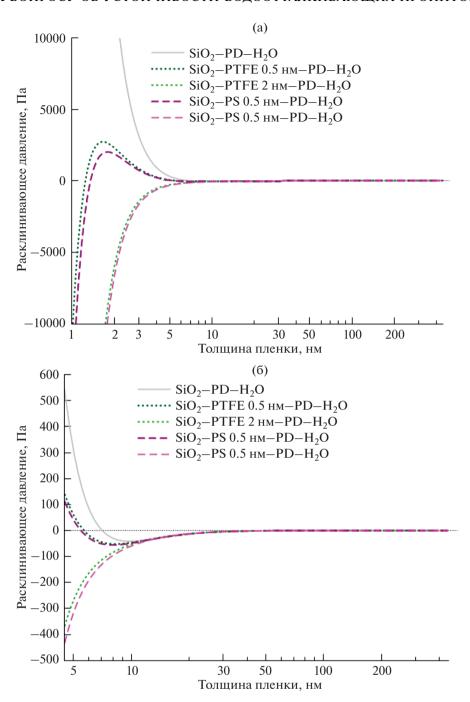


Рис. 1. Рассчитанные изотермы расклинивающего давления для систем SiO_2 /тефлон (PTFE)/перфтордекалин (PD)/вода и SiO_2 /полистирол (PS)/перфтордекалин/вода: полные изотермы (а) и особенности поведения изотерм в области малых величин расклинивающего давления (б).

и полистирола, рассчитывались с использованием метода Нинхема-Парседжиана [21]. Параметры осцилляторов соответствующих веществ, необходимые для расчетов, брали из работы [22]. Для расчетов частотной зависимости диэлектрической проницаемости оксида кремния использовали соотношение, предложенное в работе [23].

Анализ данных, представленных на рис. 1а и 16, указывает на то, что изотерма для прослоек перфтордекалина между подложкой из гидрофильного SiO_2 и водой имеет S-образный характер. Устойчивыми оказываются лишь прослойки с толщиной h < 10 нм. Это означает, что при создании исходно более толстых прослоек

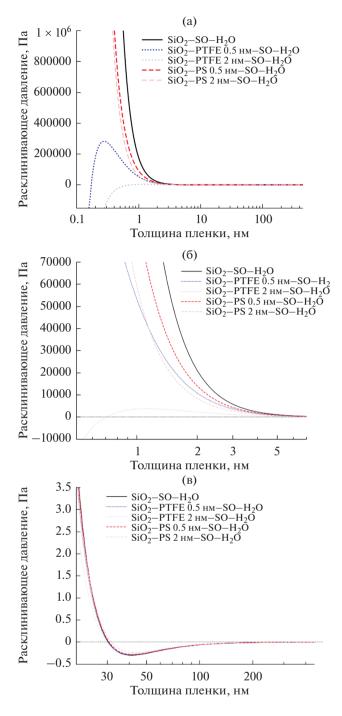


Рис. 2. Рассчитанные изотермы расклинивающего давления для систем SiO_2 /тефлон (PTFE)/силиконовое масло (SO)/вода и SiO_2 /полистирол (PS)/силиконовое масло/вода: полные изотермы (а) и особенности поведения изотерм в области малых толщин пленок (б) и малых величин расклинивающего давления (в).

между водой и оксидом кремния, будет происходить спонтанный прорыв или утоньшение пленок до устойчивых тонких прослоек. Однако гидрофобизация подложки либо фторированными соединениями (тефлон), либо углеводородными

(на примере полистирола), приводит к дестабилизации пленок перфтордекалина. Так, если толшина гилрофобизующего слоя (тефлона или полистирола) не менее 2 нм, жидкие прослойки обоих исследуемых лубрикантов оказываются неустойчивыми для всех толщин прослоек. Если же толщина гидрофобизующего слоя порядка одного монослоя, то появляется ограниченная область толщин прослоек перфтордекалина, сохраняющих термодинамическую устойчивость. Например, если в качестве гидрофобизатора используется либо тефлон с толщиной 0.5 нм, либо полистирол с той же толщиной, то устойчивыми будут прослойки перфтордекалина только с толшинами в интервале 1.8—8.2 нм (рис. 1а. 1б). Такая ограниченная область устойчивости пленок перфтордекалина при использовании его в качестве лубриканта для создания скользких покрытий на гидрофобизованном оксиде кремния, на практике будет приводить к прорыву микрометровых пленок лубриканта с образованием нанометровых пленок при помещении на него капли воды. Дальнейшее снижение толщины прослойки перфтордекалина между каплей и подложкой до толщин менее 1.8 нм за счет, например, стекания лубриканта или его диффундирования на поверхность капли, должно вызывать необратимый разрыв нанометровой пленки. В результате водная капля придет в контакт с гидрофобизованным оксидом кремния с одновременным удалением прослойки лубриканта, и подложка потеряет свои "скользкие" свойства.

Рассмотрим теперь поведение силиконового масла при использовании его в качестве лубриканта для гидрофильных и гидрофобных подложек из оксида кремния. Анализ данных рис. 2 показывает, что прослойки силиконового масла между водой и гидрофильным SiO₂ или гидрофобизованным нанометровыми слоями полистирола, оказываются устойчивыми при толщинах прослоек h < 41 нм (рис. 2в). То есть, при толщинах менее 41 нм такая прослойка будет устойчивой и будет обеспечивать "скользкость" подложек до тех пор, пока масло присутствует на поверхности в виде сплошной пленки. Для подложек SiO₂ гидрофобизованных фторированными соединениями, например тефлоном (РТГЕ), устойчивость пленки лубриканта зависит от толщины гидрофобизующего слоя. Например, при нанесении на SiO_2 монослоя PTFE толщиной 0.5 нм, прослойки силиконового масла оказываются устойчивыми при толщинах более 0.3 нм, но менее 41 нм (рис. 2а и 2в). Однако, когда толщина гидрофобизующего слоя повышается до 2 нм, устойчивость прослоек наблюдается уже в интервале толщин прослойки лубриканта $1.1 \le h \le 41$ нм (рис. 2б и 2в).

Если же прослойка, за счет тех или иных физических воздействий, например, за счет гравита-

ционного стекания или при сдувании лубриканта потоком воздуха, окажется тоньше указанного предела, произойдет самопроизвольный разрыв прослойки с приведением водной капли в контакт с подложкой. Одновременно будет иметь место удаление прослойки лубриканта и потеря подложкой "скользких" свойств. Следует отметить, что аналогичный сценарий наблюдался в работе [24]. В этой работе исследовались эволюция толщины прослойки силиконового масла и поведение угла смачивания водной капли, помещенной на силанизированную подложку из SiO₂, исходно покрытую слоем силиконового масла толщиной 5 мкм. Прорыв пленки масла наблюдался уже через несколько секунд после установления контакта водной капли со скользкой подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из анализа литературы, применение "скользких", покрытых лубрикантом подложек, рассматривается в настоящее время, как очень перспективный подход для получения водоотталкивающих подложек с эффективными антиадгезионными, антиобледенительными, противокоррозионными и противообрастающими свойствами. При этом, именно "скользкость", т.е. низкое сопротивление движению жидкостей и твердых тел по таким покрытиям с жидкими лубрикантами, рассматривается как основа для обеспечения указанных функциональных свойств. Таким образом, сохранение устойчивых пленок лубрикантов является ключевым фактором проявления "скользкости" покрытий [11]. В этой работе мы, на примере подложек из оксида кремния, теоретически рассмотрели устойчивость функциональных свойств таких покрытий, в зависимости от их конкретного химического состава и строения. Результаты нашего анализа, в полном согласии с данными работы [12] для скользких покрытий на металлических подложках, указывают, что для успешного и длительного функционирования "скользких" покрытий с жидкими лубрикантами необходимо очень тщательно подбирать компоненты покрытия. И даже в этом случае, из-за воздействия внешних факторов, ведущих к снижению толщины пленки лубриканта, функциональность таких покрытий может быть весьма ограничена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность К.А. Емельяненко, А.М. Емельяненко и Л.Б. Бойнович за постановку задачи, помощь в проведении расчетов, обсуждение результатов и постоянный интерес к данной работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-13-00293, https://rscf.ru/project/21-13-00293/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Peppou-Chapman S., Hong J.K., Waterhouse A., Neto C. Life and death of liquid-infused surfaces: a review on the choice, analysis and fate of the infused liquid layer // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 3688–3715.
- 2. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 274—300.
- 3. Villegas M., Zhang Y., Abu Jarad N., Soleymani L., Didar T.F. Liquid-infused surfaces: a review of theory, design and applications // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 8517–8536.
- Li J., Ueda E., Paulssen D., Levkin P.A. Slippery lubricant-infused surfaces: properties and emerging applications // Advanced Functional Materials. 2019. V. 29. P. 1802317.
- Ware C.S., Smith-Palmer T., Peppou-Chapman S., Scarratt L.R.J., Humphries E.M., Balzer D., Neto C. Marine antifouling behavior of lubricant-infused nanowrinkled polymeric surfaces // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 4173–4182.
- Boinovich L.B., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. The mechanisms of anti-icing properties degradation for slippery liquid-infused porous surfaces under shear stresses // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 609. P. 260–268.
- 7. Yao W., Chen Y., Wu L., Zhang J., Pan F. Effective Corrosion and wear protection of slippery liquid-infused porous surface on AZ31 Mg alloy // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 429. P. 127953.
- 8. *Urata C., Masheder B., Cheng D.F., Hozumi A.* Unusual dynamic dewetting behavior of smooth perfluorinated hybrid films: potential advantages over conventional textured and liquid-infused perfluorinated surfaces // Langmuir. 2013. V. 29. P. 12472–12482.
- 9. Tenjimbayashi M., Togasawa R., Manabe K., Matsubayashi T., Moriya T., Komine M., Shiratori S. Liquid-infused smooth coating with transparency, super-durability and extraordinary hydrophobicity // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 6693–6702.
- 10. 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 Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 32050–32059.
- 11. Scarratt L.R.J., Zhu L., Neto C. How Slippery are SLIPS? Measuring effective slip on lubricated surfaces with colloidal probe atomic force microscopy // Langmuir. 2019. V. 35. P. 2976–2982.
- Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.
 Disjoining pressure analysis of the lubricant nanofilm stability of liquid-infused surface upon lubricant depletion // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 618. P. 121–128.
- 13. Zhang M., Yu J., Chen R., Liu Q., Liu J., Song D., Liu P., Gao L., Wang J. Highly transparent and robust slippery

- lubricant-infused porous surfaces with anti-icing and anti-fouling performances // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 51–60.
- Wang N., Xiong D., Pan S., Wang K., Shi Y., Deng Y. Robust superhydrophobic coating and the anti-icing study of its lubricants-infused-composited surface under condensing condition // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 1846–1853.
- 15. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В.* Структурные и электрокинетические характеристики высококремнеземных пористых стекол в растворах хлорида никеля // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 4. С. 394—403.
- Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Van der Waals forces in free and wetting liquid films // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 269. P. 357–369.
- Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The Image-charge forces in thin films of solutions with non-polar solvent // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 104. P. 93–121.

- 18. *Бойнович Л.Б.* Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 510—528.
- 19. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- 20. *Чураев Н.В.* Поверхностные силы в смачивающих пленках // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 3. С. 293–305.
- 21. *Ninham B.W., Parsegian V.A.* Van der Waals forces across triple-layer films // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 9. P. 4578–4587.
- Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T. Spectral parameters and Hamaker constants of silicon hydride compounds and organic solvents // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 340. P. 298–305.
- 23. Gudarzi M.M., Aboutalebi S.H. Self-consistent dielectric functions of materials: toward accurate computation of Casimir van der Waals forces // Sci. Adv. 2021. V. 7. № 22. P. eabg2272.

УДК 771.528(665.345.4+66.022.34)+674.048

ВЫСОКО- И СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОГО МАСЛА И СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И (ФТОР)АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ¹

© 2022 г. О. В. Коляганова¹, М. О. Дуридивко¹, В. В. Климов^{1, 2}, М. Д. Ле³, В. О. Харламов¹, Е. В. Брюзгин¹, А. В. Навроцкий¹, И. А. Новаков¹

¹Волгоградский государственный технический университет, пр. им. Ленина, д. 28, Волгоград, 400005 Россия
²Химический факультет, Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия
³Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-технологический
иентр (Южный филиал), Хошимин, 72509 Вьетнам

*e-mail: bryuzgin_e@mail.ru
Поступила в редакцию 04.04.2022 г.
После доработки 20.05.2022 г.
Принята к публикации 22.05.2022 г.

В работе обсуждается формирование гидрофобных покрытий на основе льняного масла и сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов на поверхности древесины сосны, и показана возможность достижения супергидрофобного состояния с углами смачивания до 154°. Методом энергодисперсионного анализа показано, что метакриловые сополимеры равномерно распределены по поверхности древесины и проникают на глубину более 400 мкм. Предлагаемая модификация древесины обеспечивает достижение устойчивых водоотталкивающих свойств с замедленным процессом сорбции влаги на начальных этапах контакта с водой и снижение показателя водопоглощения в 2.5 раза спустя 60 сут нахождения в воде.

Ключевые слова: модификация древесины, льняное масло, сополимеры глицидилметакриалта и (фтор)алкилметакрилатов, гидрофобность, водопоглощение, водозащита

DOI: 10.31857/S0023291222040073

ВВЕДЕНИЕ

Древесина – природный возобновляемый ресурс, являющийся экологичным, легкодоступным и относительно недорогим материалом [1, 2], что обуславливает ее широкое применение во многих отраслях народного хозяйства и в качестве строительного материала [3, 4]. Разнообразие видов древесины и расширение сфер ее использования приводит к необходимости улучшения физических, механических или эстетических свойств пиломатериалов [5-8], шпонов или древесно-стружечных композитов [9-13]. Подобная модификация, как правило, направлена на устранение недостатков изделий на основе древесины, связанных с зависимостью линейных размеров от контактов с влагой, низкой устойчивостью к УФизлучению и биоповреждениям [2, 14–17].

Одной из актуальных задач является придание поверхности изделий на основе древесины водо-

отталкивающих свойств наряду с сохранением исходного внешнего вида. Уменьшения самопроизвольного водопоглощения древесины при изменении влажности среды можно достичь за счет модификации гидрофобными агентами по гидроксильным группам, которые отвечают за сорбцию воды [18]. Пропитка поверхности древесины растительными маслами и продуктами их переработки — один из распространенных подходов для создания водоотталкивающих покрытий, обусловленный доступностью, возобновляемостью и экологичностью сырья, при этом поверхность, обработанная маслом, сохраняет свой первоначальный внешний вид [19, 20].

Исходя из литературных данных, льняное масло используется в качестве основы для создания защитных пропиток, например, олифы [21, 22]. Механизм действия основан на образовании пленки на поверхности за счет полимеризации триглицеридов по ненасыщенным группам линолевой и линоленовой кислот под действием кислорода воздуха [23, 24]. В результате образуется целостное покрытие, обеспечивающее защитное водоотталкиваю-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222040073 для авторизованных пользователей.

щее действие за счет алкильных заместителей триглицеридов масла. Однако, такие покрытия подвержены вымыванию, что ограничивает применение масел и продуктов на их основе для эффективной защиты от атмосферных воздействий [25].

Одним из подходов улучшения характеристик получаемого покрытия является модификация исходного масла для повышения реакционной способности. Известно эпоксидированное льняное масло [26, 27], получаемое в результате воздействия пероксидами или пероксикислотами на ненасышенные связи в триглицеридах [28, 29]. Эффективность применения эпоксидированного льняного масла объясняется возможностью образования ковалентных связей с гидроксильными группами клеточных стенок древесины [30, 31]. Необходимо отметить, что в результате реакции эпоксидирования образуются и другие кислородсодержащие группы. препятствующие достижению стабильных гидрофобных свойств. Поэтому перспективным направлением является модификация льняного масла введением функциональных добавок, способных к химическому взаимодействию с поверхностью древесины и обеспечивающих достижение устойчивых гидрофобных свойств на границе раздела фаз.

Ранее нами показана возможность использования растворов сополимеров алкил- и фторалкилметакрилатов (АлМА/ФМА) и глицидилметакрилата (ГМА) в метилэтилкетоне для модификации поверхности древесины с получением супергидрофобных покрытий с углами смачивания до 167° [32]. В данной работе обсуждается возможность создания эффективных водоотталкивающих пропиток на основе льняного масла за счет добавок функциональных сополимеров, содержащих якорные реакционноспособные эпоксидные группы и функциональные заместители АлМА/ФМА, обеспечивающие снижение свободной энергии поверхности. При этом использование льняного масла в качестве основы позволит снизить безвозвратные потери растворителя и за счет вклада гидрофобного модификатора усилить водоотталкивающие и биозащитные характеристики поверхности древесины без изменения внешнего вида. Целью работы является изучение особенностей формирования на поверхности древесины гидрофобных покрытий на основе льняного масла, модифицированного реакционноспособными сополимерами ГМА и АлМА/ФМА, и стабильности водоотталкивающих свойств в зависимости от строения гидрофобного агента.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы и реактивы

В исследовании использовали образцы древесины сосны размером 20 (рад.) \times 20(тан.) \times 10(прод.) мм (ГОСТ 16483.20-72); растворите-

ли: масло льняное нерафинированное холодного отжима торговой марки "Dial-Export", метилэтилкетон (МЭК), метанол, гексан фирмы "Вектон"; дистиллированная вода. Глицидилметакрилат (ГМА), 97%; лаурилметакрилат (ЛМА), 96%; тетрадецилметакрилат (ТДМА), 96%; стеарилметакрилат (СМА), 97%; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТЭМА), 99%; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГИМА), 99%; 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА), 99,5%; азобисизобутиронитрил, 98%; фирмы "Aldrich".

Синтез сополимеров ГМА и АлМА/ФМА и модификация древесины

Синтез статистических сополимеров Ал-МА/ФМА и ГМА проводили в МЭК с мольными соотношениями мономеров АлМА: ГМА = 1:1.5 и Φ MA : ГМА = 1 : 0.5 при 70°С в течение 24 ч. с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил. Например, синтез СМА: ГМА = 1:1.5 проследующим образом: В 5.6 предварительно продутого аргоном метилэтилкетона растворяли глицидилметакрилат (0.605 4.43 ммоль), стеарилметакрилат (1.16)2.95 ммоль) и азобисизобутиронитрил (0.004 г. 0.0246 ммоль), затем продували аргоном в течение 20 мин. Полученную реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 24 ч. Полимер высаживали в ледяной метанол, отфильтровывали на колбе Бунзена и сушили при пониженном давлении 24 ч. При этом сополимеры ФМА и ГМА высаживали в ледяной гексан.

Приготовление пропиточных растворов

Растворы сополимеров ГМА и АлМА в льняном масле готовили следующим образом: навеску сополимеров 1.5% и 3% (мас.) растворяли в льняном масле при 70°С при перемешивании в течение 24 ч.

Кроме того, для модификации древесины использовали растворы сополимеров ГМА и АлМА/ФМА в смесевом растворителе льняное масло: МЭК. Для этого готовили растворы сополимеров ГМА и АлМА/ФМА в МЭК согласно методике, описанной ранее [32]. В полученные растворы добавляли льняное масло при варьировании объемного соотношения льняное масло: МЭК = 1:1;1:3, нагревали при 70° С в течение 30 мин при перемешивании.

Модификация образцов древесины пропиточными растворами на основе льняного масла

Образцы древесины предварительно промывали в ультразвуковой ванне в деионизированной воде в течение 15 мин и сушили согласно ГОСТ 16483.7-71 "Древесина. Методы определения влаж-

ности". Высушенные образцы помещали в отдельные стаканы без соприкосновения между собой. Во избежание всплытия, образцы сверху накрывали сеткой, поверх которой был установлен груз. В стаканы наливали льняное масло так, чтобы образцы были полностью погружены и над образцами древесины образовывался слой не менее 5 мм. Пропитку исходным льняным маслом проводили в течение 30 и 120 мин, растворами сополимеров ГМА и $A_{7}MA/\Phi MA - 120$ мин. По окончании пропитки образцы древесины извлекали из масла, промакивали фильтровальной бумагой и помещали в бюксы. Далее образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу при 140°С в течение 2 ч. Высушенные образцы извлекали из сушильного шкафа и оставляли в закрытых бюксах на воздухе (при нормальных условиях) в течение 10 мин для охлаждения, а затем взвешивали.

Методика испытания на влагопоглощение

Испытания проводили согласно ГОСТ 21523.6-77 "Модифицированная древесина. Метод определения влагопоглощения". Исследуемые образцы помещались в эксикатор с водным пересышенным раствором углекислого натрия боковой поверхностью на вставку эксикатора. Образцы не касались друг друга и стенок эксикатора. Далее эксикатор закрывали крышкой и выдерживали при температуре $(20 \pm 2)^{\circ}$ С. Для оценки влагопоглощения проводили взвешивание образцов. Первое взвешивание через сутки с момента помещения образцов в эксикатор, последующие — через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и далее через каждые 10 сут. Испытание закончили, когда разность между двумя последними взвешиваниями была не более 0.002 г. Для каждого модификатора проводили три параллельных эксперимента и вычисляли среднеарифметическое значение показателя влагопоглошения.

Методика испытания на водопоглощение

Испытания образцов древесины проводили согласно ГОСТ 21523.5-77 "Модифицированная древесина. Метод определения водопоглощения". Исследуемые образцы помещались в эксикатор под вставку, далее заливали дистиллированной водой так, чтобы одна из плоскостей поперечного среза оставалась сухой, закрывали крышкой и выдерживали при температуре $(20 \pm 2)^{\circ}$ С. Для контроля водопоглошения образцы вынимали из воды. осушали поверхность фильтровальной бумагой и взвешивали. Первое взвешивание проводили через 2 ч после выдерживания в эксикаторе, затем через 1, 2, 3, 6, 9, 13, 20 сут и далее через каждые 10 сут. Испытания закончили, когда разность между двумя последними взвешиваниями была не более 0.05 г. Для каждого модификатора проводили три параллельных эксперимента и вычисляли среднеарифметическое значение показателя волопоглошения.

Методы исследования

Состав синтезированных сополимеров исследовали на CHNOS-элементном анализаторе фирмы Vario EL Cube (Германия) методом "2 мг 70 с". Время анализа одного образца составляет 10 мин, расход He -230 мл/мин, O_2-38 мл/мин со временем подачи кислорода 70 с. Температуры окислительной и восстановительной колонок составляли 1150 и 850° С соответственно.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на установке "Shimadzu" (Япония) с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор 10^4 и 10^3 нм, элюент — тетрагидрофуран, при 40° С. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения "LCsolution". Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата (ПММА).

Изучение фазовых переходов сополимеров проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH DSC 204 F1 (Германия). Образцы исследовали в температурном интервале от -20 до 140° C со скоростью нагрева 10 K/мин.

ИК спектры с поверхности образцов снимали на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы SIMEX (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 см⁻¹ с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения на универсальной приставке НПВО-3ДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Морфологические особенности и химический состав модифицированных образцов древесины до и после модификации исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Versa 3D (FEI, США), оснащенном энергодисперсионным (ЕДС) микроанализатором EDAX Apollo X в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10—80 Па, ускоряющем напряжении от 15 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Для изучения глубины проникновения гидрофобизующего раствора в результате пропитки производили излом модифицированных образцов древесины вдоль волокон в двух перпендикулярных друг к другу и боковым поверхностям направлениях. Для исключения длительного контакта подготовленного образца с лабораторным воздухом исследование морфологии и элемент-

Мольное соотношение [АлМА]/[ФМА] : [ГМА] Полимерный ${}^{1}M_{\rm p} \times 10^{-3} | {}^{2}M_{\rm w} \times 10^{-3} | M_{\rm w}/M_{\rm p} | {}^{3}T_{\rm sr} \circ {\rm C}$ модификатор теоретическое экспериментальное Поли-(ЛМА-со-ГМА) 1 - 1.51 - 2.264.4 117.6 1.8 34.7 Поли-(ТДМА-со-ГМА) 1 - 1.51 - 1.944.6 81.8 1.8 35.7 Поли-(СМА-со-ГМА) 1 - 1.51 - 2.089.0 173.1 1.9 30.9 Поли-(ТЭМА-со-ГМА) 1 - 0.51 - 0.6130.2 54.0 1.8 78.1 Поли-(ГИМА-со-ГМА) 1 - 0.51 - 0.5433.8 51.1 1.5 57.1 Поли-(ГБМА-со-ГМА) 1 - 0.51 - 0.5250.9 81.1 55.0 1.6

Таблица 1. Результаты элементного анализа и молекулярно-массовые характеристики сополимеров Ал-МА/ФМА и ГМА

ного состава слома проводили сразу после описанной выше процедуры.

Определение угла смачивания проводили на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC (Германия). Измерения проводили путем нанесения капель деионизированной воды объемом 5—7 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли по методу Юнга-Лапласа. Проводили 6—8 измерений на двух поверхностях образцов вдоль и поперек волокон и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Водоотталкивающие свойства субстрата определяются многомодальной структурой поверхностного слоя и гидрофобными модификаторами с низкой поверхностной энергией [33, 34]. В качестве перспективных агентов снижения поверхностной энергии предлагается ряд сополимеров на основе (фтор)аклилметакрилатов и глицидилметакрилата (табл. 1). Наличие алкильных и фторалкильных заместителей приводит к уменьшению поверхностной энергии, а глицидильные группы обеспечивают ковалентное закрепление модификатора на поверхности субстрата [35—37].

Состав синтезированных сополимеров Ал-МА/ФМА и ГМА подтверждали проведением элементного анализа. На основании экспериментальных данных (табл. 1) по содержанию углерода и водорода видно, что полученное соотношение мономеров [АлМА/ФМА] : [ГМА] близко к теоретическому. Увеличенное содержание глицидилметакрилата в сополимерах обусловлено особенностями сополимеризации этих мономеров. Синтезированные сополимеры характеризуются невысокой молекулярной массой до 1×10^5 и достаточно узким молекулярно-массовым распределением с индексом полидисперсности от 1.5 до 1.9, что обуславливает возможность сравнения свойств полимерных покрытий в зависимости от структуры функционального сомономера. Данные ДСК

свидетельствуют о наличии одной температуры стеклования для каждого сополимера. Сополимеры находятся в стеклообразном состоянии при температурах до 35 и 78°С для сополимеров на основе алкилметакрилатов и фторалкилметакрилатов, соответственно.

Закрепление сополимеров АлМА/ФМА и ГМА на поверхности древесины подтверждали данными ИК-Фурье спектроскопии (спектры представлены в дополнительных материалах на рис. 1-3). В спектрах поверхности древесины, модифицированной сополимерами ГМА и ФМА/АлМА из растворов в метилэтилкетоне, появляются характерные пики в области $2870 \,\mathrm{cm}^{-1}$ и $2920 \,\mathrm{cm}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям С-Н связей метиленовой и метильной групп, и наблюдается увеличение интенсивности и смещение полосы 1746 см^{-1} в область $1725-1735 \text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям карбонильной группы метакрилатов. В результате модификации сополимером поли-(ГМА-со-ГБМА) за счет вклада колебаний связи С-F появляется интенсивный пик в области 1226 см⁻¹, вызывающий смещение пика в области 1264 см-1 в спектре исходной древесины, соответствующего колебаниям простых эфирных связей. Спектры поверхности образцов, модифицированных пропиточными составами на основе льняного масла, практически не различимы между собой, пики функциональных групп масла и сополимеров накладываются друг на друга. Стоит отметить, что в спектрах поверхности древесины, модифицированной составами на основе масла, отсутствуют колебания в области 1660 см⁻¹, соответствующие ненасыщенным связям жирных кислот.

Закрепление сополимеров на поверхности древесины контролировали гравиметрически. Из данных табл. 2 видно, что при использовании растворов сополимеров АлМА/ФМА и ГМА в МЭК наблюдаемые привесы составляют порядка 1 мас. %. Формирование полимерных покрытий из растворов МЭК происходит в результате полного испарения растворителя. В случае примене-

 $^{^{1}}M_{
m n}$ — среднечисловая молекулярная масса; $^{2}M_{
m w}$ — среднемассовая молекулярная масса; $^{3}T_{
m g}$ — температура стеклования

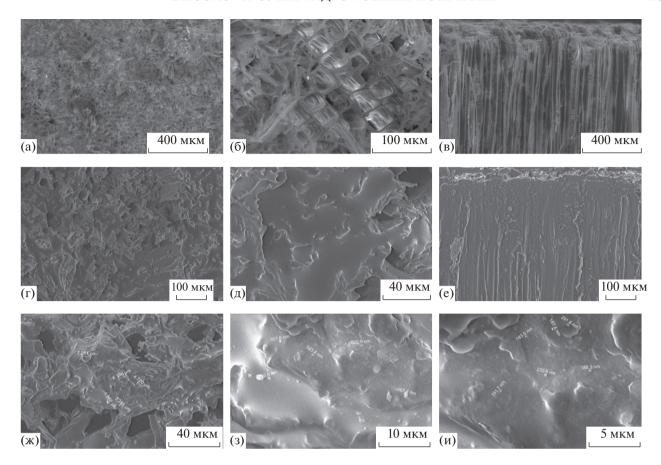


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности древесины при различном увеличении: (а, б) исходная в поперечном направлении, масштабные отрезки 400 и 100 мкм; (в) тангенциальное направление, 400 мкм. (г-и) Поверхность древесины, модифицированная пропиткой на основе льняного масла с добавкой сополимеров: поли-(CMA-со-ГМA) в поперечном направлении, масштабные отрезки (г) 100 и (д) 40 мкм, (е) в тангенциальном направлении — 100 мкм; поли-(ГБМА-со-ГМA) в поперечном направлении (ж) 40, (3) 10, (и) 5 мкм.

ния пропиточных растворов на основе льняного масла наблюдается проникновение масла в межволоконное пространство по открытым порам и формирование пленки на поверхности срезов и клеточных стенок, что значительно увеличивает массу образцов.

Сополимеры на основе АлМА возможно использовать в качестве функциональных добавок к пропиточным составам на основе масел, что обусловлено совместимостью триглицеридов масла и сополимеров. Однако, состав сополимера и структура углеводородного заместителя, отвечающая за гидрофобные свойства, оказывает критическое влияние на растворимость сополимера в масле. Так для состава сополимеров [АлМА] : [ГМА], равного 1:1.5, при количестве атомов углерода в боковой цепи мономерного звена менее 12 наблюдается набухание и лишь частичное растворение, а сополимеры ФМА и ГМА не растворяются в льняном масле. Поэтому для повышения растворимости сополимеров АлМА/ФМА и ГМА необходимо использование смесевой системы растворителей (льняное масло – МЭК). Из табл. 2 видно,

что это приводит к незначительному снижению массовых привесов с 25 до 20 мас. %. Необходимо отметить, что добавка сополимера в состав композиций для пропитки практически не влияет на

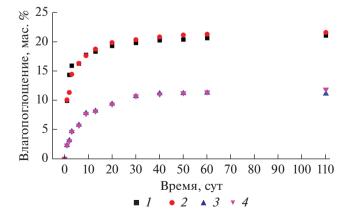


Рис. 2. Динамика влагопоглощения древесины: (*1*) A0; (*2*) D4; (*3*) A4; (*4*) D1.

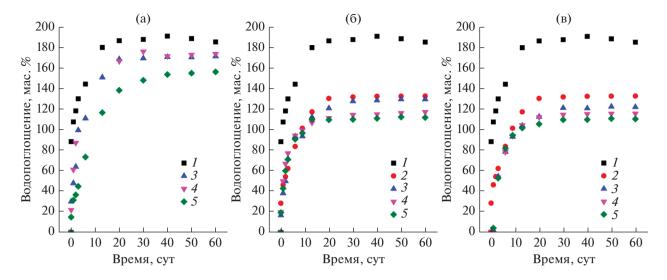


Рис. 3. Водопоглощение древесины, пропитанной растворами сополимеров в: (а) МЭК; (б) льняном масле с концентрацией модификатора 3 мас. %; (в) смесевом растворителе [льняное масло] : [МЭК] в соотношении 3 : 1: I — исходная древесина; 2 — льняное масло без модификатора; 3 — поли-(ЛМА-со-ГМА); 4 — поли-(ТДМА-со-ГМА); 5 — поли-(СМА-со-ГМА).

показатель массового привеса, основной вклад обеспечивается льняным маслом.

Морфологические особенности исходной и модифицированной древесины сосны изучали методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 видно, что поперечный срез исходной древесины представляет собой систему открытых микрокапилляров, выполняющих водопроводящую функцию, с размером около 30 мкм. В результате обработки древесины пропиточными составами на основе масла на поверхности наблюдается формирование полимерной пленки, образованной за счет полимеризации масла (рис. 1г, 1д). Пленка частично закрывает проводящую систему исходной древесины. На фотографиях поверхности слома исходной и модифицированной древесины (рис. 1в, 1е) в тангенциальном направлении видно, что пропиточные составы

проникают в систему транспорта воды с образованием новой поверхности из масляной пленки. Из рис. 1ж видно, что при модификации древесины из растворов сополимеров в смесевом растворителе формируется несплошное полимерное покрытие, и сохраняется система пор. Интересная особенность обнаружена при формировании полимерного покрытия на основе сополимеров ФМА и ГМА, несовместимых с льняным маслом (рис. 1ж-1и): при образовании полимерной пленки из смесевого растворителя наблюдается композиционная неоднородность с вкраплениями (выступами) полимерного модификатора микро- (1.5-7 мкм) и нанометрового (200-600 нм) размера. Эта особенность является преимуществом благодаря образованию нового уровня шероховатости, но, вероятно, может приводить к формированию областей, обедненных

Таблица 2. Изменение массы образцов древесины при варьировании состава водоотталкивающих пропиток

Модификатор	Изменение массы древесины, % при варьировании растворителя						
	МЭК	льняное масло	смесь 1*	смесь 2*			
Без модификатора	_	25.0	20.1	18.7			
Поли-(ЛМА-со-ГМА)	0.8	24.6	21.2	18.0			
Поли-(ТДМА-со-ГМА)	1.1	24.9	21.1	20.2			
Поли-(СМА-со-ГМА)	1	23.7	23.5	20.4			
Поли-(ТЭМА-со-ГМА)	0.6	_	_	20.9			
Поли-(ГИМА-со-ГМА)	0.7	_	_	20.7			
Поли-(ГБМА-со-ГМА)	0.7	_	_	21.3			

^{*} Смесь 1: льняное масло : $M \ni K = 3 : 1$; Смесь 2: льняное масло : $M \ni K = 1 : 1$.

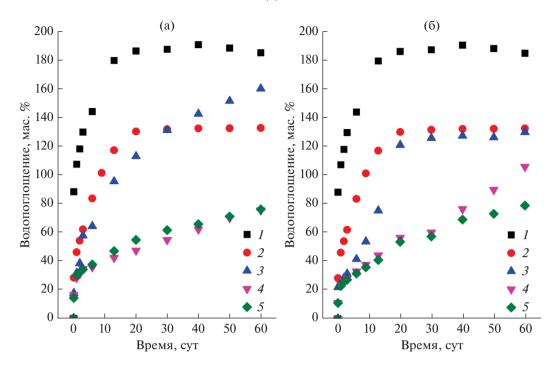


Рис. 4. Водопоглощение древесины, пропитанной растворами сополимеров ФМА и ГМА в: (а) МЭК; (б) смесевом растворителе [льняное масло] : [МЭК] в соотношении 1:1:1- исходная древесина; 2- льняное масло без модификатора; 3- поли-(ГЭМА-со-ГМА); 4- поли-(ГИМА-со-ГМА); 5- поли-(ГБМА-со-ГМА).

вводимым полимерным модификатором. Модификация древесины полимерами из раствора в метилэтилкетоне позволяет сохранить естественную структуру древесины, при этом не наблюдается изменения внешнего вида образцов с сохранением светлой окраски (микрофотографии представлены в дополнительных материалах на рис. 4).

Начальные углы смачивания на поверхности исходной высушенной древесины на гранях с разным направлением волокон одинаковы и лежат вблизи 120° (табл. 3). Следует отметить, что значения углов смачивания для исходной древесины получены в начальный момент времени после постановки капли, и такое состояние неустойчиво [38, 39]. Ранее нами в работе [32] показано, что полное впитывание древесиной капли воды наблюдается менее чем за минуту. При этом модификация поверхности древесины сополимерами ГМА и АлМА проходит в поверхностном слое, сохраняет открытые микрокапилляры, и углы смачивания сохраняются около 150° и более в течение 2 ч. Пропитка льняным маслом без полимерного модификатора не приводит к увеличению углов смачивания, поскольку на поверхности формируемой пленки остаются неэкранированные кислородсодержащие группы, способные к взаимодействию с молекулами воды. Однако образуемая пленка позволяет стабилизировать систему за счет уменьшения скорости впитывания воды. Введение в состав льняного масла функциональных сополимеров на основе АлМа/ФМА и ГМА позволяет

придать поверхности древесины высоко- и супергидрофобные свойства. С увеличением длины углеводородного и фторалкильного заместителя наблюдается увеличение углов смачивания от 136° до 154° на поверхности древесины поперек волокон, через капиллярную систему которой и осуществляется основной транспорт воды. Необходимо отметить, что в результате модификации поверхности древесины растворами сополимеров в метилэтилкетоне удается достигнуть эффекта супергидрофобности с углами смачивания до 160°. Это обусловлено увеличением на поверхности концентрации гидрофобных заместителей сополимеров, обеспечивающих водоотталкивающие свойства, и, при этом, отсутствует пленка на основе триглицеридов, приводящая к сглаживанию рельефа поверхности.

Химический анализ исходной и модифицированной древесины позволяет определить содержание модификатора на поверхности и в приповерхностном слое (до 400 мкм). Изучение химического состава приповерхностного слоя проводили методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. В состав исходной древесины входит только углерод (60.6 ат. %) и кислород (39.4 ат. %), что согласуется с литературными данными. Из полученных экспериментальных данных видно, что в результате пропитки древесины льняным маслом наблюдается увеличение концентрации атомов углерода, соответствующих алкильным фрагментам триглицеридов. В составе

Таблица 3. Начальные углы смачивания на поверхности древесины сосны в результате модификации

Модификатор	Растворитель	Обозначение состава		Температура	Угол смачивания, град	
W		A0			Поперек волокон	121 ± 3
Исходная древесина		AU	_	_	Вдоль волокон	119 ± 2
_		A1	30	20	Поперек волокон	98 ± 1
					Вдоль волокон	79 ± 3
	Льняное масло	A2		140	Поперек волокон	113 ± 2
					Вдоль волокон	112 ± 2
		A3	120	20	Поперек волокон	110 ± 2
					Вдоль волокон	81 ± 3
		A4		140	Поперек волокон	116 ± 1
					Вдоль волокон	114 ± 1
	Льняное масло	B1		140	Поперек волокон	136 ± 2
					Вдоль волокон	129 ± 1
	Льняное масло	B2			Поперек волокон	140 ± 3
Поли(ЛМА-со-ГМА)	МЭК (3:1)	D2	120		Вдоль волокон	137 ± 3
TIOSIM(STIVILLE CO. LIVILLE)	Льняное масло	В3	120	110	Поперек волокон	143 ± 3
	МЭК (1:1)	ВЗ			Вдоль волокон	140 ± 3
	мэк	B4			Поперек волокон	153 ± 4
	WOK	D 4			Вдоль волокон	144 ± 4
Поли(ТДМА-со-ГМА)	Льняное масло Льняное масло	C1		140	Поперек волокон	140 ± 3
					Вдоль волокон	135 ± 3
		C2	120		Поперек волокон	143 ± 2
	МЭК (3:1)				Вдоль волокон	140 ± 2
	Льняное масло	С3			Поперек волокон	145 ± 3
	МЭК (1 : 1) МЭК				Вдоль волокон	140 ± 3
		C4			Поперек волокон	154 ± 4
					Вдоль волокон	145 ± 3
	Льняное масло МЭК (3:1) Льняное масло МЭК (1:1) МЭК	D1 D2 D3	120	140	Поперек волокон	150 ± 3
					Вдоль волокон	140 ± 2
					Поперек волокон	149 ± 4
Поли(СМА-со-ГМА)					Вдоль волокон	143 ± 2
					Поперек волокон	150 ± 4
					Вдоль волокон	146 ± 3
		D4			Поперек волокон	154 ± 4
					Вдоль волокон	145 ± 4
	Льняное масло	E3	120	140	Поперек волокон	148 ± 4
Поли(ТЭМА-со-ГМА)	МЭК (1 : 1) МЭК	E4			Вдоль волокон	137 ± 1
					Поперек волокон	157 ± 5
					Вдоль волокон	140 ± 5
Поли(ГИМА-со-ГМА)	МЭК	F3 F4	120	140	Поперек волокон	151 ± 3
					Вдоль волокон	139 ± 4
					Поперек волокон	159 ± 4
					Вдоль волокон	145 ± 5
Поли(ГБМА-со-ГМА)	Льняное масло МЭК (1:1)	G3	120	140	Поперек волокон	151 ± 4
		33			Вдоль волокон	147 ± 3
	МЭК	G4			Поперек волокон	160 ± 5
					Вдоль волокон	147 ± 5

		Концентрация, ат. %								
Глубина анализа, мкм	A4		D2		G3		G4*			
	О	С	О	С	О	С	F	О	С	F
0	22.3	77.7	23.5	76.5	21.8	69.5	8.7	34.1	61.4	4.4
100	28.6	71.4	25.2	74.8	29	70.3	0.7	37.2	61.7	1.1
250	28.9	71.1	29.3	70.7	32	68	0	36.8	62.3	0.9
400	30.1	69.9	30.4	69.6	30	70	0	34	64.8	1.1

Таблица 4. Химический состав поверхности слома образца древесины сосны в зависимости от состава пропитки

сополимеров АлМА и ГМА отсутствуют индикаторные элементы, что не позволяет оценить количество закрепленного сополимера. Однако, при введении в состав пропитки метилэтилкетона данные элементного анализа показывают уменьшение общей концентрации атомов углерода на поверхности модифицированных образцов, что связано с уменьшением толщины образуемого покрытия, и согласуется с данными гравиметрии. В результате пропитки древесины составами на основе масла наблюдается увеличенная концентрация углерода (порядка 70 ат. %) в приповерхностном слое, что будет оказывать определяющее влияние на стабильность водоотталкивающих свойств.

Из данных элементного анализа видно, что на поверхности образцов, модифицированных составами с сополимерами на основе ФМА и ГМА. содержащих индикаторный элемент, детектируется достаточно высокая концентрация фтора до 8.7 ат. %. Из данных элементного анализа поверхности слома образцов (табл. 4, рис. 5 в дополнительных материалах) видно увеличенное содержание углерода, свидетельствующее о проникновении пропиточного состава в структуру древесины. Однако, в случае использования состава на основе смеси растворителей сополимер детектируется только в приповерхностном слое толщиной до 100 мкм. Это обусловлено образованием композиционной неоднородности и осаждения функционального сополимера в приповерхностном слое образца в результате несовместимости масла и сополимеров ФМА и ГМА. При этом необходимо отметить, что сополимер распределен по всей поверхности древесины, что подтверждается элементным анализом в режиме картирования с площади 0.5 мм² (изображения представлены в дополнительных материалах на рис. 6): в качестве основных элементов детектируются кислород, углерод и фтор, которые равномерно распределены по всей поверхности.

Приведенные ранее начальные углы смачивания свидетельствуют лишь об изменении свойств на границе раздела фаз, и необходимо изучение водоотталкивающих характеристик модифици-

рованных материалов при длительных контактах с водными средами. Одним из важных технологических параметров использования изделий из древесины является показатель влагопоглощения. Модификация полимерными гидрофобными агентами из раствора в МЭК не приводит к заполнению пор древесины и сохраняет систему транспорта жидкости, что позволяет водяному пару проникать и сорбироваться. Из рис. 2 видно, что в данном случае параметр влагопоглощения модифицированной древесины через 110 сут не отличается от исходной и находится в диапазоне от 20.5 до 21.2%. Использование льняного масла в качестве основы пропиточного состава за счет образования пленки на поверхности системы капилляров и поперечного среза древесины приводит к замедлению и уменьшению сорбции влаги в два раза.

Основным параметром, характеризующим водоотталкивающие свойства модифицированной древесины, является показатель водопоглощения при погружении в воду. Использование для модификации растворов сополимеров на основе АлМА и ГМА в метилэтилкетоне приводит к заметному снижению водопоглощения (рис. 3а). Изучение динамики процесса водопоглощения показывает замедление процесса сорбции влаги на начальных этапах выдержки образцов в воде. Спустя двое суток исходная древесина набирает 118 мас. %, а модифицированная сополимером поли-(ГМА-со-СМА) 60 мас. %. Необходимо отметить, что длительный контакт с водной средой сопровождается значительным увеличением массы образцов древесины спустя 60 сут: исходная — 185 мас. %, модифицированная — 150 мас. %. Использование классического водозащитного агента — льняного масла, приводит к снижению данного показателя до 135% после 60 сут контакта с водой. Следует отметить, что варьирование условий модификации (время пропитки и температура) не влияет на количество поглощаемой образцами воды (зависимость представлена в дополнительных материалах на рис. 7).

Добавка функциональных сополимеров АлМА и ГМА в состав льняного масла обеспечивает уси-

^{*} Для образца G4 глубина анализа составляет: 0; 200; 400; 600 мкм.

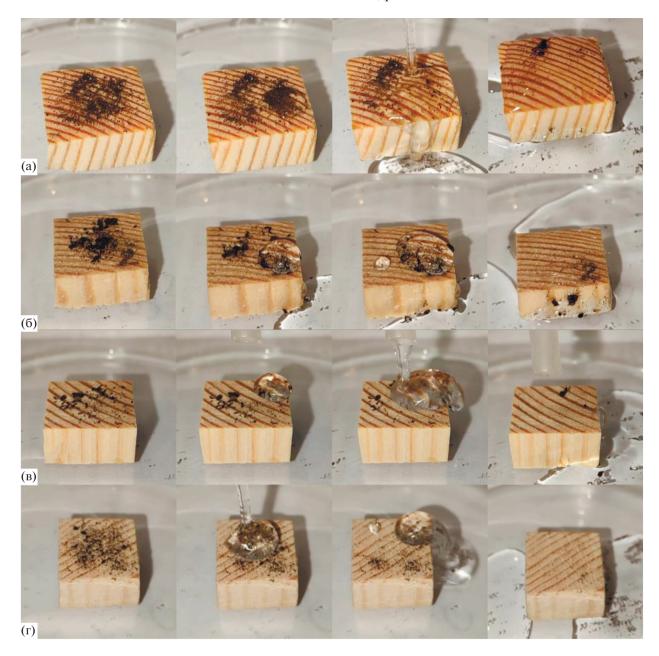


Рис. 5. Демонстрация эффекта самоочищения поверхности древесины, пропитанной: (а) A4; (б) D2; (в) G3; (г) G4; в результате воздействия струи воды и капель крупного размера.

ление гидрофобных свойств, что отражается в увеличении начальных углов смачивания, и обеспечивает снижение скорости водопоглощения для всех образцов модифицированной древесины (рис. 36, 3в). В данном случае наблюдается синергетический эффект, обусловленный проникновением масла в структуру древесины с созданием пленки, препятствующей транспорту воды, и водоотталкивающих характеристик сополимера. Стоит отметить, что длина углеводородного заместителя полимерного модификатора оказывает влияние на водоотталкивающие свойства. Лучший показа-

тель водопоглощения в 110 мас. % через 60 сут контакта с водной средой наблюдается для сополимера поли- $(\Gamma MA$ -co-CMA).

Использование фторсодержащих полимерных модификаторов позволяет значительно увеличить водоотталкивающие характеристики модифицированных образцов (рис. 4). С увеличением количества атомов фтора в мономерном звене наблюдается уменьшение показателя водопоглощения. Лучшими водоотталкивающими свойствами обладают образцы, модифицированные поли-(ГМА-со-ГБМА). Из рис. 4 видно, что на 2-е сут

модифицированная древесина набирает порядка 30 мас. %, а на 60-е — 75 мас. %.

Одним из главных показателей практического применения супергидрофобных материалов является эффект самоочищения поверхности. На рис. 5 представлен ряд фотографий воздействия струи и больших капель воды на загрязнения на модифицированной поверхности древесины в разный момент времени. Выше показано, что использование льняного масла придает поверхности древесины водозащитные свойства. Из рис. 5а видно, что при взаимодействии с водой наблюдается смачивание, и часть загрязнений остается на поверхности. Добавка функциональных сополимеров АлМА/ФМА и ГМА обеспечивает достижение высоко- и супергидрофобных свойств. Видно, как капли воды отскакивают от супергидрофобной поверхности, и частицы почвы переходят на границу раздела фаз жидкость-пар (видео представлено в дополнительных материалах), что демонстрирует достижение эффекта самоочищения модифицированной поверхности.

В работе [25] авторами показано, что использование эпоксидированного льняного масла позволяет снизить показатель водопоглощения до 3 раз через 48 ч контакта с водой, однако не приведены данные по измерению гидрофобных характеристик поверхности обрабатываемых материалов. Авторами [27] в результате модификации поверхности древесины эпоксидированным льняным маслом с добавками карнаубского воска удалось достигнуть высокогидрофобного состояния с углами смачивания до 140° и снижения водопоглощения в 2 раза через 48 ч контакта с водой. Предлагаемая нами модификация древесины пропиточными составами на основе льняного масла с добавками функциональных сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов позволяет обеспечить супергидрофобные свойства на поверхности с углами смачивания до 154° и снизить показатель водопоглощения в 4.5 раза после контакта с водой в течение 48 ч и в 2.5 раза после 60 сут.

выводы

Таким образом, модификация поверхности древесины сосны составами на основе льняного масла с введением добавок сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов позволяет сохранить естественный вид и достигнуть высоко- и супергидрофобных свойств с начальными углами смачивания до 154° в случае использования фторалкилметакрилатов. В результате формирования полимерного покрытия на основе сополимеров ФМА и ГМА наблюдается образование новой фазы полимерного модификатора с системой выступов микро- (1.5–7 мкм) и нанометрового (200–600 нм) размера, при этом элементный анализ поверхности в режиме картиро-

вания показывает равномерное распределение сополимера по поверхности древесины с концентрацией атомов фтора до 8.7 ат. %. Изучение поверхности слома модифицированных образцов древесины методом энергодисперсионного анализа показывает проникновение пропиточных составов в систему транспорта воды на глубину более 400 мкм. Установлено, что увеличение количества фтора в мономерном звене от 3 до 7 атомов и длины алкильного заместителя от С12 до С18 в составе сополимера ГМА и АлМА оказывает незначительное влияние на повышение начальных углов смачивания, однако, обеспечивает замедление сорбции влаги на начальных этапах выдержки образцов в воде и, по сравнению с исходным льняным маслом, приводит к снижению показателя водопоглощения (согласно ГОСТ 21523.5-77) до 2 раз. Спустя 60 сут водопоглощение исходной древесины составило 185 мас. %, модифицированной льняным маслом — 130 мас. %, модифицированной льняным маслом с добавкой поли- $(\Gamma MA-co-\Gamma BMA)$, -75 mac. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 19-73-10147.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lin W.*, *Huang Y.*, *Li J.*, *Liu Z.*, *Yang W.*, *Li R.*, *Chen H.*, *Zhang X.* Preparation of highly hydrophobic and antifouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane. // Cellulose. 2018. V. 25. P. 7341.
- Song L., Zhang X., Wang Z., Bai Y., Feng Y., Yao J. Metal-ion induced surface modification for durable hydrophobic wood // Adv. Mater. Interfaces. 2020. V. 7. P. 2001166.
- 3. Chen C., Kuang Y., Zhu S., Burgert I., Keplinger T., Gong A., Li T., Berglund L., Eichhorn S.J., Hu L. Structure—property—function relationships of natural and engineered wood // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 642.
- 4. Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Bondarenko G.V., Kargin V.F. Formation of the pore structure of modified wood by treatment with heat and water // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. P. 1997.
- Kumar R.N., Pizzi A. Surface modification of wood // Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials. 2019. P. 223–238.
- Pelaez-Samaniego M.R., Yadama V., Lowell E. and Espinoza-Herrera R. A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties // Wood Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 1285.
- 7. Riedl B., Angel C., Prégent J., Blanchet P., Stafford L. Effect of wood surface modification by atmospheric-pressure plasma on waterborne coating adhesion // BioResources. 2014. V. 9. P. 292.
- Podgorski L., Chevet B., Onic L., Merlin A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments // Int. J. Adhes. Adhes. 2000. V. 20. P. 103.

- Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies a review // iForest Biogeosciences For. 2017. V. 10. P. 895.
- Deka M., Saikia C.N. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property // Bioresour. Technol. 2000. V. 73. P. 179.
- 11. *Saji A*. Dimensional stabilization of engineered wood floor using linseed oil and paraffin wax impregnation // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. 2021. V. 9. P. 776.
- 12. Kocaefe D., Huang X., Kocaefe Y. Dimensional stabilization of wood // Curr. For. Reports. 2015. V. 1. P. 151.
- 13. Safin R.R., Beliakova E.A., Mukhtarova A.R. Heat treatment of wood in liquids // Solid State Phenom. 2018. V. 284. P. 975.
- Chengyu Wang, Cheng Piao C.L. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 119. P. 1667.
- 15. Engelund E.T., Thygesen L.G., Svensson S., Hill C.A.S. A critical discussion of the physics of wood—water interactions // Wood Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 141.
- 16. Lozhechnikova A., Vahtikari K., Hughes M., Österberg M. Toward energy efficiency through an optimized use of wood: the development of natural hydrophobic coatings that retain moisture-buffering ability // Energy Build. 2015. V. 105. P. 37.
- 17. *Kluev A.Y., Skakovskii E.D., Rozhkova E.I., Kozlov N.G., Molchanova O.A., Puchkova N.V.* Synthesis and investigation of antiseptic rosin-based compositions // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. P. 230.
- 18. *Jebrane M., Franke T., Terziev N., Panov D.* Natural weathering of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood treated with epoxidized linseed oil and methyltriethoxysilane // Wood Mater. Sci. Eng. 2017. V. 12. P. 220.
- Megnis M., Olsson T., Varna J., Lindberg H. Mechanical performance of linseed oil impregnated pine as correlated to the take-up level // Wood Sci. Technol. 2002. V 36 P 1
- Ahmed S.A., Morén T., Sehlstedt-Persson M., Blom Å. Effect of oil impregnation on water repellency, dimensional stability and mold susceptibility of thermally modified European aspen and downy birch wood // J. Wood Sci. 2017. V. 63. P. 74.
- 21. *Humar M., Lesar B.* Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood-decay fungi and water uptake // Int. Biodeterior. Biodegradation. 2013. V. 85. P. 223.
- Koski A., Ahonen R. Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection. 2008. ISBN 9789514287220.
- Lazzari M., Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil // Polym. Degrad. Stab. 1999. V. 65. P. 303.
- 24. *Juita Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Mackie J.C.* Low temperature oxidation of linseed oil: a review // Fire Sci. Rev. 2012. V. 1. P. 3.
- 25. Temiz A., Kose G., Panov D., Terziev N., Alma M.H., Palanti S., Akbas S. Effect of bio-oil and epoxidized linseed oil on physical, mechanical, and biological properties of treated wood // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 130. P. 1562.
- Chen J., Soucek M.D., Simonsick W.J., Celikay R.W. Epoxidation of partially norbornylized linseed oil // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. P. 2042.

- 27. *Chen J., Wang Y., Cao J., Wang W.* Improved water repellency and dimensional stability of wood via impregnation with an epoxidized linseed oil and carnauba wax complex emulsion // Forests, 2020, V. 11, P. 271.
- Chen J., Soucek M.D., Simonsick W.J., Celikay R.W. Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil // Polymer (Guildf). 2002. V. 43. P. 5379.
- 29. *Tan S.G.*, *Chow W.S.* Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review // Polym. Plast. Technol. Eng. 2010. V. 49. P. 1581.
- 30. Jebrane M., Fernández-Cano V., Panov D., Terziev N., Daniel G. Novel hydrophobization of wood by epoxidized linseed oil. Part 1. Process description and antiswelling efficiency of the treated wood // Holzforschung. 2015. V. 69. P. 173.
- 31. Jebrane M., Fernández-Cano V., Panov D., Terziev N., Daniel G. Novel hydrophobization of wood by epoxidized linseed oil. Part 2. Characterization by FTIR spectroscopy and SEM, and determination of mechanical properties and field test performance // Holzforschung. 2015. V. 69. P. 179.
- 32. Kolyaganova O., Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Le M.D., Kharlamov V.O., Bryuzgina E.B., Navrotsky A.V., Novakov I.A. Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. P. 51636.
- 33. Gallyamov M.O., Nikitin L.N., Nikolaev A.Y., Obraztsov A.N., Bouznik V.M., Khokhlov A.R. Formation of superhydrophobic surfaces by the deposition of coatings from supercritical carbon dioxide // Colloid J. 2007. V. 69. P. 411.
- 34. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Usp. Khim. 2008. V. 77. P. 619.
- 35. *Klimov V.V.*, *Bryuzgin E.V.*, *Navrotskiy A.V.*, *Novakov I.A.* Superhydrophobic behavior of coatings based on fluoroalkyl methacrylate copolymers on a textured aluminum surface // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 25. P. 101255.
- 36. Zdyrko B., Swaminatha Iyer K., Luzinov I. Macromolecular anchoring layers for polymer grafting: comparative study // Polymer (Guildf). 2006. V. 47. P. 272.
- 37. Köthe M., Müller M., Simon F., Komber H., Jacobasch H.-J., Adler H.-J. Examination of poly(butadiene epoxide)-coatings on inorganic surfaces // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 1999. V. 154. P. 75.
- Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. P. 1754.
- Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Repin S.A., Navrotskiy A.V., Novakov I.A. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 419. P. 454.

УЛК 537.533.9+544.722.132+544.725.2

ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ГИДРОФОБНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ

© 2022 г. Л. И. Кравец^{1, *}, М. А. Ярмоленко², А. В. Рогачев², Р. В. Гайнутдинов³, В. А. Алтынов¹, Н. Е. Лизунов¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри, д. 6, г. Дубна, Московская обл., 141980 Россия ²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ул. Советская, д. 104, Гомель, 246019 Беларусь

³Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский пр., д. 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kravets@jinr.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г. После доработки 13.05.2022 г. Принята к публикации 16.05.2022 г.

Рассмотрены способы формирования покрытий на поверхности гидрофильной трековой мембраны из полиэтилентерефталата с помощью метода электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. Показано, что применение ланного метола при использовании в качестве мишени лля лиспергирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полипропилена позволяет получать на поверхности мембраны гидрофобные и высокогидрофобные покрытия с морфологически развитой структурой. Осаждение на их поверхности тонкого слоя политетрафторэтилена электронно-лучевым диспергированием приводит к формированию супергидрофобного покрытия. Для получения на поверхности мембраны однослойного супергидрофобного покрытия в качестве мишени использован политетрафторэтилен. Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии исследованы морфология и структура поверхности полученных композиционных мембран. Химический состав осажденных на поверхности трековой мембраны полимерных покрытий изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что композиционные мембраны разработанного образца могут быть использованы в процессах опреснения водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Установлено, что использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстой гидрофильной основой позволяет повысить производительность процесса мембранной дистилляции.

DOI: 10.31857/S0023291222040085

ВВЕДЕНИЕ

Для опреснения соленых и солоноватых вод перспективно использование метода мембранной дистилляции (МД), в основе которого лежит проницаемость микропористой мембраны для водяного пара при одновременной непроницаемости для воды [1—3]. Данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими процессами разделения (дистилляция, электродиализ, обратный осмос и др.), основным из которых является высокая селективность разделения. Рабочие температуры в процессе мембранной дистилляции значительно ниже (обычно температура разделяемой смеси находится в диапазоне от 50 до 80°С), чем в традиционном процессе дистилляции. Поэтому в этом

случае нет необходимости нагревать смесь до температуры кипения. Это делает данный процесс экономически привлекательным. Поскольку движущей силой МД является разность температур, а не давлений, то рабочие давления по сравнению с такими мембранными процессами, как обратный осмос, невелики. Это делает процесс мембранной дистилляции технологически более безопасным. Кроме того, при проведении МД тепловые потери в окружающую среду незначительны по сравнению с другими процессами.

Для проведения процесса мембранной дистилляции применяют мембранно-дистилляционные модули. В настоящее время известны четыре основных варианта конфигураций модуля для реа-

лизации данного процесса: мембранный дистиллятор с прямого контакта, мембранный дистиллятор с воздушным зазором, мембранный дистиллятор с газовой сдувкой конденсата и вакуумный мембранный дистиллятор [4, 5]. Конфигурация модуля с воздушным зазором является оптимальной, поскольку имеющийся воздушный зазор обеспечивает значительное снижение теплопотерь по сравнению с другими модулями благодаря наличию конденсирующей перегородки и большей разности температур между горячей и охлажденной поверхностями, а также обеспечивает более высокую тепловую энергию для испарения воды [6].

Основным элементом в разделительных модулях, применяемых в процессах мембранной дистилляции, являются мембраны. Как правило, для этих целей используются производимые промышленностью гидрофобные микрофильтрационные мембраны из полипропилена, поливинилиденфторида и политетрафторэтилена в виде пленок, трубок или волокон [7, 8], которые имеют значительное сопротивление массообмену и, вследствие этого, низкую производительность. Для успешной реализации процессов опреснения соленых и солоноватых вод необходимо создание нового поколения высокопроизводительных мембран, эффективных в термоградиентных (протекающих под действием градиента температуры) процессах разделения, к которым относится метод мембранной дистилляции. В литературе имеется незначительное число работ, посвященных вопросам создания мембран, специально предназначенных для мембранной дистилляции. Лишь в последние 5-10 лет появились публикации, посвященные получению специальных мембран для этого процесса и изучению их поверхностных и структурных характеристик. Среди них можно отметить работы, в которых были предприняты попытки с помощью физико-химических методов получить на поверхности гидрофильных микропористых мембран тонкий гидрофобный слой, который определяет функциональные свойства созданных композиционных мембран. Авторами этих работ показано, что использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстой гидрофильной основой позволяет увеличить поток пермеата через мембрану [9–13].

В этой связи изучение физико-химических закономерностей и технологических принципов направленного изменения структуры и поверхностных свойств гидрофильных мембран путем нанесения на их поверхность гидрофобных покрытий является актуальной задачей. Для этого возможно использование широкого круга методов модифицирования, которые условно разделяются на растворные и безрастворные методы. Среди растворных способов можно выделить химические и электрохимические методы, метод пропиткой гидрофобизирующими агентами или нанесения

тонких пленок Ленгмюра—Блоджетт [14, 15]. Основными преимуществами данных способов являются доступность и технологическая простота. Однако, основная проблема использования композиционных мембран этого типа связана с недостаточной стабильностью их поверхностных свойств и, соответственно, с недостаточной стабильностью разделительных характеристик.

Альтернативой растворных способов нанесения покрытий является применение безрастворных физико-химических методов модифицирования, в результате которых образуются химические связи между покрытиями и макромолекулами поверхностного слоя мембран. Особое место в этой группе методов занимает метод осаждения слоя полимера, синтезированного в плазме [16–18]. Данный метод обладает большими преимуществами: позволяет регулировать толщину осажденного слоя полимера, обеспечивает его высокую адгезию, характеризуется малым временем проведения процесса и возможностью применения в качестве прекурсоров широкого круга органических и элементорганических соединений. Применение этого метода в случае полимеризации органических соединений, содержащих функциональные группы, позволило получить на поверхности трековых мембран полимерные слои гидрофильной природы [19]. Однако, попытка использовать метод плазмохимической полимеризации с целью получения гидрофобного слоя полимера на поверхности мембран не приводит к положительным результатам. Проведенные исследования показали, что на поверхности осажденных покрытий при использовании в качестве прекурсоров соединений, не содержащих функциональные группы, например, ацетилена [20], тетрафторэтана [21] или перфторгексана [22], присутствуют кислородсодержащие функциональные группы, образование которых связано с окислением при выносе образцов на воздух, а также с наличием остаточного кислорода в вакуумной реакционной камере [23]. Именно с образованием кислородсодержащих групп в поверхностном слое осажденных полимерных покрытий связаны недостаточно высокие значения углов смачивания полученных покрытий.

Для осаждения тонких гидрофобных покрытий на поверхности пористых мембран возможно также использование ряда современных методов, таких как химическое осаждение из паровой фазы [24], золь-гель метод [25], фотохимическая прививка [26] и др. Однако, наибольший интерес представляет формирование покрытий из активной газовой фазы, образованной путем диспергирования полимеров в результате воздействия лазерного излучения [27], плазмы высокочастотного разряда [28, 29] или пучка ускоренных электронов [30, 31]. Эти методы являются высокотехнологичными, производительными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых покрытий в

широком диапазоне [32], а также получать супергидрофобные покрытия на поверхности твердых тел [28, 33, 34]. В ряде публикаций последних лет было показано, что использование двухслойных композиционных мембран с тонким микропористым слоем, обладающим супергидрофобными свойствами, для мембранной дистилляции позволяет повысить эффективность этого процесса [35, 36]. В связи с этим поиск новых методов получения двухслойных полимерных мембран, в составе которых один из слоев имеет супергидрофобную природу, является весьма актуальным.

Существует два основных подхода для создания супергидрофобных поверхностей, у которых угол смачивания водой выше 150°: образование микро- или наноструктур с высокой степенью шероховатости на поверхности гидрофобных материалов, к которым в первую очередь относятся соединения на основе кремния и фтора, или нанесение гидрофобных покрытий на поверхности с высокой степенью шероховатости [37]. В данной работе с помощью метода электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме исследованы способы формирования одно- и двухслойных супергидрофобных покрытий на поверхности гидрофильной трековой мембраны из полиэтилентерефталата, реализующие оба подхода.

Для образования на поверхности мембраны однослойного супергидрофобного покрытия с высокой степенью шероховатости в качестве мишени использовали политетрафторэтилен. При формировании двухслойного супергидрофобного покрытия на первом этапе с целью получения покрытия с высокой степенью шероховатости в качестве мишени применяли полипропилен и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, на поверхность которого на втором этапе наносили тонкий слой политетрафторэтилена. Для определения эффективности композиционных мембран разработанного образца использован процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах по модифицированию использовали трековую мембрану (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с эффективным диаметром пор 250 нм, полученную на основе полимерной пленки Лавсан (ГОСТ 24234-80, Россия) плотностью 1.40 г/см³ и номинальной толщиной 10.0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне У-400 положительно заряженными ионами криптона с энергией \sim 3 МэВ/нуклон. Флюенс ионов составлял 2 \times 10^8 см $^{-2}$. Химическое травление облученной пленки для образования пор проводили при температуре 75°С в водном растворе гид-

роксида натрия с концентрацией 3 моль/л по методике [38]. До начала травления для увеличения избирательности процесса травления треков облученную пленку подвергали воздействию УФизлучения с максимальной длиной волны спектра испускания 310-320 нм. При исследовании процесса мембранной дистилляции также использовали образцы трековой мембраны из полипропилена (ПП ТМ) с эффективным диаметром пор 250 нм. Для изготовления мембраны исходную пленку Torayfan T2372 (Toray Co., Japan) толщиной 10.0 мкм облучали ускоренными на циклотроне ионами криптона. Флюенс ионов составлял 2×10^8 см⁻². Химическое травление облученной пленки проводили при температуре 80°C в водном растворе оксида хрома(VI) с концентрацией 1000 г/л по методике [39].

Покрытия на поверхность ПЭТФ трековой мембраны размером 20 × 30 см² наносили осаждением из активной газовой фазы, формируемой электронно-лучевым диспергированием (ЭЛД) полимеров в вакууме. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую получать пучки с энергией 0.8-1.6 кэВ и площадью сечения $(5-10) \times 10^{-4} \text{ м}^2$. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло $4 \times 10^{-3}~\Pi a$. температура поверхности подложки ~300 К. Мишенями для нанесения покрытий служили порошки изотактического полипропилена (ПП) со средней молекулярной массой 9.7×10^4 г/моль и плотностью 0.91 г/см³ (Polypropylene Co., Jaрап), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) со средней молекулярной массой 5 × × 10⁶ г/моль (Foresight Global FZE, UAE) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), плотность которого составляла 2.15 г/см³ (Aldrich Co.). Двухслойные покрытия формировали в едином технологическом цикле без разгерметизации вакуумной камеры, автоматически перемещая мишени в зону воздействия электронного пучка. Контроль толщины осаждаемых покрытий осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Схема установки и методика осаждения покрытий подробно описаны в [40].

Характеристики исходных и модифицированных мембран определяли при помощи ряда методик. Количество полимера, осажденного на мембране, находили гравиметрически по привесу массы образца. Газопроницаемость (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при определенном перепаде давления (ΔP) при помощи поплавкового расходомера. По величине газопроницаемости, исходя из уравнения Хагена-Пуазейля [41]:

$$Q = \frac{\pi d^4 N S \Delta P}{128 \eta l},\tag{1}$$

где Q — расход воздуха, η — вязкость воздуха, l — толщина мембраны, S — площадь мембраны, d — диаметр пор, N — плотность пор (число пор на 1 см^2), применяя соответствующую программу, рассчитывали газодинамический (эффективный) диаметр пор. Погрешность определения эффективного диаметра пор не превышала 2%. Объемную пористость мембран рассчитывали исходя из соотношения объема пор к общему объему в единице объема мембраны [42]:

$$\Pi(\%) = \frac{\pi d^2 N}{4} \times 100,\tag{2}$$

где Π — пористость, d — эффективный диаметр пор, N — плотность пор.

Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения "HITACHI" SU-8020 (Јарап). Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Для определения формы каналов пор и контроля толщины осажденных покрытий изучали поперечные сколы мембран. Для получения скола мембраны предварительно подвергали воздействию УФ-излучения с целью разрушения исходной полимерной матрицы. Методика получения поперечного скола мембран подробно описана в [43].

Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями углов смачивания водой, измеренными с помощью установки "Easy Drop DSA100" (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (точность измерения $\pm 1^\circ$). Для измерений использовали деионизованную воду.

Величину LEP (liquid entry pressure, давление жидкости на входе мембраны) для гидрофобных мембран рассчитывали по уравнению Юнга-Лапласа [44]:

$$LEP_{w} = \frac{-2B\gamma_{L}\cos\Theta_{w}}{r_{max}},$$
 (3)

где B — геометрический фактор, определяемый структурой пор мембраны (в случае пор цилиндрической формы B=1), $\gamma_{\rm L}$ — поверхностное натяжение воды в н/м, $r_{\rm max}$ — максимальный размер пор мембраны, $\Theta_{\rm w}$ — угол смачивания водой поверхности мембраны.

Морфологию поверхности мембран изучали методом атомно-силовой микроскопии (ACM) [45] с помощью прибора NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в прерывисто-контактном режиме с использованием кремниевых зондов HA_FM (Tipsnano, Estonia). Поле сканирования составляло 2×2 мкм² с разрешением 512×512 точек на изображение. Основным определяемым параметром являлась поверхностная шероховатость R_{ms} (среднеквадратичное отклоне-

ние профиля поверхности от базовой поверхности), рассчитанная по всем точкам скана [46]. Для того чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, исследовали также сканы меньшей площадью, не содержащие пор.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФ-ЭС) получали с помощью прибора K-Alpha "Thermo Scientific" (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода (Al K_{α} = 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284.6 эВ) [47]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру 0.5 эВ, региональные спектры – при окне пропускания 20 эВ с шагом 0.05 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage совместно с атласами эталонных спектров [47, 48]. Форму пиков аппроксимировали сверткой Гауссовой и Лоренцевой функций.

Экспериментальные исследования по использованию модифицированных мембран для опреснения водного раствора хлорида натрия проводили на лабораторной установке (рис. 1), которая содержала мембранно-дистилляционный модуль (МДМ) с воздушным зазором, устанавливаемый вертикально. Рабочая площадь мембраны составляла 5×10^{-3} м². МДМ состоял из двух камер, разделенных мембраной и сплошной охлаждаемой перегородкой. Толщина воздушного зазора между мембраной и охлаждаемой перегородкой составляла 4 мм. По одной из камер проходил горячий поток (опресняемая вода), по другой двигался поток холодной воды. Горячий поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и водяным термостатом марки LOIP LT-100 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура 65°C. Холодный поток циркулировал по замкнутому контуру между МДМ и жидкостным криостатом марки LOIP FT-211-25 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура 10°C. Температуру горячего и холодного потоков на входе и выходе МДМ контролировали электронными термометрами с ценой деления 0.1°C. Опресняемая вода, концентрация хлорида натрия в которой составляла 15 г/л, и холодная вода термостатировались в специальных емкостях по принципу "водяной бани". Перемещение горячего и холодного потоков осуществлялось насосами марки LOIP LS-301 (Россия). Скорость потока в камерах горячего раствора и холодной воды составляла 600 ± 5 мл/мин. Расходы горячего и холодного потоков контролировали ротаметрами. Конденсат, образующийся на поверхности охлаждаемой перегородки, стекал самотеком через имеющейся в нижней части штуцер в стеклянный измерительный цилиндр.

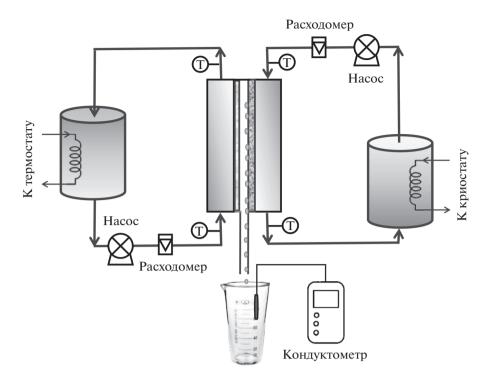


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения процесса мембранной дистилляции.

Использовался объемный метод измерения количества конденсата, получаемого за определенное время. Эффективность процесса мембранной дистилляции оценивали коэффициентом солезадержания, который определяли из соотношения:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100,$$
 (4)

где C_0 — концентрация хлорида натрия в исходном растворе, C_x — концентрация хлорида натрия в конденсате. Концентрацию соли в исходном растворе и конденсате определяли кондуктометрически с помощью прибора Starter 3100C (OHAUS Co., China). Погрешность измерений составляла $\pm 0.5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм и композиционных мембран, полученных путем нанесения на ее поверхность покрытий из ПП и СВМПЭ электронно-лучевым диспергированием исходных полимеров в вакууме, приведены в табл. 1, где каждое экспериментально найденное значение представляет собой результат усреднения трех измерений. Из представленных данных следует, что в процессе модифицирования наблюдается прирост массы образцов мембран, связанный с осаждением покрытий на ее поверхности. Поток воздуха и, как следствие, эффективный диаметр

пор композиционных мембран, рассчитываемый из величины газопроницаемости, уменьшается.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности композиционных мембран (рис. 2) показало, что по мере увеличения толщины осажденного слоя полимера происходит более значительное уменьшение диаметра пор на поверхности мембран. Так, например, для мембраны с покрытием из ПП толщиной 500 нм (рис. 2в) уменьшение диаметра пор более существенно, в сравнении с мембраной, толшина покрытия v которой составляет 200 нм (рис. 26). Вместе с этим, экспериментальные данные показали, что диаметр пор на обратной стороне мембран остается неизменным (рис. 2е). Это свидетельствует о том, что осаждение покрытий происходит лишь на стороне мембран, подвергнутых модифицированию. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме приводит, таким образом, к формированию композиционных мембран, имеющих асимметричную форму пор – диаметр пор на необработанной стороне мембран не изменяется, а на модифицированной стороне происходит его уменьшение. Аналогичные данные получены нами при исследовании модифицирования трековых мембран методом полимеризации в плазме [19].

Исследование морфологии поверхности композиционных мембран методом ACM показывает некоторое различие процессов осаждения покры-

Таблица 1. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ при нанесении на ее поверхность покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования полимеров

		Тип и толщина осажденного слоя полимера					
Параметры	Исходная мембрана	П	П	СВМПЭ			
		200 нм	500 нм	200 нм	500 нм		
Увеличение массы образца, %	_	5.6 ± 0.1	7.8 ± 0.1	5.1 ± 0.1	8.7 ± 0.1		
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4 \mathrm{\Pi a}$, мл/мин см 2	300 ± 10	150 ± 3	75 ± 2	165 ± 4	50 ± 1		
Эффективный диаметр пор, нм	250 ± 5	200 ± 4	165 ± 3	210 ± 4	145 ± 3		
Угол смачивания водой, град	65 ± 1	104 ± 1	102 ± 1	95 ± 1	115 ± 1		
Поверхностная шероховатость, нм (пло- щадь сканирования 2×2 мкм ²)	50.0 ± 0.5	24.5 ± 0.3	20.2 ± 0.3	28.1 ± 0.4	50.4 ± 0.4		
Поверхностная шероховатость, нм (область без пор)	5.4 ± 0.1	13.3 ± 0.2	10.4 ± 0.2	22.1 ± 0.3	38.5 ± 0.4		

тий из ПП и СВМПЭ. Так, для исходной мембраны с диаметром пор 250 нм величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности от базовой плоскости R_{ms} , рассчитанная по всем точкам скана площадью 2×2 мкм², составляет 50.0 нм (табл. 1). Относительно высокое значение этой величины обусловлено как наличием пор на поверхности мембраны, так и способом изготовления трековой мембраны, включающим химическое травление. Наличие пор оказывает более заметное влияние на величину шероховатости. На это указывает определение таких параметров, как средняя высота пика шероховатости R_{nm} и сред-

няя глубина впадины шероховатости R_{vm} профиля поверхности. Оценка этих параметров для исходной мембраны показывает, что величина R_{vm} составляет 389.5 нм, в то время как значение $R_{pm} = 62.2$ нм, что значительно ниже. Чтобы избежать влияния пор при определении поверхностной шероховатости, для исследований были также обработаны участки поверхности, не содержащие пор. Для исходной ПЭТФ ТМ величина R_{ms} в этом случае составляет 5.4 нм, что на порядок меньше, чем при выборе поля сканирования большей величины.

При осаждении на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из ПП и СВМПЭ толщиной 200 нм в слу-

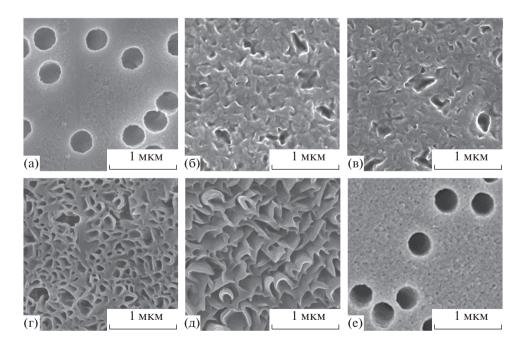


Рис. 2. Микрофотографии поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ (а), мембран с покрытием из ПП толщиной 200 (б) и 500 нм (в); мембран с покрытием из СВМПЭ толщиной 200 (г) и 500 нм (д); обратная сторона модифицированной мембраны (е).

чае сканирования образца площалью 2×2 мкм² наблюдается сглаживание поверхности — шероховатость образующихся композиционных мембран уменьшается (табл. 1). Этот результат объясняется формированием слоя полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и частичным перекрытием пор на поверхности мембраны. Однако, при выборе участка для сканирования, не содержащего пор, R_{ms} для мембраны с покрытием из ПП равна 13.3 нм. а для мембраны с покрытием из СВМПЭ – 22.1 нм. Эти значения выше, чем у исходной мембраны, что указывает на развитие шероховатости поверхностного слоя при нанесении покрытий. Увеличение толщины осажденного слоя ПП до 500 нм вызывает незначительное снижение поверхностной шероховатости. Величина R_{ms} для модифицированных образцов мембран, рассчитанная по всем точкам скана площадью 2×2 мкм², уменьшается.

Аналогичная зависимость наблюдается на поверхности мембран, не содержащей пор, при выборе площади сканирования меньшего размера (табл. 1). В противоположность этому, при возрастании толщины покрытия из СВМПЭ мы наблюдаем существенный рост шероховатости поверхностного слоя. Так, при толщине осажденного слоя 200 нм, величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности поверхностного слоя композиционной мембраны, не содержащей поры, составляет 22.1 нм. Увеличение толщины осажденного слоя СВМПЭ до 500 нм вызывает рост поверхностной шероховатости до 38.5 нм. Такая же зависимость наблюдается при выборе площади сканирования большего размера (табл. 1). Возрастание величины R_{ms} на поверхности без пор в процессе осаждения свидетельствует о том, что пленка СВМПЭ имеет более развитую поверхность по сравнению с поверхностью покрытий из ПП. Наблюдаемые различия в морфологии поверхностного слоя композиционных мембран, образующихся в процессе нанесения покрытий из ПП и СВМПЭ на поверхность исходной трековой мембраны, может быть связано, прежде всего, с размерами осаждающихся полимерных наноструктур. Наноструктуры, образующиеся на поверхности трековых мембран, при диспергировании СВМПЭ под действием электронного пучка, имеют, как правило, существенно большие размеры, чем наноструктуры, формирующиеся при диспергировании ПП.

Исследование поверхностных свойств композиционных мембран показывает, что осаждение покрытий из ПП и СВМПЭ, полученных электроннолучевым диспергированием исходных полимеров в вакууме, приводит к существенной гидрофобизации поверхности ПЭТФ ТМ. Если исходная мембрана характеризуется величиной угла смачивания водой (Θ) , равной 65° , то для ПЭТФ ТМ со

слоем ПП толщиной 200 нм значение Θ составляет 104° . Для мембраны со слоем ПП толщиной 500 нм угол смачивания водой равен 102° . Снижение угла смачивания при возрастании толщины покрытия обусловлено уменьшением шероховатости осажденного слоя полимера [49, 50]. Для ПЭТФ ТМ со слоем СВМПЭ толщиной 200 нм значение $\Theta = 95^\circ$. Увеличение толщины нанесенного слоя полимера до 500 нм приводит к повышению угла смачивания до 115° . Такое изменение смачиваемости поверхности композиционных мембран обусловлено ростом шероховатости осажденного слоя СВМПЭ, обладающего гидрофобными свойствами, при увеличении его толщины [49, 50].

Таким образом, нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из ПП и СВМПЭ электронно-лучевым диспергированием исходных полимеров в вакууме, приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная трековая мембрана, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Второй слой имеет гидрофобную природу. Величина угла смачивания этого слоя, в зависимости от природы осажденного полимерного покрытия и его толщины, изменяется.

Для выявления изменений в химическом составе поверхностного слоя мембран, происходящих в процессе осаждения покрытий на поверхности исходной ПЭТФ ТМ, были проведены измерения спектров РФЭС. Анализ спектра РФЭС поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ показало присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, атомные концентрации которых составляют 74.5 и 25.5%, соответственно. Для установления природы функциональных групп на поверхности мембраны был подробно исследован спектр атома углерода. Разложение линии спектра C1s ПЭТФ ТМ на компоненты показывает, что он имеет сложный характер (рис. 3а). Наиболее интенсивный компонент спектра с максимумом энергии связи при 284.6 эВ, относительный вклад которого составляет 66.0%, соответствует углероду в составе связей С-С и С-Н [47, 48]. Компоненты с максимумами энергий связи при 286.3 и 288.7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: С-О с концентрацией 18.3% и О=С-О, концентрация которых составляет 15.7% [51, 52]. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Исследование методом РФЭС химической структуры покрытий из ПП и СВМПЭ толщиной 300 нм, осажденных методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода, атомные концентрации которых составляют соответственно 98.5 и 1.5% для покрытия из ПП и 98.7 и 1.3% для покрытия из

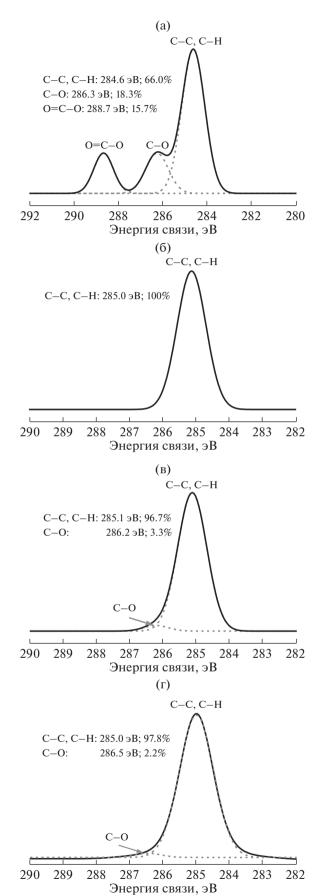


Рис. 3. Спектры РФЭС атомов С1*s* исходной ПЭТФ ТМ (а) и порошка СВМПЭ (б); покрытий из ПП (в) и СВМПЭ (г), осажденных методом электронно-лучевого диспергирования.

СВМПЭ. Детальный анализ спектров атомов C1s свидетельствует о некотором различии электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах (рис. 3б) и осажденных покрытиях (рис. 3в, 3г). В спектрах исходных полимеров (на рис. 3б в виду тождественности спектров ПП и СВМПЭ приведен лишь спектр атома C1s СВМПЭ) присутствует один интенсивный пик с максимумом при 285.0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе связей С-С и С-Н [47, 48]. В спектрах покрытий из ПП и СВМПЭ, присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 285.0 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп С-С и С-Н, и компонент малой интенсивности с максимумом при 286.5 эВ, который соответствует углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп С-ОН и C-OR [53, 54]. Парциальные концентрации этих состояний для покрытия из ПП соответственно равны 96.7 и 3.3%, а для покрытия из СВМПЭ -97.8 и 2.2%. Эти данные свидетельствуют о появлении на поверхности полимерных покрытий кислородсодержащих групп, т.е. часть атомов углерода находится в окисленном состоянии. Большая концентрация кислородсодержащих групп на поверхности покрытия из ПП свидетельствует о том, что данный полимер в большей степени подвержен окислению в процессе диспергирования. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в осажденных покрытиях из ПП и СВМПЭ в среднем составляет 1.4×10^{-2} , что на порядок ниже, чем на поверхности исходной ПЭТФ ТМ. Это свидетельствует о том, что концентрация ионогенных функциональных групп, в частности кислородсодержащих групп, на поверхности значительно ниже в сравнении с исходной мембраной, для которой отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода составляет 3.4×10^{-1} .

Таким образом, как показывают наши экспериментальные результаты, осаждение на поверхность ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ электронно-лучевым диспергированием приводит к формированию полимерного слоя с более развитой поверхностью в сравнении с покрытиями из ПП. Обусловлено это размерами осаждающихся полимерных наноструктур. Наноструктуры из СВМПЭ имеют существенно большие размеры, что обусловливает значительное повышение поверхностной шероховатости данного покрытия. Это, в свою очередь, вызывает более существенное повыше-

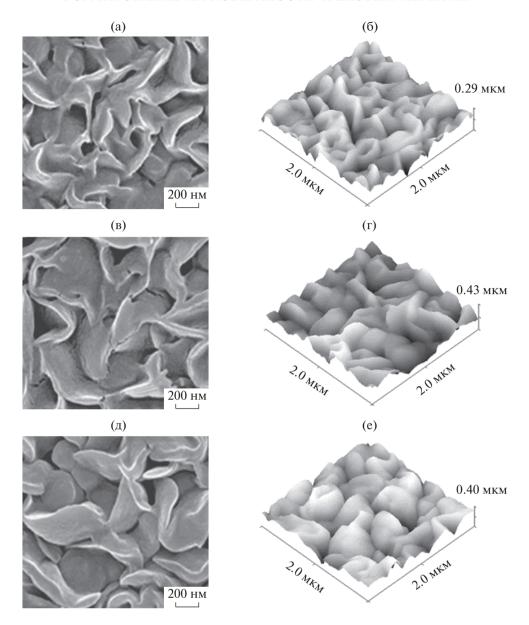
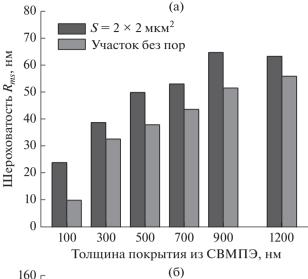


Рис. 4. Микрофотографии поверхностного слоя $\Pi \ni T\Phi$ TM (а, в, д) и трехмерные изображения (б, г, е) с покрытием из СВМП \ni толщиной 700 (а, б), 900 (в, г) и 1200 нм (д, е).

ние угла смачивания. Для решения вопроса о возможности получения покрытий с супергидрофобными свойствами мы предприняли более детальное изучение процесса формирования покрытий из СВМПЭ на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталата. Результаты электронномикроскопического исследования поверхностного слоя композиционных мембран, образующихся после нанесения покрытий из СВМПЭ толщиной от 100 до 1200 нм показывают следующее. Для мембраны с осажденным слоем СВМПЭ толщиной 100 нм наблюдается незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности. Поверхность осажденного слоя полимера имеет слабо выраженную шероховатость. По мере увеличения толщи-

ны покрытия диаметр пор на поверхности мембраны уменьшается. Так, для мембраны с толщиной покрытия 200 нм (рис. 2г) уменьшение диаметра пор более существенно. Осажденный слой полимера при этом приобретает сетчатую форму и становится более шероховатым. При увеличении толщины нанесенного слоя полимера на поверхности мембраны образуются упорядоченные морфологические наноструктуры, размеры которых возрастают с ростом толщины покрытия (рис. 2д и 4). Такое изменение приводит к росту поверхностной шероховатости композиционных мембран. Так, при толщине покрытия 1200 нм величина R_{mx} составляет 63.8 нм. Это вызывает повышение



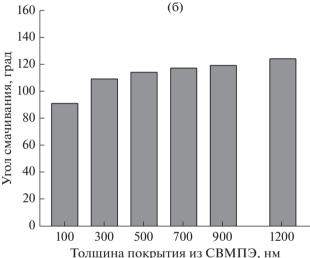


Рис. 5. Изменение поверхностной шероховатости (а) при различной площади сканирования (S) и угла смачивания (б) покрытия из СВМПЭ в зависимости от его толщины.

угла смачивания до 125°, т.е. в этом случае происходит образование высокогидрофобного слоя полимера.

Как показали наши исследования, осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытия из СВМПЭ толщиной более 1200 нм не приводит к росту величины поверхностной шероховатости (рис. 5а), а, следовательно, и к повышению угла смачивания (рис. 5б). В то же время известно, что ПТФЭ обладает более низкой поверхностной энергией в сравнении с СВМПЭ. Так, для ПТФЭ поверхностная энергия составляет 18.3 мДж/м², а для СВМПЭ эта величина равна 33.0 мДж/м². В этой связи для получения супергидрофобного слоя полимера на поверхности трековых мембран нами применена методика формирования двухслойного покрытия.

На первом этапе для образования покрытия с морфологически развитой структурой на поверхности мембраны с помощью метола ЭЛЛ осажлали слой СВМПЭ. Этот слой, в зависимости от его толщины, обладал гидрофобными или высокогидрофобными свойствами. На втором этапе для формирования супергидрофобного покрытия на поверхности слоя СВМПЭ осаждали тонкую пленку ПТФЭ. Осаждение на поверхности мембраны второго слоя толщиной 100 нм, полученного методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, приводит к образованию супергидрофобного покрытия. Значения углов смачивания водой для этого типа композиционных мембран, как показывают экспериментальные данные, в зависимости от обшей толшины двухслойного покрытия изменяются от 150° до 160° . Формирование на поверхности мембран супергидрофобного покрытия объясняется более низкой поверхностной энергией пленки из фторопласта, а также более значительным развитием шероховатости ее поверхности (рис. 6а-6в) в сравнении с покрытием из СВМПЭ (рис. 4). Кроме того, в этом случае мы наблюдаем образование полимера с иерархической структурой, наиболее выраженной для покрытия, полученного электронно-лучевым диспергированием полимеров с общей толщиной 1300 нм: слой СВМПЭ толщиной 1200 нм и слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 6в). Для покрытия с общей толщиной 1000 нм: СВМПЭ толщиной 900 нм и слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 6б), иерархическая структура слабо выражена. Мы не наблюдаем формирования полимера с иерархической структурой для покрытия с общей толщиной 800 нм: СВМПЭ толщиной 700 нм и слой ПТФЭ толщиной 100 нм (рис. 6а).

Увеличение толщины слоя ПТФЭ до 400 нм, осаждаемого на поверхности покрытия СВМПЭ толщиной 1200 нм (рис. 6г—6е), также приводит к образованию полимеров с иерархической структурой. Однако, в этом случае сформированные на поверхности ПЭТФ ТМ полимеры не обладают супергидрофобными свойствами. Значения углов смачивания для композиционных мембран этого типа, в зависимости от общей толщины двухслойного покрытия, изменяются от 134° до 140° (рис. 7а). Понижение величины угла смачивания объясняется уменьшением шероховатости поверхностного слоя за счет сглаживания микрорельефа поверхности (рис. 7б).

Изучение методом РФЭС химического состава слоя ПТФЭ, осажденного методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и фтора. Теоретически отношение числа атомов фтора к углероду для ПТФЭ составляет 2, для слоя полимера, полученного методом ЭЛД ПТФЭ, это отношение несколько ниже. Снижение соотношения числа атомов фтора к углероду при длительном проведении процесса свидетельствует об

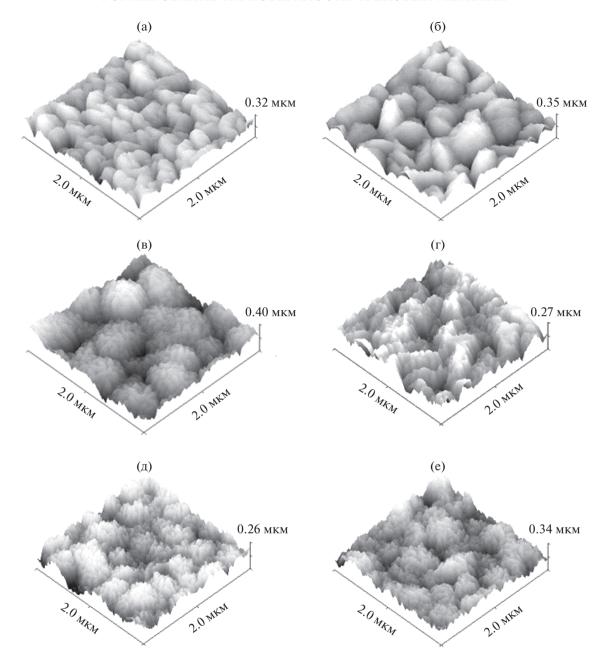
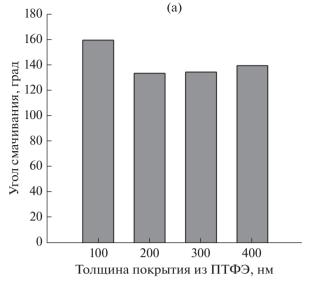


Рис. 6. Трехмерные изображения (полученные с помощью ACM) поверхности ПЭТФ ТМ после нанесения двухслойного покрытия: первого слоя СВМПЭ толщиной 700 (а), 900 (б), 1200 нм (в) и второго слоя ПТФЭ толщиной 100 нм; первого слоя СВМПЭ толщиной 1200 нм и второго слоя ПТФЭ толщиной 200 (г), 300 (д) и 400 нм (е).

отрыве некоторого количества атомов фтора. Детальный анализ спектров C1s показывает значительное различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходном ПТФЭ (рис. 8а) и осажденных методом ЭЛД пленках полимера (рис. 8б). В спектре исходного полимера присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи при 292.1 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп CF₂ [47, 48], и компонент малой интенсивности с максимумом энергии связи, равным 284.5 эВ, ко-

торый соответствует углероду в составе связей C-C [47, 48]. Парциальные концентрации этих состояний составляют 98.5 и 1.5%, соответственно. Согласно литературным данным, спектр C1s ПТ-ФЭ содержит один компонент, отвечающий группе CF_2 с максимумом энергии связи 292.1 эВ [55, 56]. По-видимому, присутствие в спектре слабоинтенсивного пика может быть связано с наличием в составе полимера незначительного количества углеводородных примесей.



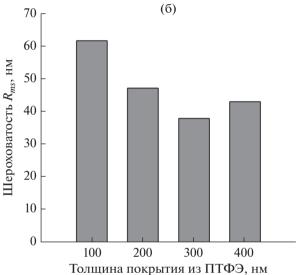


Рис. 7. Изменение угла смачивания (а) и поверхностной шероховатости (б) покрытия из ПТФЭ в зависимости от его толщины, осажденного на поверхности слоя СВМПЭ толщиной 1200 нм; площадь сканирования 2×2 мкм².

Для ПТФЭ, полученного методом ЭЛД, наблюдается уширение спектра, что свидетельствует о суперпозиции нескольких линий, соответствующих различным химическим состояниям атома углерода. Разложение линии спектра C1s выявило четыре дополнительных пика с энергией связи 287.1, 288.4, 294.5 и 290.0 эВ, отвечающие химическому состоянию углерода в составе групп С*—СF, С*F—СF₂, CF₃ и связи С—F [28, 29, 34]. Это свидетельствует о протекании процессов деструкции ПТФЭ, происходящих под воздействием электронного пучка, а присутствие групп CF₃ указывает на наличие макромолекул с короткими цепями [57]. Следует заметить, что полимеры, форми-

руемые под воздействием электронного пучка, не содержат атомов кислорода и азота, с присутствием которых связана более низкая величина угла смачивания покрытий, осажденных методом магнетронного распыления. Кроме того, полимеры, осажденные методом ЭЛД, по химическому составу более близки к исходному ПТФЭ. Для них наблюдается более высокая концентрация химических групп CF_2 и значительно меньшие концентрации групп C^* —CF, CF_3 по сравнению с покрытиями, осажденными методом магнетронного распыления [58].

Осаждение слоя ПТФЭ для образования двухслойного покрытия на поверхности ПЭТФ ТМ, таким образом, приводит к формированию композиционных мембран, состоящих из трех слоев, одним из которых является исходная мембрана, характеризующаяся наличием концевых карбоксильных групп на поверхности и имеющая средний уровень гидрофильности. Два других слоя, образующих двухслойное покрытие, нанесенных последовательным диспергированием СВМПЭ и ПТФЭ, в зависимости от толщины, имеют высокогидрофобную или супергидрофобную природу. Это покрытие не содержит ионогенных функциональных групп на внешней поверхности.

Исследование процесса нанесения на поверхность ПЭТФ ТМ однослойного покрытия ПТФЭ методом ЭЛД показывает, что с ростом толщины осажденного слоя наблюдается уменьшение диаметра пор на поверхности образующихся композиционных мембран (рис. 9). Эффективный диаметр пор мембран при этом также уменьшается (табл. 2). Так, осаждение пленки полимера толщиной 100 нм вызывает уменьшение эффективного диаметра пор до 225 нм. Осаждение пленки полимера толщиной 300 нм приводит к более значительному уменьшению диаметра пор на поверхности мембраны (рис. 9в), эффективный диаметр пор уменьшается при этом до 195 нм. При осаждении пленки ПТФЭ толщиной 500 нм поры на поверхности исходной мембраны практически полностью закрываются слоем полимера (рис. 9г), эффективный диаметр пор композиционной мембраны в этом случае составляет 180 нм.

Для практических целей при использовании мембран в процессах мембранной дистилляции при опреснении воды важно, чтобы осаждаемое покрытие не образовывало сплошного непористого слоя на поверхности исходной мембраны, так как это может привести к существенному снижению газопроницаемости композиционных мембран. Иными словами, композиционные мембраны должны обладать достаточной проницаемостью, сопоставимой с проницаемостью гидрофобных мембран из ПВДФ, ПТФЭ и ПП, традиционно применяемыми в процессах мембранной дистилляции. Анализ экспериментальных данных показывает,

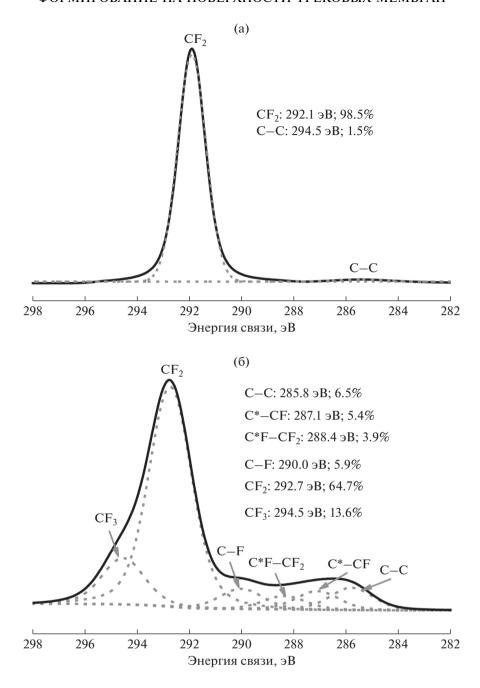


Рис. 8. Спектры РФЭС атомов C1s исходного ПТФЭ (а) и покрытия из ПТФЭ толщиной 100 нм, осажденного методом электронно-лучевого диспергирования (б).

что при осаждении на поверхности ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 250 нм покрытия из ПТФЭ толщиной 100 нм, полученного электронно-лучевым диспергированием исходного полимера, образующаяся композиционная мембрана обладает более высокой проницаемостью в сравнении с мембраной из ПВДФ с диаметром пор 0.22 мкм толщиной 50 мкм (Millipore, Germany), величина газопроницаемости которой при $\Delta P = 10^4$ Па составляет 190 мл/мин см² [59]. Осаждение на поверхности

ПЭТФ ТМ покрытий из ПТФЭ большей толщины вызывает заметное снижение проницаемости композиционных мембран (табл. 2). Данный факт следует учитывать при выборе длительности модифицирования ПЭТФ-мембраны с целью гидрофобизации ее поверхности. Вопрос выбора режимов обработки в разряде, таким образом, имеет два аспекта: с одной стороны, он связан с установлением длительности его воздействия, при котором изменения в поверхностном слое мембран приводили бы к заметному повышению угла смачивае-

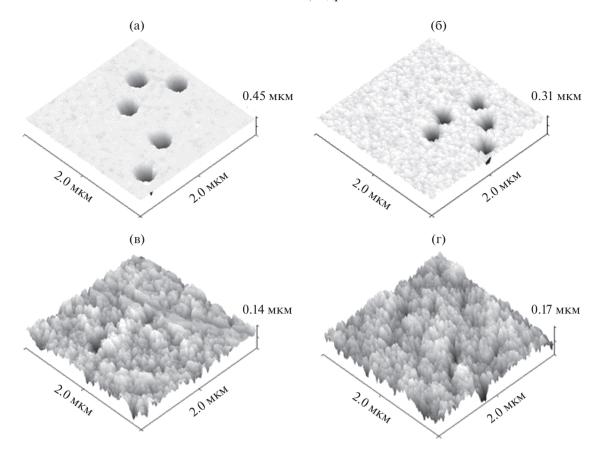


Рис. 9. Трехмерные изображения (полученные с помощью ACM) поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а) и мембран с покрытием из ПТФЭ толщиной 100 (б), 300 (в) и 500 нм (г), осажденным методом ЭЛД.

мости, т.е. композиционные мембраны обладали бы высокогидрофобными свойствами. Толщина осажденного покрытия при этом должна быть достаточной для равномерного распределения по поверхности исходной мембраны. С другой стороны, необходимо выбирать длительность воздействия разряда, при которой в процессе обработки

не происходило бы образования сплошного непористого слоя на поверхности исходной мембраны, значительно снижающего газопроницаемость композиционных мембран. Выбор оптимальных режимов обработки позволяет получать композиционные мембраны с гидрофобной поверхностью, обладающие достаточной проницаемостью. Это де-

Таблица 2. Изменение характеристик $\Pi \ni T\Phi$ TM при нанесении на ее поверхность покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования $\Pi T\Phi \ni$

Параметры	Исходная	Толщина осажд	я из ПТФЭ, нм	
11арам с гры	мембрана	100	300	500
Увеличение массы образца, %	_	4.2 ± 0.1	10.2 ± 0.2	13.7 ± 0.2
Поток воздуха при $\Delta P = 10^4 \Pi a$, мл/мин см 2	300 ± 10	215 ± 5	130 ± 3	100 ± 2
Эффективный диаметр пор, нм	250 ± 5	225 ± 5	195 ± 4	180 ± 4
Угол смачивания водой, град	65 ± 1	130 ± 1	150 ± 1	155 ± 1
Поверхностная шероховатость, нм (площадь сканирования $2 \times 2 \text{ мкм}^2$)	50.0 ± 0.5	28.3 ± 0.4	16.3 ± 0.3	20.1 ± 0.4
Поверхностная шероховатость, нм (область без пор)	5.4 ± 0.5	10.2 ± 0.2	14.2 ± 0.3	17.2 ± 0.4

лает возможным использование их в процессах мембранной дистилляции при опреснении морской волы.

Изучение морфологии поверхности модифицированных мембран с помощью метода АСМ показывает, что осаждение пленки полимера, полученной диспергированием ПТФЭ под действием электронного пучка, приводит к изменению ее поверхностной шероховатости. Так, для исходной мембраны величина R_{ms} , рассчитанная по всем точкам скана площадью 2×2 мкм², составляет 50.0 нм. Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытия из ПТФЭ вследствие формирования полимера в каналах пор на некоторой глубине от входа и частичного перекрытия пор приводит к сглаживанию поверхностной неоднородности - величина среднеквадратичного отклонения профиля поверхности для модифицированных мембран уменьшается. Однако, при выборе меньшей площади сканирования, не содержащей пор, величина R_{ms} выше, чем у исходной мембраны (табл. 2). Возрастание величины R_{ms} на участке поверхности без пор в процессе осаждения свидетельствует о том, что покрытие из ПТФЭ имеет более развитую поверхность по сравнению с поверхностью исходной ТМ и величина его шероховатости в значительной степени зависит от продолжительности процесса осаждения.

Рост шероховатости осажденного покрытия из ПТФЭ при возрастании его толщины обусловливает повышение угла смачивания поверхностного слоя мембраны. Так, для композиционной мембраны с толщиной осажденного покрытия из ПТФЭ $100 \text{ нм } \Theta = 130^{\circ}$. Значение R_{ms} на ее беспоровой поверхности составляет 10.2 нм. Осаждение слоя ПТФЭ толщиной 300 нм приводит к росту R_{ms} до 14.2 нм, что вызывает повышение Θ до 150°, т.е. в этом случае мы наблюдаем формирование супергидрофобной поверхности. При осаждении покрытия из ПТФЭ толщиной 500 нм также происходит образование супергидрофобной поверхности, угол смачивания которой равен 155° при ее шероховатости 17.2 нм (табл. 2). Значительное повышение угла смачивания (более 150°) объясняется ростом шероховатости поверхностного слоя осажденного слоя полимера, обладающего гидрофобными свойствами [49, 50].

Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из активной газовой фазы, получаемой методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, таким образом, приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. При осаждении полимерного слоя толщиной 100 нм происходит формирование покрытия, обладающего высокогидрофобными свойствами, угол смачивания водой поверхности которого составляет 130°. Возрастание толщины осажденного слоя до 500 нм

за счет существенного увеличения поверхностной шероховатости приводит к формированию покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами, для которого угол смачивания составляет 155°.

Краевой угол воды с поверхностью является ключевым параметром, указывающим, является ли мембрана более гидрофобной по отношению к другой. Однако, при использовании мембран в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды, помимо угла смачивания, важным параметром является также величина LEP это минимально необходимое давление жидкости для проникновения в поры мембраны. Чтобы предотвратить возникновение смачивания пор, значение LEP должно быть как можно выше. Согласно уравнению (3), применяемому для расчета LEP, эта величина зависит от максимального размера пор и гидрофобности мембраны. Это означает, что для получения высокого LEP следует использовать материалы для мембран, обладающие высокой гидрофобностью, низким уровнем энергии и малым размером пор [60]. Заметим, выбор мембран с незначительным размером пор может привести к снижению производительности процесса мембранной дистилляции вследствие низкой проницаемости мембран. Иными словами, для достижения высокой производительности процесса применяемые мембраны должны обладать высокой проницаемостью и высоким значением LEP.

Значения LEP для исходной ПП ТМ и композиционных мембран, сформированных осаждением покрытия из ПТФЭ различной толщины на поверхность ПЭТФ ТМ приведены в табл. 3 (в расчетах в качестве максимального радиуса пор использованы значения, определенные из величины газопроницаемости мембран). Из представленных данных следует, что по сравнению с исходной ПП ТМ, для которой значение LEP составляло 2.95 ± 0.05 бар, композиционные мембраны показали увеличение LEP с 4.15 \pm 0.05 до 7.35 \pm $\pm\,0.05$ бар. Эти результаты указывают на то, что для композиционных мембран требуется более высокое давление, чтобы пропускать воду через поры, а слой покрытия из ПТФЭ эффективно улучшает сопротивление смачиванию. Наилучшими характеристиками при этом обладает мембрана с толщиной покрытия 500 нм, угол смачивания для которой равен 155°, для которой эффективный диаметр пор наименьший.

Для определения эффективности разделения солевого раствора модифицированными мембранами был использован метод мембранной дистилляции с воздушным зазором. На рис. 10а приведены данные по изменению производительности исследуемых мембран во времени. Можно видеть, в процессе эксплуатации для всех композиционных мембран на начальном этапе наблюдается возрастание потока конденсата до определенного мак-

Таблица 3. Сравнение исходных и композиционных мембран по производительности и селективности разделения в процессе мембранной дистилляции

Параметры	пэтф тм	пп тм	Толщина осажд	жденного покрытия из ПТФЭ, нм		
Параметры	пэтфтм	1111 1 111	100	300	500	
Эффективный диаметр пор, нм	250 ± 5	250 ± 5	225 ± 4	195 ± 4	180 ± 3	
Диаметр пор на поверхности, нм	295 ± 5	300 ± 5	215 ± 4	_	_	
Пористость, %	9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2	7.9 ± 0.1	6.0 ± 0.1	5.1 ± 0.1	
Угол смачивания водой, град	65 ± 1	120 ± 1	130 ± 1	150 ± 1	155 ± 1	
LEP _w , бар	_	2.95 ± 0.05	4.15 ± 0.05	6.45 ± 0.05	7.35 ± 0.05	
Максимальный поток конденсата, Γ/M^2 ч	1815 ± 10	630 ± 4	980 ± 5	960 ± 5	945 ± 5	
Удельная электропроводность конденсата, мкСм/см	12800 ± 10	3.2 ± 0.3	6.0 ± 0.5	5.3 ± 0.4	5.8 ± 0.5	
Концентрация соли в конденсате, мг/л	6980 ± 5	1.50 ± 0.02	3.40 ± 0.05	2.45 ± 0.04	2.80 ± 0.05	
Коэффициент солезадержания, %	53.45	99.99	99.97	99.98	99.99	

симального значения. При этом композиционная мембрана с толшиной осажленного слоя ПТФЭ. равной 100 нм, показала наибольшее максимальное значение потока конденсата -980 ± 5 г/м² ч. По мере увеличения толщины слоя ПТФЭ, осажденного на поверхности ПЭТФ ТМ, величина максимального потока конденсата уменьшается. Так, максимальный поток конденсата через мембрану с толщиной слоя ПТФЭ, равной 300 нм, составляет 960 ± 5 г/м² ч, а для мембраны с толщиной осажденного слоя 500 нм эта величина равна 945 ± 5 г/м² ч. Из исследуемых мембран наибольшей газопроницаемостью обладает композиционная мембрана с толщиной осажденного слоя 100 нм, а наименьшей — с толщиной слоя $\Pi T \Phi \Theta$, равной 500 нм. Это позволяет сделать заключение о том, что эффективность работы мембран в процессе мембранной дистилляции, в первую очередь, определяется величиной их газопроницаемости, т.е. пористостью.

Сравнение полученных нами экспериментальных данных по производительности композиционных мембран с коммерческими мембранами, применяемыми для обессоливания воды методом мембранной дистилляции, показывает, что при проведении процесса в сходных режимах мембраны разработанного образца практически не уступают производимым промышленностью гидрофобным микрофильтрационным мембранам. Так, авторами работы [61] при исследовании процесса мембранной дистилляции с использованием мембранно-дистилляционного модуля с воздушным зазором шириной 8.5 мм при разделении водного раствора хлорида натрия с концентрацией 15 г/л при температуре 50°C (температура охлаждающего раствора 10°C) показано, что поток конденсата через мембрану из поливинилиденфторида (Milliроге) с диаметром пор 450 нм и толщиной 125 мкм составляет 1200 г/м² час. Авторы также показали, что величина потока конденсата зависит от многих факторов: температуры исходного и охлаждающего растворов, концентрации соли в разделяемой смеси, ширины воздушного зазора, скорости циркуляции потоков в камерах горячего исходного раствора и холодной воды. Производительность процесса мембранной дистилляции также определяется конструкцией мембранно-дистилляционного модуля и диаметром пор используемой мембраны. Поэтому трудно было ожидать, что полученные нами данные будут идентичными. Кроме того, для формирования композиционных мембран в качестве пористой подложки были использованы трековые мембраны с меньшим диаметром пор.

Через два часа после начала испытаний композиционные мембраны показали идентичную тенлениию к снижению потока конленсата. Потоки конденсата начинают постепенно снижаться до окончания эксперимента. Уменьшение потока конденсата на 0.6% регистрируется через 6 ч для композиционной мембраны с покрытием из ПТ-ФЭ толщиной 100 нм. Для мембраны с осажденным слоем ПТФЭ толщиной 300 нм это значение составляет 1.5%, а для мембраны с покрытием из $\Pi T \Phi \ni$ толщиной 500 нм — 1.7%. Т.е., для композиционных мембран с толщиной нанесенного полимерного слоя 300 и 500 нм происходит более резкое падение потока конденсата во времени по сравнению с мембраной, содержащей слой ПТФЭ толщиной 100 нм. Вместе с этим, для последней наблюдается лишь уменьшение диаметра пор на поверхности (рис. 96). В то же время, для двух других композиционных мембран осаждение слоя ПТФЭ приводит к закрытию пор на

400

их поверхности (рис. 9в, 9г), свидетельствующему о существенном уменьшении диаметра пор в осажденном слое полимера. Это сравнение показывает, что эффективность мембран в процессе мембранной дистилляции определяется не только величиной их пористости, но и состоянием пор на их поверхности. Следует также отметить, что смачиваемости исследуемых мембран несколько отличались друг от друга. Возможно, что эффективность мембран в процессе мембранной дистилляции также определяется величиной смачиваемости их поверхности.

Причиной уменьшения потока конденсата во времени может также являться осаждение соли на рабочей поверхности мембраны, т.е. загрязнение мембраны. Кроме этого, модифицированные мембраны имели шероховатость поверхности. Композиционная мембрана с толщиной нанесенного слоя ПТФЭ 500 нм имела самую высокую поверхностную шероховатость, за которой следовали мембраны с осажденным слоем ПТФЭ толщиной 300 и 100 нм. Очевидно, шероховатость мембраны влияет на плошадь поверхности, на которой испаряется вода. Это должно существенно повлиять на эффективность мембран в процессе мембранной дистилляции. К сожалению, наши экспериментальные данные не позволяют нам сделать вывод о влиянии шероховатости осажденного слоя ПТФЭ на производительность данного процесса, поскольку композиционные мембраны имели различную пористость.

Причиной уменьшения потока конденсата во времени в процессе мембранной дистилляции может также являться разрушение осажденного на поверхности трековой мембраны гидрофобного покрытия и проникновения в поры продуктов деструкции. Исследование смачиваемости композиционных мембран по завершению процесса показало, что угол смачивания водой поверхности мембран, в зависимости от толщины покрытия, уменьшается на 8°-10°. Это может указывать на частичное разрушение слоя полимера. Однако, для исходных трековых мембран из ПЭТФ и ПП наблюдается аналогичная зависимость изменения потока конденсата во времени (рис. 10б). Для них также на начальном этапе происходит увеличение потока конденсата до определенного максимального значения, а затем величина потока начинает постепенно снижаться. При этом исходная ПЭТФ ТМ показала максимальное значение потока конденсата, равное $1815 \pm 10 \text{ г/м}^2 \text{ ч.}$ Высокое значение этой величины обусловлено гидрофильными свойствами матрицы мембраны. Для мембраны из полипропилена вследствие ее гидрофобности значение максимального потока равно 630 ± 4 г/м² ч, что значительно ниже, чем для двухслойных композиционных мембран. Причиной низкого значения потока для ПП трековой

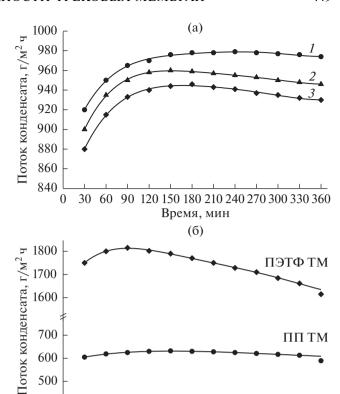


Рис. 10. Изменение потока конденсата во времени в процессе МД при использовании ПЭТФ ТМ с покрытием из ПТФЭ толщиной 100 (1), 300 (2) и 500 нм (3), осажденным методом электронно-лучевого диспергирования (а), и исходных трековых мембран из ПЭТФ и ПП (б).

30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360

Время, мин

мембраны является более значительная толщина по сравнению с толщиной нанесенного гидрофобного покрытия из ПТФЭ для композиционных мембран. Уменьшение потока конденсата во времени для исходных ТМ дает основание полагать, что основной причиной снижения производительности композиционных мембран является, скорее всего, конструкция мембранно-разделительного модуля, а не разрушение покрытия из ПТФЭ. Вопрос о стабильности осажденного на поверхности трековых мембран полимерного слоя является серьезной задачей и требует отдельного рассмотрения. Здесь же мы хотели бы заметить, поверхность композиционных мембран по окончании процесса мембранной дистилляции остается достаточно гидрофобной, и можно надеяться на то, что мембраны разработанного образца смогут найти применение для опреснения воды.

Таким образом, двухслойные композиционные мембраны, состоящие из тонкого высоко- или супергидрофобного слоя и толстой гидрофильной основы, показали более высокие значения потока конденсата, чем трековая мембрана из поли-

пропилена. Модифицированные мембраны обеспечивают более короткий путь прохождения пара через гидрофобный слой по сравнению с трековой мембраной из полипропилена. Другая основная часть мембраны, которая является гидрофильной по природе, обеспечивает меньшее сопротивление массопереносу. Именно сочетание в составе композиционных мембран тонкого гидрофобного слоя с толстой гидрофильной основой приводит к повышению производительности процесса мембранной дистилляции при опреснении соленых вод.

Сравнение композиционных мембран по селективности разделения при опреснении водного раствора хлорида натрия с концентрацией 15.0 г/л (удельная электропроводность 26.85 мСм/см) методом мембранной дистилляции приведено в табл. 3. В таблице также представлены данные по селективности разделения для исходных трековых мембран из полиэтилентерефталата и полипропилена с одинаковой пористостью. Можно видеть, что исследованные композиционные мембраны обеспечивают высокую селективность разделения. В результате проведения процесса МД содержание соли в воде снижается в среднем более, чем в 5000 раз. Значение коэффициента солезадержания (R) в исследованном режиме составляет 99.97-99.98%. Для исходной ПЭТФ ТМ коэффициент солезадержания равен 53.45%, а для мембраны из ПП – 99.99%. Низкое значение R для трековой мембраны из ПЭТФ указывает на недостаточную селективность разделения в процессе мембранной дистилляции.

выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Формирование покрытий из ПП и СВМПЭ на поверхности ПЭТФ ТМ методом электронно-лучевого диспергирования приводит к образованию композиционных мембран, состоящих из гидрофильного и гидрофобного слоев. Одним из этих слоев является исходная ПЭТФ ТМ, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Угол смачивания водой этого слоя составляет 65°. Другой нанесенный слой имеет гидрофобную природу. Величина угла смачивания этого слоя, в зависимости от природы осажденного полимерного покрытия и его толщины, изменяется.

Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из СВМПЭ электронно-лучевым диспергированием приводит к формированию полимерного слоя с более развитой поверхностью в сравнении с покрытиями из ПП. Обусловлено это размерами осаждающихся полимерных наноструктур. Размеры наноструктур из СВМПЭ, как правило, имеют существенно большие размеры, чем наноструктуры из ПП. Значительный рост шероховатости осажденного покрытия из СВМПЭ при

увеличении его толщины обусловливает более существенное повышение угла смачивания, величина которого изменяется от 92° до 125°.

Осаждение на поверхности композиционных мембран, содержащих покрытие из СВМПЭ, слоя ПТФЭ толщиной 100 нм электронно-лучевым диспергированием, приводит к образованию супергидрофобного покрытия. Величина угла смачивания для этого типа мембран в зависимости от общей толщины двухслойного покрытия изменяется от 150° до 160°. Значительное повышение угла смачивания объясняется меньшей свободной поверхностной энергией ПТФЭ и существенным развитием шероховатости этого слоя, по сравнению с покрытием из СВМПЭ, а также образованием полимерного покрытия, имеющего иерархическую структуру.

Осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ однослойных покрытий из активной газовой фазы, получаемой методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, приводит к существенной гидрофобизации поверхностного слоя мембраны, степень которой зависит от толщины покрытия. При осаждении полимерного слоя толщиной 100 нм происходит формирование покрытия, обладающего высокогидрофобными свойствами, угол смачивания водой поверхности которого составляет 130°. Возрастание толщины осажденного слоя до 500 нм за счет существенного увеличения поверхностной шероховатости приводит к формированию покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами, для которого угол смачивания составляет 155°.

Композиционные мембраны, состоящие из гидрофильной микропористой основы, в качестве которой использована трековая мембран из ПЭТФ, и осажденных на ее поверхности покрытий из ПТФЭ, полученных электронно-лучевым диспергированием, по сравнению с исходной мембраной, обеспечивают более высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Кроме того, производительность двухслойных композиционных мембран в процессе мембранной дистилляции вследствие низкого сопротивления массопереносу (за счет уменьшения длины пути переноса водяного пара через гидрофобный слой покрытия из ПТФЭ) выше в сравнении с исходной ПП трековой мембраной. Получаемый в результате мембранной дистилляции дистиллят соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах. Таким образом, композиционные мембраны разработанного образца могут быть применены для опреснения воды методом мембранной дистилляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. Мембранная дистилляция // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1114—1129.
- Drioli E., Ali A., Macedonio F. Membrane distillation: recent developments and perspectives // Desalination. 2015. V. 356. P. 56–84.
- 3. Eykens L., DeSitter K., Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B. Coating techniques for membrane distillation: an experimental assessment // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. P. 38–48.
- 4. *Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N.* Experimental and theoretical investigation on water desalination using air gap membrane distillation // Desalination. 2012. V. 287. P. 55–60.
- 5. Khalifa A., Lawal D., Antar M., Khayet M. Experimental and theoretical investigation on water desalination using air gap membrane distillation // Desalination. 2015. V. 376. P. 94–108.
- 6. Woo Yu.Ch., Tijing L.D., Park M.J., Yao M., Choi J.-S., Lee S., Kim S.-H., An K.-J., Shon H.K. Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation // Desalination. 2017. V. 404. P. 187–198.
- Alklaibi A.M., Lior N. Membrane-distillation desalination: status and potential // Desalination. 2004. V. 171. P. 111–131.
- 8. *El-Bourawi M.S., Ding Z., Ma R., Khayet M.* A framework for better understanding membrane distillation separation process // J. Membr. Sci. 2006. V. 285. P. 4–29.
- 9. *Qtaishat M., Khayet M., Matsuura T.* Guidelines for preparation of higher flux hydrophobic/hydrophilic composite membranes for membrane distillation // J. Membr. Sci. 2009. V. 329. P. 193–200.
- 10. Essalhi M., Khayet M. Surface segregation of fluorinated modifying macromolecule for hydrophobic/hydrophilic membrane preparation and application in air gap and direct contact membrane distillation // J. Membr. Sci. 2012. V. 417–418. P. 163–173.
- Gancarz I., Bryjak M., Kujawski J., Wolska J., Kujawa J., Kujawski W. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 151. P. 233–242.
- Agbaje T.A., Al-Gharabli S., Mavukkandy M.O., Kujawa J., Arafar H.A. PVDF/magnetite blend membranes for enhanced flux and salt rejection in membrane distillation // Desalination. 2018. V. 436. P. 69–80.
- 13. Korolkov I.V., Gorin Y.G., Yeszhanov A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 205. P. 55–63.
- 14. *Mehta A., Zydnel A.L.* Effect of spacer arm length on the performance of charge-modified ultrafiltration membranes // J. Membr. Sci. 2008. V. 313. P. 304–314.
- 15. *Мельникова Г.Б., Жавнерко Г.К, Чижик С.А., Биль- дюкевич А.В.* Структура и механические свойства ультрафильтрационных мембран, модифицированных пленками Ленгмюра—Блоджетт // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 144—151.

- Bryjak M., Gancarz I. // Membrane prepared via plasma modification. In: Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection / Eds. A. Basile and F. Gallucci. Chichester (UK): John Wiley & Sons. 2011. P. 549–568.
- Kravets L.I., Gilman A.B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma // Rus. J. Gener. Chem. 2015. V. 85. P. 1284–1301.
- 18. Pegalajar-Jurado A., Mann M.N., Maynard M.R., Fisher E.R. Hydrophilic modification of polysulfone ultrafiltration membranes by low temperature water vapor plasma treatment to enhance performance // Plasma Process. Polym. 2016. V. 13. № 6. P. 598–610.
- 19. *Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu В., Dinescu G.* Формирование "diode-like" композитных мембран методом полимеризации в плазме // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 5—21.
- 20. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Structure and electrochemical properties of track membranes with a polymer layer obtained by plasma polymerization of acetylene // J. Phys. Confer. Ser. 2014. V. 516. Article 012006. 6 p.
- Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.
 Fabrication and electrochemical properties of polymer bilayered membranes // Surf. Coat. Technol. 2011.
 V. 205. Suppl. 2. P. S455–461.
- 22. Chapman Ch.I., Bhattacharyya D., Eberhart R.C., Timmons R.B., Chuong Ch.-J. plasma polymer thin film depositions to regulate gas permeability through nanoporous track etched membranes // J. Membr. Sci. 2008. V. 318. P. 137–144.
- 23. *Ясуда X*. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
- Wang J., Song X., Li R., Shen J., Yang G., Huang. Fluorocarbon thin film with superhydrophobic property prepared by pyrolysis of hexafluoropropylene oxide // Appl. Sur. Sci. 2012. V. 258. P. 9782–9785.
- Cai S., Zhang Y., Zhang H., Yan H., Lv H., Jiang B. Solgel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two-step catalysis // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 11470–11475.
- 26. Barsbay M., Güven O. Grafting in confined spaces: functionalization of nanochannels of track-etched membranes // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 105. P. 26–30.
- 27. Daoud W.A., Xin J.H., Zhang Y.H., Mak C.L. Pulsed laser deposition of superhydrophobic thin teflon films on cellulosic fibers // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 835–837.
- 28. Drabik M., Polonskaya O., Kylian O., Cechvala J., Artemenko A., Gordeev I., Choukourov A., Slavinska D., Matolinova I., Biederman H. Super-hydrophobic coatings prepared by RF magnetron sputtering of PTFE // Plasma Process. Polym. 2010. V. 7. P. 544–551.
- Satulu V., Mitu B., Pandele A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: preparation and surface properties // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 476. P. 452–459.
- 30. Henda R., Wilson G., Gray-Munro J., Alshekhli O., Mc-Donald A.M. Henda R., Wilson G., Gray-Munro J., Alshekhli O., McDonald A.M. Preparation of polytetra-

- fluoroethylene by pulsed electron ablation: Deposition and wettability aspects // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P.1885–1889.
- 31. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum // High Temp. Mat. Proc. 2015. V. 19. P. 121–139.
- 32. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун // Микро- и нанокомпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. / Под ред. А.В. Рогачева. М.: Радиотехника, 2016. 424 с.
- 33. Rogachev A.A., Tamulevicius S., Rogachev A.V., Yarmolenko M.A., Prosycevas I. The structure and molecular orientation of polytetrafluoroethylene coatings deposited from active gas phase // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 6851–6856.
- Chen Q., Rogachev A.V., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Jiang X., Gorbachev D.I. Peculiarities of electron-beam formation of hydrophobic and superhydrophobic coatings based on hydrocarbons of various molecular weights and PTFE // J. Coat. Sci. Technol. 2017. V. 4. P. 21–30.
- Yang Ch., Li X.-M., Gilron J., Kong D.-F., Yin Y., Oren Y., Linder Ch., He T. CF₄ Plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation // J. Membr. Sci. 2014. V. 456. P. 155–161.
- Yan H., Lu X., Wu Ch., Sun X., Tang W. Fabrication of a super-hydrophobic polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane using a particle coating process // J. Membr. Sci. 2017. V. 533. P. 130–140.
 Butt H.-J., Ilia V. Roisman I.V., Brinkmann M., Papado-
- Butt H.-J., Ilia V. Roisman I.V., Brinkmann M., Papado-poulos P., Vollmer D., Semprebon C. Characterization of super liquid-repellent surfaces // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2014. V. 19. P. 343–354.
- 38. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams // Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 2. Article 013002. 9 p.
- 39. *Kravets L.I.*, *Dmitriev S.N.*, *Apel P.Yu.* Production and properties of polypropylene track membranes // Collect. Czech. Commun. 1997. V. 62. P. 752–760.
- 40. Xiao J., Rogachev A.V., Yarmolenko V.A., Rogachev A.A., Liu Y., Jiang X., Sun D., Yarmolenko M.A. Formation features, structure and properties of bioactive coatings based on phosphate-calcium layers, deposited by a low energy electron beam // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 359. P. 6–15.
- Мулдер М. Введение в мембранную технологию.
 М.: Мир. 1999. 514 с.
- 42. Апель $\bar{\Pi}$.Ю., Дмитриев С.Н. Оптимизация формы пор трековых мембран // Критические технологии. Мембраны. 2004. № 3. С. 32—37.
- 43. *Орелович О.Л.*, *Апель П.Ю*. Приемы препарирования образцов трековых мембран для растровой электронной микроскопии // Приборы и техника эксперимента. 2001. Т. 44. № 1. С. 133—136.
- 44. Rezaei M., Warsinger D.M., Lienhard J.H., Duke M.C., Matsuura T., Samhaber W.M. Wetting phenomena in membrane distillation: mechanisms, reversal, and prevention // Water Research. 2018. V. 139. P. 329–352.
- 45. Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications. Ed. by Dawn Bonnell. Cambridge: Wiley, 2001.516 p.

- Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004. 114 с.
- 47. Surface Analysis by auger and X-Ray photoelectron spectroscopy / Eds by Briggs D., Grant J.T. Chichester: IM Publ., 2003. 505 p.
- 48. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley, 1992. 295 p.
- 49. *Quere D.* Wetting and roughness // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.
- 50. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 7. С. 619—638.
- 51. Vesel A., Mozetic M., Zalar A. XPS study of oxygen plasma activated PET // Vacuum. 2008. V. 82. P. 248–251.
- Vesel A., Mozetic M. Modification of PET surface by nitrogen plasma treatment // J. Phys. Confer. Ser. 2008.
 V. 100. Article 012027. 4 p.
- 53. *Nishime T.M.C., Toth A., Hein L.R.O., Kostov K.G.* Surface characteristics analysis of polypropylene treated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure // J. Phys. Confer. Ser. 2012. V. 370. Article 012025. 6 p.
- Kostov K.G., Ueda M., Tan I.H., Leite N.F., Beloto A.F., Gomes G.F. Structural effect of nitrogen plasma-based ion implantation on ultra-high molecular weight polyethylene // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 186. P. 287–290.
- 55. Kolska Z., Reznickova A., Hnatowicz V. Svorcik V. PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization // Vacuum. 2012. V. 86. P. 643–647.
- Hubert J., Mertens J., Dufour T., Vandencasteele N., Reniers F., Viville P., Lazzaroni R., Raes M., Terryn H.
 Synthesis and texturization processes of (super)-hydrophobic fluorinated surfaces by atmospheric plasma //
 J. Mater. Res. 2015. V. 30. P. 3177–3191.
- 57. Bismark A., Schulz A., Zell H., Springer J., Tahhan R., Klapotke T.M., Michaeli W. Influence of Fluorination on the Properties of Carbon Fibres // J. Fluor. Chem. 1997. V. 84. P. 127–134.
- 58. *Кравец Л.И.*, *Алтынов В.А.*, *Яблоков М.Ю.*, *Гильман А.Б.*, *Satulu V.*, *Mitu В.*, *Dinescu G*. Исследование морфологии и химической структуры наноразмерных пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран плазмохимическими методами // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 318—325.
- 59. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V.* Hydrophilization of the surface of polyvinylidene fluoride membranes in non-polymerizing gas plasma // Heavy Ion Physics, FLNR Scientific Report 1999–2000. JINR Dubna, Russia. 2001. P. 225–226.
- 60. *Khayet M., Matsuura T.* Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation // Ind. & Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 5710–5718.
- 61. Hawlader M.N.A., Bahar R., Ng K.Ch., Stanley L.J.W. Transport analysis of an air gap membrane distillation (AGMD) process // Desalination and Water Treatment. 2012. V. 42. P. 333–346.

УЛК 667.6:544.722.132:554.723.5

ПОЛУЧЕНИЕ СТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРАСКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И НАНЕСЕНИЯ ГИЛРОФОБИЗАТОРА

© 2022 г. Е. А. Кузина^{1, *}, К. А. Емельяненко¹, А. Г. Домантовский¹, А. М. Емельяненко¹, Л. Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия
*e-mail: kuzina.katya26.01@gmail.com
Поступила в редакцию 29.04.2022 г.
После доработки 12.05.2022 г.
Принята к публикации 14.05.2022 г.

Создана серия супергидрофобных покрытий с использованием метода лазерной обработки поверхности краски с последующей хемосорбцией гидрофобного агента. Варьирование режимов лазерной обработки позволило получить поверхности с различной морфологией. Кроме этого, исследована химическая и механическая стойкость покрытия. Представлен метод придания супергидрофобных свойств, позволяющий в значительной степени повысить химическую стойкость и достичь удовлетворительной механической стойкости супергидрофобного покрытия.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, лазерная обработка, лакокрасочные покрытия, механическая стойкость, иерархическая структура

DOI: 10.31857/S0023291222040097

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня авиационно-космический комплекс является одной из самых быстро развивающихся отраслей промышленности. Одним из направлений развития является создание лакокрасочных покрытий, способных соответствовать ряду требований – покрытия должны защищать детали самолета от воздействия влаги, воздействия ультрафиолетового излучения, агрессивного воздействия авиационно-ракетных топлив, сохраняя при этом эстетичный внешний вид. Однако, во многих случаях эта защита недостаточно эффективна: краска в условиях эксплуатации истирается при контакте с абразивными частицами, присутствующими в воздухе, не защищает в полной мере от коррозии, отслаивается от поверхностей при перепадах температур, покрывается толстым слоем льда при соприкосновении с переохлажденными каплями воды. Поэтому немаловажной задачей современных исследований является создание такого покрытия, которое будет эффективно защищать авиационные конструкционные материалы.

По данным литературы, супергидрофобные покрытия являются одними из самых эффективных защитных покрытий. Высокие антикоррозионные свойства [1–3], стойкость к биологическим загрязнениям [4–6], к обледенению [7–9] и

стабильность супергидрофобных покрытий при их эксплуатации обусловлены особыми свойствами таких покрытий при контакте с водной средой, малой площадью контакта с агрессивными жидкостями и высокой адгезией молекул гидрофобного агента к материалу покрытия. Супергидрофобность может заметно увеличить устойчивость к различным эксплуатационным нагрузкам. Однако супергидрофобным покрытиям присущи некоторые недостатки, обсуждавшиеся в [10, 11] и связанные с недостаточной химической стойкостью гидрофобизатора, который нанесен на текстуру, и невысокой механической стойкостью элементов текстуры поверхности. Ранее в литературе обсуждались методы увеличения стойкости покрытий к различным воздействиям, и было показано [10-14], что проблема механической и химической стойкости супергидрофобных покрытий может быть решена путем подбора состава поверхностного слоя, морфологии и химического состава гидрофобного агента.

Для создания супергидрофобных покрытий на различных материалах существует три основных требования. Это придание поверхности материала низкой поверхностной энергии, формирование на поверхности обрабатываемого материала текстуры, характеризующейся многомодальной шероховатостью, и, наконец, подбор формы и

размеров элементов текстуры, для обеспечения требуемого юнговского угла [15].

К настоящему времени разработано множество методов придания поверхности шероховатости. Для этой цели применяют, например, плазменное травление поверхности полимеров [16. 17], нанесение пленок сублимирующихся материалов [18], применение органических и неорганических наполнителей, встроенных в матрицу гидрофобного материала [19], контролируемое агрегирование наночастиц на поверхности [20] и др. Зачастую отдельные элементы текстуры в данных методах оказываются достаточно хрупкими, что приводит к низкой износостойкости покрытий. Поэтому был предложен метод получения нанои микротекстур на поверхности с применением лазерной обработки [11, 13, 21, 22], который позволяет повышать механическую прочность текстуры за счет изменения химического и фазового состава, а также структуры материала.

Большая часть данных литературы относится к супергидрофобным покрытиям, которые были созданы на стекле [23], металлических подложках, включая алюминий [13], сталь [1, 24], медь [25], титановый сплав [26] и на различных полимерных материалах [27-30]. Создание и исследования супергидрофобных покрытий на поверхности краски в литературе до последнего времени отсутствовали. Недавно был предложен метод получения супергидрофобных лакокрасочных покрытий с использованием фемтосекундного импульсного лазера [31]. Однако, в этой работе не в полной мере рассмотрена эволюция свойств полученного покрытия при длительном воздействии возможных эксплуатационных нагрузок, что является довольно важной частью анализа. Исследование стойкости позволяет оценить возможность длительного использования полученных покрытий в жестких атмосферных условиях.

В данном исследовании мы впервые применили наносекундную лазерную обработку для создания супергидрофобного покрытия на элементах конструкций из углепластика, покрытых слоем краски. Такие материалы обычно используются для беспилотных летательных аппаратов. Были подобраны такие режимы текстурирования, при которых не произошло изменения цвета краски и нарушения красочного слоя. Кроме того, было изучено поведение полученного супергидрофобного покрытия в условиях, характерных для эксплуатации покрытий, т.е. при контакте с водой, водяными парами и при абразивном износе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложек для приготовления супергидрофобных покрытий использовали пластину из углепластика, на которую была нанесена

краска – фторполиуретановая эмаль марки ВЭ-69 (производитель — Φ ГУП "ВИАМ"). Она обеспечивает требуемые оптические и декоративные характеристики и защищает полимерные композиционные материалы от разрушающего воздействия окружающей среды [32]. Для придания поверхности шероховатости и создания поверхностной текстуры мы использовали обработку поверхности импульсным лазерным излучением. В данной работе использовался инфракрасный иттербиевый волоконный лазер с длиной волны 1.064 мкм, с возможностью выбора длительности импульсов в интервале от 4 до 200 нс, частотой импульсов от 20 до 100 кГц, пиковой мощностью до 0.95 мДж в моде ТЕМ₀₀. Луч лазера фокусировался на поверхности обрабатываемого образца и, с помощью управляемой с компьютера двухосевой отклоняющей системы MS10 (Raylase, Германия), перемешался по поверхности образца в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В зоне воздействия лазерного луча происходит нагрев до высокой температуры, плавление и возгонка или взрывная абляция материала краски, в процессе которой частицы материала вылетают с поверхности и осаждаются вокруг зоны воздействия в виде микрои наночастии.

При подборе режима, меняя такие параметры, как мощность лазера, скорость обработки, частоту и длительность импульса, мы получали различные текстуры. Лакокрасочное покрытие может эксплуатироваться в интервале температур от -60 до 120° С. Поэтому нужно подбирать параметры текстурирования таким образом, чтобы не изменить свойства краски. Кроме того, слой краски достаточно тонкий (35—55 мкм), поэтому необходимо использовать низкую мощность лазера для того, чтобы не удалить слой краски при абляции.

Мощность лазера измеряли с помощью установки Thermal Powermeter S322C (THORLabs USA).

Перед обработкой пластины мыли под проточной водой от пыли и грязи, сушили, обезжиривали изопропиловым спиртом и далее текстурировали.

Для снижения поверхностной энергии краски со сформированным при лазерной обработке слоем текстуры, использовали нанесение гидрофобного пентадекафтороктил)-окси]-пропил}-силана, синтезированного в лаборатории А.М. Музафарова. Для подготовки поверхности краски к гидрофобизации использовали установку Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument. Китай). С помощью атмосферной плазмы при давлении 30-50 Па проводилась очистка поверхности от органических и биологических загрязнений [33]. При реакции ионизированных частиц кислорода, азота и водорода с атомами на поверхности краски происходит удаление с поверхности различных загрязнений и формирование полярных карбонильных и карбоксильных групп на очищенной поверхности [34]. Полярные кабоксильные группы являются хемосорбционными центрами для молекул используемого нами гидрофобизатора.

Для приготовления образцов супергидрофобного покрытия на краске в этой работе использовались два протокола. Первый включал в себя следующие операции. После лазерного текстурирования образцы погружали в воду и помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин для очистки от наночастиц, имеющих низкую адгезию к поверхности краски. Далее образцы сушились при 105°C в течение 30 мин. После сушки образцы подвергались обработке в атмосферной плазме в течение 5 минут для образования хемосорбционных центров [35, 36]. Стоит отметить, что в методах, описанных в литературе, как правило, использовали другой метод прививки гидроксилов — образцы обрабатывали в ультрафиолете и озоне. Данный метод не подходит для используемой краски, так как длительное воздействие ультрафиолета может способствовать разрушению краски. При обработке плазмой также имеет место воздействие ультрафиолета, но оно не такое длительное — 5 мин вместо предложенных в литературе 90 [21]. Далее образцы выдерживали в герметичном сосуде с насыщенными парами фтороксисилана в течение 1 ч при температуре 105°C. Гидрофобный агент конденсировался на поверхности, хемосорбируясь на активных центрах микро- и наноэлементов текстуры. После хемосорбции фтороксисилана образцы отмывали в изопропиловом спирте, а затем в ацетоне, для удаления физически адсорбированных молекул гидрофобизатора. Далее образцы сушили в печи при температуре 105°C, при этом образовывался поперечно сшитый силоксановыми связями слой фтороксисилана на текстурированной лазером поверхности.

Далее представлен порядок приготовления образцов по второму протоколу.

Сначала образцы текстурировали режимом 1 (детали обработки см. ниже) для получения нанои микротекстур на поверхности. Затем образцы погружали в деионизованную воду и обрабатывали в ультразвуковой ванне для удаления наночастиц с низкой адгезией к поверхности. Образцы сушили в печи при температуре 105°C, а затем обрабатывали в атмосферной плазме в течение 5 минут при давлении 30-50 Па. Чтобы раскрыть мелкие поры, в которые не могут проникнуть частицы гидрофобизатора, образцы выдерживали в растворе декана и фтороксисилана (концентрация 0.01%) в течение 2 ч, а затем сушили образцы в печи в течение 2 ч, чтобы полностью удалить декан с поверхности. Далее погружали образец с текстурированной поверхностью в воду и отбивали наночастицы со слабой адгезией к поверхности в уль-

тразвуковой ванне на низкой мощности в течение 3 мин. Гидрофобизация из паров фтороксисилана проводилась в герметичном сосуде при 105°C. Далее, образцы отмывались в спирте, а затем в ацетоне для удаления физически адсорбированных молекул гидрофобизатора. Для получения сшитого слоя гидрофобизатора образцы выдерживали 1 ч в сушильном шкафу при температуре 105°C. При наличии в системе достаточного количества воды доминирующим процессом становится поликонденсация трифункциональных силанов в двухмерные силоксаны, привитые к поверхности. Отличие второго протокола от первого заключается в дополнительных операциях по нанесению гидрофобизатора на стенки нанопор из раствора в декане за счет набухания краски и по удалению наночастиц со слабой адгезией к поверхности перед повторным нанесением гидрофобизатора, уже из паров.

В качестве тестовой жидкости для определения углов смачивания и скатывания использовалась дистиллированная вода. Угол контакта определяли, как среднее арифметическое значений, полученных на пяти разных местах покрытия. Угол скатывания капли воды измеряли, помещая каплю воды объемом 15 мкл на горизонтальную поверхность и затем, медленно наклоняли эту поверхность до тех пор, пока капля не начнет скатываться. С использованием гониометрической шкалы определяли угол наклона, при котором начиналось движение капли по поверхности. Критерием правильности подбора режима текстурирования принимали угол смачивания выше 170 градусов и угол скатывания меньше 5 градусов.

Химическую стойкость покрытия при контакте с водой и парами воды исследовали внутри двойной кюветы, позволяющей поддерживать 100% влажность. Для исследования стойкости при контакте с водой, на поверхность образца помещали каплю воды и следили за изменением ее угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема во времени. Эксперимент проводили в атмосфере насыщенных водяных паров, чтобы снизить скорость испарения капли.

Для проверки стойкости к контакту с парами воды образец выдерживали в двойной кювете в условиях влажности, близкой к 100%, в течение нескольких часов. Каждый час образец доставали из кюветы, измеряли углы смачивания и скатывания, а затем помещали обратно в пары.

Механическую стойкость структур поверхности проверяли по стандарту ASTM F735 [37, 38]. Образец закреплялся на дне емкости, засыпался слоем калиброванного песка (фракция от 500 до 800 мкм) высотой 20 мм. Емкость с песком помещали на платформу вибрационного шейкера Vibramax 100 (Heidolph, Германия), которая совершала возвратно-поступательные движения с часто-

_		·· r · · · r	71 1			
	Образец	Мощность,	Частота импульсов,	Длительность	Скорость линейного	Плотность линий,
	ооризец	Вт	кГц	импульса, нс	перемещения луча, мм/с	\mathbf{MM}^{-1}
	1	18.1	300	20	1500	20
		18.0	200	30	7500	20
	2	18.1	300	20	1500	20
		18.0	200	30	3250	20
	3	18.1	300	20	3250	20
		18.0	200	30	7500	20
	4	15.2	300	20	1500	20
		18.0	200	30	7500	20
	5	15.2	300	20	1500	20

30

Таблица 1. Параметры текстурирования

15.2

Таблица 2. Углы смачивания до и после текстурирования

200



той 1050 мин^{-1} и амплитудой 3 мм. Силы инерции заставляют всю массу песка перемещаться внутри емкости и оказывать значительное абразивное воздействие на поверхность закрепленного на дне емкости образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей работе было исследовано большое количество образцов, полученных при различных режимах обработки поверхности лазером. Рекомендуемая максимальная температура эксплуатации используемой нами краски составляет 120°С. Поэтому во всех режимах лазерной обработки была снижена мощность и увеличена скорость обработки, что позволяло снизить локальный нагрев поверхности при взаимодействии с лазерным лучом. В табл. 1 представлены некоторые режимы обработки поверхности, при которых получалась многомодальная текстура поверхности и после гидрофобизации наблюдались наибольшие углы смачивания и наименьшие углы скатывания.

Для детального понимания процессов, происходящих на поверхности, мы исследовали смачивание поверхности нашего образца на каждом этапе создания покрытий. Для этого измеряли уг-

лы смачивания с помощью автоматизированной установки, созданной в лаборатории и описанной в литературе [39].

7500

20

Угол смачивания — характеристика, которая чрезвычайно чувствительна к химическому составу и состоянию поверхности. Таким образом, с помощью исследования угла смачивания можно быстро и без применения сложных, дорогостоящих методов исследования выявлять различные процессы, происходящие с подложкой [40].

Из соотношения Дерягина—Венцеля [41]

$$\cos\theta = (S/S_0)\cos\theta_0 = r\cos\theta_0,\tag{1}$$

следует, что, если гладкая поверхность гидрофильная, то есть угол смачивания меньше 90 градусов, то на шероховатой поверхности того же химического состава, угол смачивания будет меньше. Напротив, если на гладкой поверхности угол смачивания больше 90°, то на шероховатой поверхности, при гомогенном режиме смачивания, угол смачивания должен стать еще больше. В табл. 2 представлены значения угла смачивания на наших образцах до и после текстурирования.

На представленных в табл. 2 изображениях видно, что после лазерного текстурирования угол

смачивания увеличился от 80° до 130°. Можно было бы предположить, что не падение угла смачивания, как следует из уравнения Дерягина-Венцеля, а его рост после текстурирования поверхности, может быть связан с карбонизацией поверхностного слоя. Такая карбонизация может возникать в результате высокотемпературного локального нагрева поверхности при лазерной обработке и ее взаимодействия с компонентами воздушной среды с образованием гидрофобных С-Н связей на поверхности. Однако, изучение эволюции угла смачивания во времени в условиях насыщенных водяных паров показало, что с течением времени угол падал до ~60 градусов. Такое поведение угла смачивания можно объяснить тем, что сразу после нанесения капли воды на текстурированную краску устанавливается метастабильное состояние на сложном рельефе краски. Метастабильность связана с захватом воздуха в шероховатой текстуре в момент помещения капли на подложку.

Данные по изменению угла смачивания на текстурированном образце с увеличением времени контакта капли с краской показаны на рис. 1. Из этих данных следует, что угол смачивания начинает резко уменьшаться уже через несколько минут контакта и выходит на постоянное значение $\approx 60^{\circ}$, подтверждающее, что сама краска достаточно гидрофильна и наблюдавшийся сразу после нанесения капли угол в 130.2 ± 1 , соответствовал метастабильному состоянию.

Ранее в литературе были подробно описаны теоретические основы создания супергидрофобных покрытий [41]. На шероховатых поверхностях реализуются два типа смачивания: гомогенный и гетерогенный. При гомогенном режиме вода смачивает всю поверхность твердого тела, заполняет все впадины рельефа, а при гетерогенном режиме внутри впадин находится воздух в термодинамически устойчивом состоянии. Угол смачивания в гомогенном режиме рассчитывают на основе соотношения Дерягина—Венцеля (уравнение (1)).

В гетерогенном режиме смачивания, который реализуется для супергидрофобных покрытий, угол смачивания описывается соотношением Касси—Бакстера:

$$\cos\theta = fr\cos\theta_0 + f - 1,\tag{2}$$

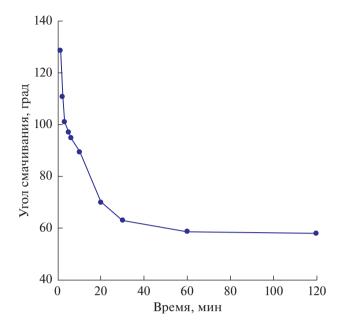


Рис. 1. Изменение угла смачивания капли, нанесенной на поверхность после текстурирования. Измерения проводились в насыщенных водяных парах.

где f — доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учетом частичного заполнения пор, r — коэффициент шероховатости смоченной поверхности.

В табл. 3 представлены результаты измерения углов смачивания и скатывания после лазерной обработки и гидрофобизации для образцов, приготовленных по первому протоколу.

Наилучшим режимом приготовления образцов по первому протоколу оказался режим 1, поскольку в этом режиме достигались углы смачивания более 170° и наименьший угол скатывания (менее 4.5°). Для дальнейшей работы мы использовали образцы, полученные именно этим режимом.

Поскольку любые покрытия подвержены деградации при длительном нахождении в условиях эксплуатации, нами был проведен анализ долговечности наших покрытий при длительном контакте с водой. На рис. 2 представлен график зависимости угла смачивания и поверхностного натяжения капли воды во времени. Измерения

Таблица 3. Углы смачивания и скатывания после гидрофобизации для разных режимов текстурирования

Режим	Угол смачивания, град	Угол скатывания, град
1	170.7 ± 0.7	4.0 ± 0.8
2	170.0 ± 1.3	6.0 ± 2.4
3	170.9 ± 0.3	6.1 ± 1.1
4	171.1 ± 0.8	4.9 ± 1.0
5	170.1 ± 0.6	10.6 ± 3.2

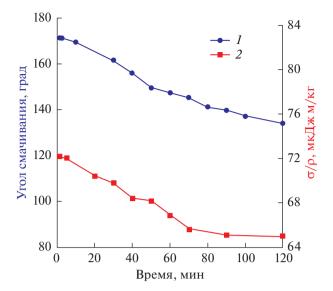


Рис. 2. Изменение угла смачивания (*1*) и отношения поверхностного натяжения к плотности жидкости (*2*) для супергидрофобного образца, приготовленного по первому протоколу, при длительном контакте водной капли с поверхностью.

проводились в условиях 100% влажности, что позволяет связать наблюдающееся изменение углов смачивания во времени, в основном, с невысокой стойкостью супергидрофобного покрытия при контакте с водой.

Уже через 2 ч угол смачивания падал до 135 град. При этом поверхностное натяжение капли тоже падало. Такую быструю деградацию супергидрофобного состояния мы связали с наличием на поверхности большого количества мелких пор, внутрь которых не может проникнуть гидрофобизатор. Попадание воды в эти гидрофильные поры приводит к их заполнению водой и, согласно закону Касси для химически гетерогенной поверхности, к понижению угла смачивания. Кроме того, часть молекул гидрофобизатора, физически адсорбированных на поверхности образца, по-видимому, десорбируется с поверхности краска/вода и переходит на поверхность капли. Такой переход инициируется снижением полной энергии системы за счет понижения поверхност-

Таблица 4. Значение углов смачивания и скатывания для четырех образцов, приготовленных по второму протоколу

	Углы смачивания, град	Углы скатывания, град
1	168.9 ± 0.7	4.5 ± 1.4
2	167.4 ± 2.5	5.3 ± 0.7
3	168.2 ± 0.5	4.6 ± 1.1
4	169.1 ± 0.8	4.8 ± 0.9

ной энергии капли и облегчается при низкой энергии физической адсорбции молекул гидрофобизатора к поверхности краски. На рис. 2 этот процесс проявляется в падении поверхностного натяжения капли.

Для увеличения стойкости поверхности к контакту с водой мы предложили поменять протокол изготовления супергидрофобного покрытия. Для покрытия гидрофобизатором внутренней поверхности пор и удаления с поверхности наночастиц, имеющих слабую адгезию к поверхности краски, было предложено изготавливать покрытие по второму протоколу. Стойкость покрытий к контакту с водой исследовали сразу после приготовления образцов и спустя сутки. Оказалось, что те образцы, которые были подвергнуты испытанию сразу после приготовления, проявили достаточно высокую стойкость к контакту с водой. Совсем иначе вели себя образцы, хранившиеся в лаборатории до испытания в течение суток. Сначала угол смачивания практически не менялся, но в какой-то момент времени начинал резко падать. Такое поведение можно объяснить тем, что в первом случае декан не полностью удалялся с поверхности и некоторое время оставался внутри пор текстуры краски. Таким образом, при испытаниях сразу после изготовления образцов, остававшийся в порах декан служил защитным барьером от проникновения воды в поры. В течение длительного хранения образца декан полностью испарялся из пор, открывая на поверхности участки, не покрытые гидрофобизатором. Когда капля воды попадала на такой участок, взаимодействие краски с водой приводило к нарушению осевой симметрии капли, а угол смачивания падал. Чтобы решить эту проблему, необходимо было удалить декан с поверхности до гидрофобизации из паров.

Для этого, после выдерживания текстурированной краски в декане и сушки, в ультразвуковой ванне отбивали наночастицы с низкой адгезией к поверхности. Чтобы не разрушить рельеф, удаление наночастиц с низкой адгезией к поверхности и остатков декана из пор проводили при низкой мощности ультразвуковой ванны в течение 3 мин. Углы смачивания и скатывания для нескольких образцов, приготовленных по улучшенному таким образом второму протоколу, представлены в табл. 4.

Сравнение начальных углов смачивания на образцах, полученных по первому протоколу (табл. 3, первая строка) с углами смачивания образцов, полученных по второму протоколу (табл. 4), показывает, что дополнительное удаление наночастиц незначительно уменьшило углы смачивания и увеличило углы скатывания. Понижение связано с частичным удалением нанотекстуры поверхности при обработке в ультразвуковой ванне.

Отметим, что при этом также был полностью удален оставшийся в порах декан и большая часть элементов текстуры со слабой адгезией к поверхности, что позволило добиться большей стойкости супергидрофобного состояния при контакте с водой и с парами воды. Стоит отметить, что у всех образцов, приготовленных по второму протоколу, получены близкие по значению углы смачивания и скатывания, что говорит о хорошей воспроизводимости используемого метода получения покрытий.

На рис. 3 представлено изменение угла смачивания, формируемого каплей воды, в зависимости от времени контакта с образцом в атмосфере, насыщенной парами воды. Синими квадратами показаны данные для образцов, приготовленных по второму протоколу, а красными кружками для образцов, приготовленных без дополнительного удаления наночастиц. Из рисунка видно, что удаление наночастиц, слабо связанных с поверхностью и способных удаляться с нее каплей воды за счет капиллярных сил, позволяет добиться значительного повышения стойкости покрытия при контакте с водой по сравнению с образцами, приготовленными по первому протоколу. Угол на образцах, приготовленных по второму протоколу, практически не меняется в течение 24 ч. Угол смачивания на образцах, приготовленных без дополнительной очистки в ультразвуковой ванне от слабо связанных с поверхностью наночастиц, не меняется некоторое время. Однако, при контакте натекающего фронта капли со слабо связанными с поверхностью наночастицами происходит отрыв частиц капиллярными силами и формирование дефекта смачивания. Поскольку на образуюшемся дефекте смачивания отсутствует гидрофобизатор, взаимодействие воды с дефектом приводит к деградации поверхностного слоя и разрушению супергидрофобного состояния.

Проверка стойкости покрытия к контакту с парами воды также проводилась в двойной кюве-

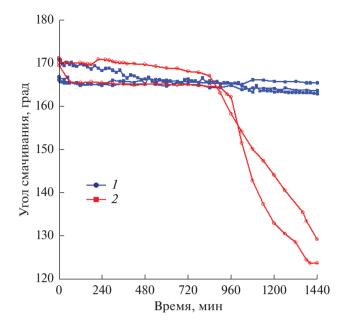


Рис. 3. Изменение угла смачивания во времени для двух видов образцов (1 — образцы, у которых удалялись наночастицы с низкой адгезией к поверхности в ультразвуковой ванне, 2 — без удаления наночастиц). Разные линии с одинаковыми значками соответствуют разным образцам, изготовленным по соответствующему протоколу.

те для поддержания 100% влажности. Данные по изменению углов смачивания и скатывания при длительном контакте с парами для образцов, приготовленных по второму протоколу, представлены в табл. 5.

Из представленных в табл. 5 данных следует, что супергидрофобные свойства поверхности при кратковременном контакте с парами воды незначительно ухудшаются, однако более длительный контакт с парами сопровождается некоторым ростом угла смачивания с одновременным ростом и угла скатывания. Такое поведение углов скатыва-

Таблица 5. Значения углов смачивания и скатывания после контакта с парами во
--

Время контакта с парами воды, ч	Угол смачивания, град	Угол скатывания, град
0	168.6 ± 0.5	3.6 ± 0.8
1	168.3 ± 0.6	5.0 ± 0.8
2	165.9 ± 0.5	6.1 ± 1.6
3	165.8 ± 0.9	7.1 ± 1.5
4	164.8 ± 0.8	7.3 ± 2.1
5	164.6 ± 0.7	7.8 ± 1.8
20	166.5 ± 0.5	9.8 ± 3.2
24	166.8 ± 1.0	10.0 ± 3.5
48	168.5 ± 0.9	11.9 ± 3.0
После выдержки при 105°C в течение 1 ч	168.7 ± 1.0	5.2 ± 0.9

Время воздействия	Угол смачивания, град	Угол скатывания, град
0 мин	169.2 ± 0.6	4.5 ± 0.8
5 мин	157.9 ± 2.3	22.5 ± 3.6
10 мин	155.3 ± 2.1	25.1 ± 4.8
15 мин	154.1 ± 3.4	25.8 ± 3.8
20 мин	152.9 ± 3.6	27.2 ± 2.9

Таблица 6. Углы смачивания и скатывания, измеренные после абразивного воздействия

ния можно рассматривать, как указание на формирование единичных дефектов смачивания, которые гидратируются при контакте с парами воды. В то же время восстановление угла смачивания при длительном контакте с парами требует дальнейших исследований. При этом, если образцы после длительного контакта с водой повторно выдержать при 105°С в течение 1 ч, то углы скатывания уменьшаются, указывая на удаление гидратной оболочки и взаимодействие силанольных групп соседних молекул гидрофобизатора с формированием силоксановой связи.

Кроме анализа химической стойкости супергидрофобной поверхности краски при контакте с водой и парами воды, мы также исследовали стойкость образцов к абразивным нагрузкам. Для этого был использован метод обработки образца в вибрирующем слое песка, используемый в стандарте ASTM F735 [37].

Время испытания составляло 20 мин. Каждые пять минут образец доставали, мыли в ультразвуковой ванне, чтобы удалить частицы песка, сушили в течение 15 мин на воздухе и измеряли углы смачивания и скатывания. В табл. 6 представлены значения улов смачивания и скатывания после абразивного воздействия различной длительности.

Заметное уменьшение углов смачивания связано с тем, что при интенсивном истирании поверхности песком, движущимся с высокой скоростью, частично удалялась нано- и микротекстура поверхности. Кроме того, возможно, частично удалялся и гидрофобизатор, который находился на элементах текстуры. В то же время следует отметить, что для интенсивного абразивного воздействия, которому подвергалось супергидрофобное покрытие в описанном выше испытании, наблюдается незначительное ухудшение супергидрофобного состояния. Чтобы проверить эти предположения, был выполнен элементный анализ поверхностного слоя до и после абразивной нагрузки, а также исследована морфология поверхности.

Особенностью исследуемого образца является то, что краска — это диэлектрик. В таком случае, при электронно-микроскопическом исследовании, происходит накопление отрицательного за-

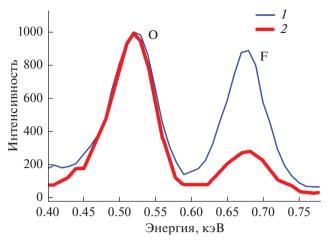
ряда в приповерхностной области, что приводит к искажению изображения, получаемого в сканирующем электронном микроскопе. Чтобы устранить влияние накопленного заряда, до исследования на поверхность образца наносилось токопроводящее углеродное покрытие толщиной порядка 20-30 нм. Анализ, выполненный с большой площади для усреднения случайных изменений, вызванных разными факторами (характерный размер участка $\sim 200 \times 200$ мкм²), показывает, что в среднем состав поверхностного слоя до и после абразивных нагрузок практически не изменился.

Однако, после абразивной обработки на поверхности образца появляются места, на которых заметно уменьшение количества фтора, что связано, скорее всего, с частичным удалением гидрофобизатора. Этот факт проиллюстрирован на рис. 4, на котором приведены относительные интенсивности пиков фтора и кислорода. Характерный размер участков, от которых получены эти спектры, составляет $\sim 10 \times 10$ мкм². Участков, на которых фтор не определяется, что могло бы быть свидетельством полного удаления гидрофобизатора, не обнаружено. Скорее всего, это связано с тем, что фтор также входит в состав полимерного связующего, которое используется при приготовлении краски. Чтобы это проверить, был выполнен элементный анализ необработанной краски.

На рис. 5 представлены типичные спектры необработанного слоя краски. Элементный анализ выполнен с большой площади для усреднения случайных изменений, вызванных разными факторами.

Из представленных данных по составу краски можно сделать вывод, что необработанная краска действительно содержит фтор. Поэтому нельзя точно определить, удаляется ли при абразивной нагрузке гидрофобизатор полностью или частично.

По данным электронной микроскопии, главным отличием в текстуре образцов до и после абразивной обработки является появление большого числа достаточно плоских участков с характерным размером ~10 мкм. На этих участках многомодальная шероховатость выражена существенно меньше и именно на них наблюдается пониженное содержание фтора по сравнению с исходным образцом. На рис. 6 приведены типич-



170 С 160 — С 150 — С 130 — Мв 120 — С 1 2 3 4 5 6 7 Энергия, кэВ

Рис. 4. ЭДС спектры с большой площади до (I) и после (2) абразивной обработки.

Рис. 5. ЭДС спектр необработанного слоя краски.

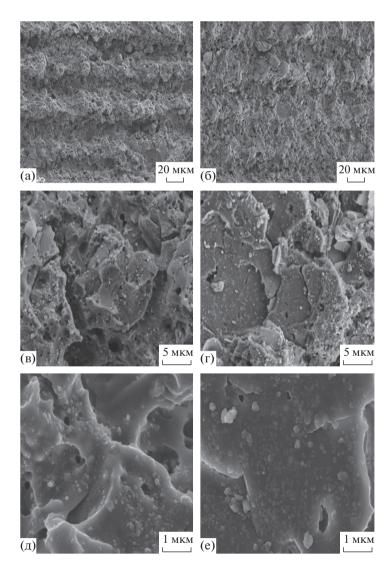


Рис. 6. Морфология поверхности (изображения супергидрофобного покрытия на поверхности краски до механических испытаний (a, b, g) и после испытания на абразивный износ (6, r, e)).

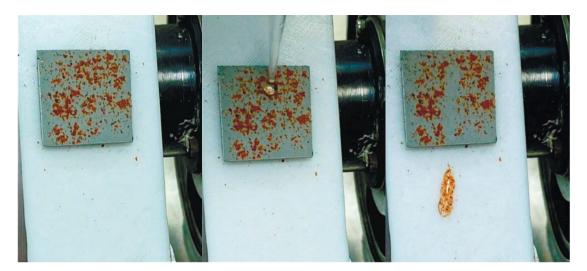


Рис. 7. Демонстрация свойства самоочищения супергидрофобной поверхности после абразивной нагрузки в течение 20 мин.

ные изображения при одинаковом увеличении до (слева) и после (справа) абразива.

Кроме стойкости покрытия к различным нагрузкам было исследовано явление самоочистки супергидрофобного покрытия после приложения абразивной нагрузки в течение 20 мин. Образец помещали на наклонной поверхности с углом наклона 30 град и посыпали его тонким слоем красного перца. После этого капали на поверхность каплю воды объемом 15 мкл. Скатываясь, капля собирала весь перец, который находился у нее на пути. На рис. 7 представлен процесс очищения поверхности образца от перца каплей воды. Эти данные однозначно свидетельствуют о сохранении супергидрофобных свойств и свойств самоочистки нашего покрытия даже после приложения интенсивной абразивной нагрузки.

выводы

В ходе данной работы использовали наносекундную лазерную обработку поверхности краски для придания ей многомодальной шероховатости, необходимой для достижения супергидрофобного состояния. Варьирование режимов лазерной обработки позволило получить морфологию поверхности, хемосорбция гидрофобного агента на которой приводит к получению максимальных значений углов смачивания (170.7 ± 0.7) и минимальных углов скатывания (4.0 ± 0.8) . Кроме этого, были проведены испытания полученных супергидрофобных покрытий на стойкость к контакту с водой и парами воды, к абразивным нагрузкам. Полученные результаты показывают, что лазерная обработка краски в сочетании с гидрофобизацией фтороксисиланами позволяет получать покрытия с высокой стойкостью к типичным эксплуатационным нагрузкам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-29-13011) и с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // Corrosion science. 2012. V. 55. P. 238–245.
- 2. Delimi A., Galopin E., Coffinier Y., Pisarek M., Boukherroub R., Talhi B., Szunerits S. Investigation of the corrosion behavior of carbon steel coated with fluoropolymer thin films // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 205. № 16. P. 4011–4017.
- 3. *Ishizaki T., Masuda Y., Sakamoto M.* Corrosion resistance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution // Langmuir. 2011. V. 27. № 8. P. 4780–4788.
- 4. Selim M.S., El-Safty S.A., Fatthallah N.A., Shenashen M.A. Silicone/graphene oxide sheet-alumina nanorod ternary composite for superhydrophobic antifouling coating // Progress in Organic Coatings. 2018. V. 121. P. 160–172.
- He X., Cao P., Tian F., Bai X., Yuan C. Autoclaving-induced in-situ grown hierarchical structures for construction of superhydrophobic surfaces: a new route to fabricate antifouling coatings // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 357. P. 180–188.

- Rasitha T.P., Vanithakumari S.C., Krishna D.N.G., George R.P., Srinivasan R., Philip J. Facile fabrication of robust superhydrophobic aluminum surfaces with enhanced corrosion protection and antifouling properties // Progress in Organic Coatings, 2022. V. 162. P. 106560.
- 7. Antonini C., Innocenti M., Horn T., Marengo M., Amirfazli A. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems // Cold Regions Science and Technology. 2011. V. 67. № 1–2. P. 58–67.
- 8. Бойнович Л.Б., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Ходан А.Н. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Изв. АН. Сер. Хим. 2013. № 2. С. 383—390.
- 9. Lv L., Liu H., Zhang W., Chen J., Liu Z. Facile UV-curable fabrication of robust, anti-icing superhydrophobic coatings based on polyurethane // Materials Letters. 2020. V. 258. P. 126653.
- Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 481. P. 167–175.
- 11. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser tailoring the surface chemistry and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings // Langmuir. 2018. V. 34. № 24. P. 7059–7066.
- 12. Garcia-Giron A., Romano J.M., Batal A., Dashtbozorg B., Dong H., Solanas E.M., Dimov S.S. Durability and wear resistance of laser-textured hardened stainless steel surfaces with hydrophobic properties // Langmuir. 2019. V. 35. № 15. P. 5353–5363.
- Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 397. P. 125993.
- 14. Zhao G.C., Li J., Huang Y.F., Yang L.M., Ye Y., Walsh F.C., Chen J., Wang S.C., Robust Ni/WC superhydrophobic surfaces by electrodeposition // RSC Adv. 2017. № 7. 44896–44903.
- 15. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. V. 383 (1–3), P. 10–16.
- 16. Woodward I., Schofield W.C.E., Roucoules V., Badyal J.P.S. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films // Langmuir. 2003. V. 19. № 8. P. 3432–3438.
- 17. Tserepi A., Gogolides E., Tsougeni K., Constantoudis V., Valamontes E.S. Tailoring the surface topography and wetting properties of oxygen-plasma treated polydimethylsiloxane // Journal of Applied Physics. 2005. V. 98. № 11. P. 113502.
- 18. Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., Takai K., Yamauchi, G., Fujishima A. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties // Langmuir. 2000. V. 16. № 17. P. 7044–7047.

- Ferrari M., Ravera F., Liggieri L. Preparation of a superhydrophobic surface by mixed inorganic-organic coating // Applied physics letters. 2006. V. 88. № 20. P. 203125.
- 20. *Zhao Y., Lu Q., Chen D., Wei Y.* Superhydrophobic modification of polyimide films based on gold-coated porous silver nanostructures and self-assembled monolayers // Journal of Materials Chemistry. 2006. V. 16. № 46. P. 4504–4509.
- 21. Емельяненко А.М., Домантовский А.Г., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Получение износостойких супергидрофобных покрытий с применением лазерного микро- и нанотекстурирования // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 7—8. С. 62—68.
- 22. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties // ACS nano. 2017. V. 11. № 10. P. 10113—10123.
- Latthe S.S., Sutar R.S., Kodag V.S., Bhosale A.K., Kumar A.M., Sadasivuni K.K., Liu S. Self-cleaning superhydrophobic coatings: potential industrial applications // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 128. P. 52–58.
- Ijaola A.O., Farayibi P.K., Asmatulu E. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: a comprehensive review // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. V. 83. P. 103544.
- 25. Rao A.V., Latthe S.S., Mahadik S.A., Kappenstein C. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol—gel coatings on copper substrate // Applied Surface Science. 2011. V. 257. № 13. P. 5772–5776.
- 26. Zhang F., Chen S., Dong L., Lei Y., Liu T., Yin Y. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers // Applied Surface Science. 2011. V. 257. № 7. P. 2587–2591.
- 27. *Terpilowski K.*, *Goncharuk O.*, *Gun'ko V.M.* Macro and micro wettability of hydrophobic siloxane films with hierarchical surface roughness // Smart Materials and Structures. 2018. V. 27. № 7. P. 075002.
- 28. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Gainut-dinov R.V., Gilman A.B., Altynov V.A., Lizunov N.E. Formation of Superhydrophobic Coatings on the track-etched membrane surface by the method of electron-beam deposition of polymers in vacuum // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. V. 11. № 2. P. 476–487.
- 29. Wen G., Guo Z. G., Liu W. Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: from fabrication to applications // Nanoscale. 2017. V. 9. № 10. P. 3338–3366.
- 30. Das S., Kumar S., Samal S.K., Mohanty S. and Nayak S.K. A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: recent development and applications // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. № 8. P. 2727—2745.
- 31. Martinez-Calderon M., Haase T.A., Novikova N.I., Wells F.S., Low J., Willmott G.R., Aguergaray C. Turning industrial paints superhydrophobic via femtosecond laser surface hierarchical structuring // Progress in Organic Coatings. 2022. V. 163. P. 106625.
- 32. *Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Сердцелюбова А.С.* Лакокрасочные покрытия для защиты полимер-

- ных композиционных материалов // Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки. 2020. С. 48—55.
- Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge university press, 2008.
- 34. Sanchis M.R., Calvo O., Fenollar O., Garcia D., Balart R. Surface modification of a polyurethane film by low pressure glow discharge oxygen plasma treatment, . Journal of Applied Polymer Science. 2007. V. 105(3). P. 1077–1085.
- 35. *Genzer J., Efimenko K.* Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers // Science. 2000. V. 290. № 5499. P. 2130–2133.
- 36. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro-and trichloroalkylsilanes on silicon // Langmuir. 2000. V. 16. № 18. P. 7268–7274.
- 37. ASTM F735-17 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using

- the Oscillating Sand Method; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017.
- 38. *Guenther K.H., Kaminski L.R.* Abrasion Testing of Vacuum Coated Plastic Lenses // Ophthalmic Optics. International Society for Optics and Photonics.1986. V. 601. P. 69–75.
- 39. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Автоматизированная установка для измерения поверхностного натяжения жидкостей и краевых углов смачивания // Приборы и техника эксперимента. 2002. № 2. С. 167.
- 40. Boinovich L., Emelyanenko A. A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media // Advances in Colloid and Interface Science. 2012. V. 179. P. 133–141.
- 41. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619—638.

УЛК 544.72:544.015.4

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА, СШИТОГО МО СОПОЛИМЕРОМ

© 2022 г. О. А. Серенко^{1, *}, И. Б. Мешков², Е. С. Афанасьев¹, Е. А. Кузина³, А. М. Емельяненко³, Л. Б. Бойнович³, А. М. Музафаров^{1, 2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991 Россия ²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д. 70, Москва, 117393 Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: o_serenko@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 19.04.2022 г. После доработки 13.05.2022 г. Принята к публикации 16.05.2022 г.

Проведены исследования свойств полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером и модифицированного кремнийорганическими соединениями разной архитектуры: несимметричные стереорегулярные кремнийорганические звезды с гибкими силоксановыми лучами, кремнийорганический наногель. Изучена статистика кристаллизации капель воды на покрытиях на основе полидиметилсилоксанового каучука при температурах -15 и -20° С. Показано, что покрытия гидрофобны и проявляют антиобледенительные свойства. Капли на поверхности этих покрытий способны находиться в метастабильном переохлажденном состоянии до 30 ч при температуре -15° С. При -20° С время кристаллизации капель сокращается до 30 мин. При изотермическом низкотемпературном режиме положительный эффект модификаторов, введенных в состав полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером, проявляется в более низкой, по сравнению с исходным полимером, скорости кристаллизации капель на покрытиях с концентрацией 1 мас. % наногеля или кремнийорганических звезд с гибкими силоксановыми лучами.

DOI: 10.31857/S0023291222040103

ВВЕДЕНИЕ

О проблеме обледенения различных поверхностей можно сказать, что она "стара как мир". Глядя на причудливые морозные узоры и ледяные фигуры, художником и скульптором которых является сама природа, мы думаем "как прекрасен мир". Но, как у любого природного явления, у обледенения есть другая, отрицательная сторона. Оно является причиной серьезных проблем, способных привести к техногенным катастрофам, в различных технологических областях человеческой деятельности: транспорт, металлоконструкции, строительные объекты, линии электропередач, ветровые турбины, телекоммуникации и т.д. [1-5]. Известно, что обледенение самолетов во время полета может повлечь существенный рост рисков отказа систем управления вплоть до крушения авиалайнера [6, 7].

Наиболее "простым" вариантом решения этой проблемы могло бы стать нанесение покрытий, свойства которых способствовали предотвраще-

нию кристаллизации воды на их поверхности (пассивный метод защиты). В течение многих лет исследователи, инженеры и технологи ведут поиск компонентов для "идеального покрытия", но решение проблемы не теряет своей актуальности. Сложность заключается в вариабельности реального процесса обледенения (погодные и температурно-временные условия, влажность, широкий диапазон размеров и состава капель конденсата, скорость воздушного потока и т.д.).

В настоящее время определены основные качественные требования к поверхностям (покрытиям), способным противостоять обледенению: гидрофобность или супергидрофобность, льдофобность [8—15]. Последняя характеристика включает в себя такие параметры, как длительность нахождения капель воды на поверхности в переохлажденном состоянии [12—15], низкая адгезия льда к поверхности материала, низкое напряжение сдвига ледяного слоя [16—20]. Количественные значения перечисленных характеристик льдофобности за-

висят от методики их определения [12, 21, 22], а конкретные условия эксплуатации вносят коррективы и дополнения в упомянутые требования, например, морозостойкость покрытия, способность к самовосстановлению при нарушении его сплошности при срыве ледяных наростов и т.д. [23, 24].

В мировой практике для создания антиобледенительных покрытий наиболее широко используют кремнийорганические полимеры и их производные [18, 25—33]. Эти соединения имеют ряд ценных свойств: низкие температуры стеклования, эластичность, термическую стабильность, малую зависимость физических, электрических и механических характеристик от температуры, гидрофобность и водостойкость, устойчивость к воздействию различных атмосферных и агрессивных факторов.

Один из способов получения антиобледенительных покрытий на основе полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС) – использование ПДМС с функциональными терминальными группами как основного компонента покрытия или в качестве добавки к силоксановому каучуку, а также введение наноразмерных наполнителей [18, 25–32]. MQ сополимеры являются для полидиметилсилоксанового каучука активными молекулярными наполнителями [34, 35]. Так, при использовании МО сополимера для сшивки полидиметилсилоксанового каучука с 3-аминопропилдиэтоксисилильными концевыми группами образуются узлы сетки двух типов - макроциклические, содержащие связи -Si-O-Si-, и мультицентровые кластеры, состоящие из неорганических блоков MQ [34]. Ранее антиобледенительные свойства сшитых систем ПДМС- MQ не были изучены.

Целью настоящей работы было исследование кристаллизации капель воды на поверхности полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером, для определения возможности и перспективы использования этих материалов в качестве пассивных антиобледенительных покрытий. Дополнительными компонентами исследуемых покрытий служили несимметричные стереорегулярные кремнийорганические звезды с гибкими силоксановыми лучами и кремнийорганические наногели. Мы предположили, что эти добавки способны выполнить функцию лубрикантов (смазки) и снизить адгезию капель воды к поверхности покрытия. В свою очередь, формирование внешнего смазывающего слоя может оказать влияние на время задержки кристаллизации капель переохлажденной воды на покрытии. Для определения взаимосвязи состава покрытия с его антиобледенительными свойствами приготовленную смесь наносили на алюминиевые пластины без предварительного текстурирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полидиметилсилоксановый каучук (ПДМС) марки СКТН-А ($M_w = 31500 \text{ Да}$, $M_w/M_p = 1.7$) с 3-аминопропилдиэтоксисилильными концевыми группами. Методика его получения описана ранее [34]. Содержание аминогрупп составляло 0.14 мас. %. Сшивающим агентом служил МО сополимер $[SiO_2]_{1,32}[Si(OH)O_{1.5}]_{0.68}[O_{0.5}Si(CH_3)_3]$ с соотношением M: Q = 1: 2, содержащий 5.8 мас. % ОН-групп, $M_w = 14.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.3$. Методика получения МО сополимера описана ранее [36]. В качестве модификаторов использовали сверхразветвленный полиметоксисилсесквиоксан (далее — наногель) и стереорегулярный звездообразный силоксановый полимер (далее - ПДМСзвезды). Структурные формулы модификаторов приведены на рис. 1.

Синтез наногеля проводили по известной методике [37, 38]. Молекулярная масса полученного соединения, определенная методом ГПХ по полистирольным стандартам, составляла $M_w = 4.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.6$.

Синтез ПДМС-звезд проводили по известной методике [39]. Молекулярно-массовые характеристики полученного соединения: $M_w = 7.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.1$.

Для получения полимерных пленок или покрытий каучук и MQ-сополимер в массовом соотношении 1 : 1 растворяли в смеси растворителей — бутилацетат : метилтретбутиловый эфир в соотношении 1 : 5. Концентрация раствора смеси ПДМС-МQ — 10 мас.%. В случае приготовления пленок раствор выливали на целлофановые подложки и сушили при комнатной температуре в течение 2 суток, затем отделяли пленки от целлофановой подложки и дополнительно сушили в термошкафу 2 ч при 200°С. Толщина полученных пленок 100 ± 10 мкм. В результате получали пленки сшитого ПДМС-МQ [34].

Для приготовления композиционных пленок в раствор, содержащий каучук и MQ-сополимер, вводили модификатор, концентрация которого составляла 1 или 5 мас. % по отношению к смеси ПДМС-MQ. Смесь перемешивали при температуре 20°С на магнитной мешалке до получения однородного раствора. Для получения пленок раствор выливали на целлофановые подложки и сушили в условиях, описанных выше.

Для получения покрытий приготовленный раствор распыляли с помощью пневматического распылителя "Калибр" марки КРП-1.0/0.12 ВБ-профи с объемом рабочей камеры 125 мл на предварительно обезжиренные пластины из дюралюминия размером $80 \times 50 \times 3$ мм или $80 \times 15 \times 3$ мм, затем их сушили в тех же условиях, как и при получении пленок. Толщина полимерных покрытий

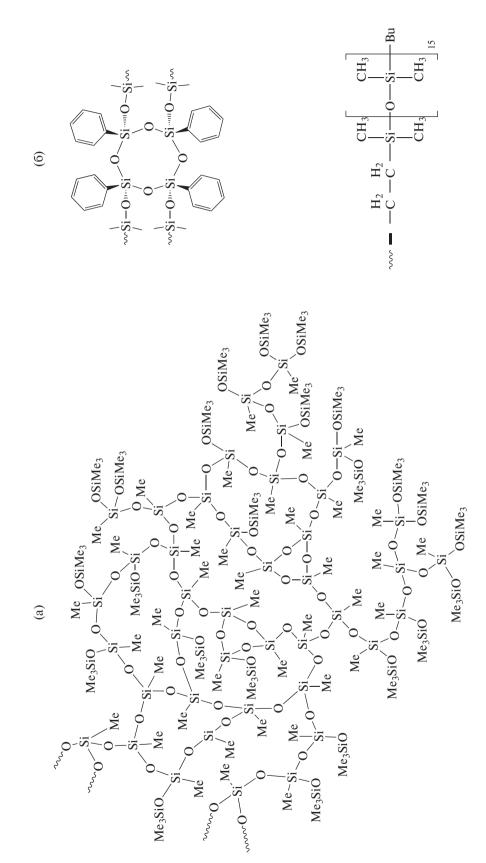


Рис. 1. Структура сверхразветвленного полиметоксисилсесквиоксана (наногеля) (а) и звездообразного силоксанового полимера (ПДМС-звезды) (б).

Состав	Температура стеклования, °С	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %
ПДМС-MQ	-126	9.2 ± 0.3	80 ± 5
Наногель	-52	_	_
ПДМС-звезда	-123	_	_
ПДМС-MQ-5 мас. % наногеля	-126	7.5 ± 0.5	162 ± 19
ПДМС-МQ-5 мас. % ПДМС-звезда	-124	6.6 ± 0.2	173 ± 9

Таблица 1. Свойства полимерной матрицы, модификаторов и композиций на ее основе

составляла 100 ± 20 мкм. Образцом сравнения служили алюминиевые пластины без покрытия.

Методы исследования.

Температуру стеклования наногеля, ПДМСзвезд определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-822e ("Mettler Toledo", Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

Температуру стеклования полимерных пленок определяли методом термомеханического анализа, используя ТМА Q400 (TA Instruments, USA) при сканировании температуры со скоростью 5 град/мин в интервале от -140° С до $+25^{\circ}$ С при нагрузке 1 H; диаметр образцов 6 мм, диаметр зонда 2.54 мм.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине "Autograph AGS-H" ("Shimadzu", Япония). Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части 3×20 мм, скорость растяжения 10 мм/мин.

Углы смачивания покрытий измеряли на специально разработанной экспериментальной установке [13, 14]. Сообщаемые результаты для каждой поверхности представляют собой средние значения по 10 измерениям в разных местах поверхности образца.

Исследование статистики кристаллизации капель, сидящих на покрытии, проводили на установке, подробно описанной в работе [14]. На каждое покрытие, напыленное на алюминиевую подложку размером $80 \times 50 \times 3$ мм, наносили 40 капель воды, расстояние между каплями было одинаковым, 5 мм.

Стойкость покрытий к циклическим изменениям температуры оценивали путем анализа изменения углов смачивания при циклах обледенения/оттаивания. Общее количество циклов — 50. Образец с покрытием размером $80 \times 15 \times 3$ мм помещали в прозрачный сосуд с деионизированной водой и подвергали периодическому изменению температуры в диапазоне от -40 до +30°C внутри климатической камеры "Binder MK53". В каждом цикле контролировали полноту замораживания

или оттаивания воды. После каждых 10 циклов замораживания/оттаивания образец извлекали из сосуда, протирали фильтровальной бумагой и сущили в условиях окружающей среды (температура $22\pm2^{\circ}\mathrm{C}$, относительная влажность $50\pm10\%$) в течение 30 мин. После этого измеряли углы смачивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства полимерной матрицы ПДМС-МО. использованных модификаторов и смесей на их основе приведены в табл. 1. Температуры стеклования (T_c) ПДМС-МQ и ПДМС-звезд близки. Термомеханические кривые содержат одну ступень, относящуюся к расстекловыванию образца (рис. 2). T_c композиции ПДМС-MQ — 5 мас. % ПДМС-звезды совпадает с температурой стеклования исходного полимера (табл. 1). В отличие от ПДМС-звезд, температура стеклования наногеля выше $T_{\rm c}$ сшитого каучука. Тем не менее, эта характеристика композиции ПДМС-МQ – 5 мас. % наногеля также равна $T_{\rm c}$ матрицы. Следует отметить, что на термомеханической кривой этого образца в интервале температур от -120°C до 0°C отсутствует ступень, которую можно было бы отнести к расстекловыванию введенного наногеля (рис. 2, кривая 2). Следовательно, введенное количество наногеля не изменяет температуру стеклования матрицы. Полученные результаты измерения T_{c} , а также прозрачность полученных пленок свидетельствуют об отсутствии фазового расслоения в композициях ПДМС-МО – 5 мас. % ПДМС-звезды и ПДМС-МQ – 5 мас. % наногель, что обусловлено хорошей совместимостью используемых кремнийорганических модификаторов с полимерной матрицей.

В табл. 1 приведены механические свойства исследуемых пленок. Введение модификаторов в матрицу приводит к повышению их деформации при разрыве (ϵ , %) и уменьшению прочности при разрыве (σ , МПа). Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае ПДМС-МQ-5 мас. % ПДМС-звезд: значение σ этих образцов уменьшается в 1.4 раза, а ϵ возрастает в 2.2 раза по сравнению с исходным сшитым каучуком. Можно сделать вывод, что ис-

пользуемые модификаторы, не изменяя $T_{\rm c}$ исходного полимера, выполняют функцию мягчителей. Отсутствие функциональных групп в химической структуре наногеля и ПДМС-звезд позволяет предположить, что с большой долей вероятности они не участвуют в реакциях сшивки ПД-МС сополимером MQ, оставаясь подвижным, не связанным с макромолекулами ПДМС или MQ компонентом смеси.

При напылении раствора композиций на алюминиевые пластины и последующей сушке формируются однородные глянцевые покрытия. В табл. 2 приведены значения углов смачивания для полученных покрытий, которые можно охарактеризовать как гидрофобные. Присутствие в составе наногеля или ПДМС-звезд не оказывает существенного влияния на угол смачивания покрытий на основе ПДМС-МQ. Очевидно, что причиной близких значений углов смачивания покрытий является хорошая совместимость компонентов, входящих в их состав, кремнийорганическая природа матрицы и модификаторов.

Оценку противообледенительных свойств покрытий проволили на основе анализа времени задержки кристаллизации капель переохлажденной воды, помещенных на их поверхность, при температурах -15 и -20°C. В условиях проведения эксперимента образец с каплями помещали в климатическую камеру при комнатной температуре и быстро охлаждали до требуемой температуры. При выходе на заданный низкотемпературный режим часть нанесенных капель кристаллизовалась. На рис. 3 приведена зависимость числа незамерзших капель в ходе достижения температуры подложки -15°C на примере покрытия ПДМС-МО. В табл. 2 приведены значения числа незамерзших капель воды при достижении заданной температуры подложки, т.е. в начале изотерми-

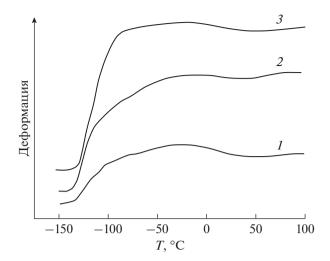


Рис. 2. Термомеханические кривые композиционных пленок состава ПДМС-МQ (I), ПДМС-МQ— 5 мас. % наногеля (2) и ПДМС-МQ— 5 мас. % ПДМС-звезды (3).

ческого режима (N_T) , для покрытий разного состава. В начале изотермического режима все исследуемые покрытия содержат незамерзшие капли. Максимальная разница в значениях N_T при -15° С составляет 2 капли, а при -20° С -4 капли. При сравнении N_T для одного и того же покрытия можно отметить, что понижение температуры испытаний приводит к незначительному уменьшению значений N_T (на 1-2 капли), за исключением покрытий, модифицированных ПДМС-звездами. В этом случае число незамерзших капель при -20° С больше или равно значениям N_T при более высокой температуре $(-15^{\circ}$ С).

Для корректного сравнения времен задержки кристаллизации переохлажденных капель воды

Таблица 2. Численные параметры процессов кристаллизации капель на покрытиях разного состава. Покрытия нанесены на алюминиевую подложку

			Температура испытания, °С				
Состав покрытия	<i>С</i> , мас. %		-15				
			N_T/α_T	<i>t</i> _{0.5} , ч	N_T/α_T	$t_{0.5}$, мин	
Алюминиевая подложка (контроль)	_	_	_	_	21/0.525*	7	
ПДМС-MQ	0	109 ± 2	30/0.750	14.5	28/0.700	14	
ПДМС-MQ/наногель	1	111 ± 1	30/0.750	11.4	28/0.700	11	
	5	112 ± 1	31/0.775	10.7	27/0.675	12	
ПДМС-МQ/ПДМС-звезды	1	111 ± 1	28/0.700	15.4	32/0.800	15	
	5	108 ± 2	29/0.725	6.3	29/0.725	10	

C — концентрация модификатора, Θ — угол смачивания. N_T и α_T — число и доля незамерзших капель воды при достижении заданной температуры подложки. * При понижении температуры в климатической камере, начиная с -18° С. Капли на подложке закристаллизовались, не достигая -20° С. $t_{0.5}$ — время замерзания половины от числа капель на поверхности при изотермическом режиме кристаллизации, т.е. при $N=N_T/2$.

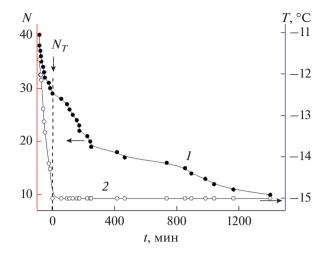


Рис. 3. Кинетика изменения числа незамерзших капель воды (*I*) при выходе на заданный температурный режим (*2*) подложки с покрытием на основе ПДМС-MQ. N_T — начальное число незамерзших капель воды при достижении температуры -15° C.

на покрытиях разного состава использовали значения $\lg(N(t)/N_T)$, здесь N(t) — число незамерзших капель в текущий момент времени охлаждения образцов, N_T — полное число капель, оставшихся жидкими к моменту установления целевой температуры [14]. На рис. 4 приведены зависимости доли капель переохлажденной воды на покрытиях разного состава в координатах $\lg(N(t)/N_T)$ от времени при разных температурах. При −15°C процесс кристаллизации нанесенных капель на исследуемых покрытиях заканчивается спустя 28 ч, а при -20° C — через 30—40 мин. Анализ представленных на рис. 4 зависимостей показывает, что введение модификаторов не приводит к существенному различию в кинетике замерзания капель. Симбатность временных зависимостей $\lg(N(t)/N_T)$ для капель на исходном и модифицированном покрытии, близость их расположения по отношению к друг к другу, позволяет сделать вывод, что длительность нахождения капель в переохлажденном состоянии на покрытии определяется в первую очередь полимерной матрицей. Введенная в его состав добавка способствует предотвращению замерзания ансамбля капель. Так, при -15°C присутствие в составе покрытия 1 или 5 мас. % наногеля не оказывает явного влияния на темп кристаллизации капель, по сравнению с исходным полимером (рис. 4a). Временные зависимости $\lg(N(t)/N_T)$ для капель на покрытиях ПДМС-МО и ПДМС-MQ - 1 мас. % ПДМС-звезды близки (рис. 4б), при этом введение 5 мас. % ПДМС-звезд в полимер приводит к "ускорению" кристаллизации капель, т.к. кривая $\lg(N(t)/N_T)$ от времени для этого покрытия проходит ниже по сравнению с соответствующими зависимостями для ПДМС-MQ и ПДМС-MQ – 1 мас. % ПДМС-звезды.

Естественно, что при -20° С кристаллизация капель воды происходит за меньшее время. Тем не менее, в течение 30-40 мин на покрытиях остаются незамерзшие переохлажденные капли. Сравнивая кинетические зависимости, приведенные на рис. 4в. можно отметить, что при нахождении образцов в климатической камере при этой температуре более 20 мин темп замерзания капель на покрытии ПДМС-МО – 1 мас. % наногеля становится меньше, чем на ПДМС-МО и на ПДМС-МО – 5 мас. % наногеля. Аналогичная ситуация наблюдается и для капель на покрытиях, модифицированных ПДМС-звездами (рис. 4г). В отличие от ПДМС-МО, содержащем наногель, расхождение кривых $\lg(N(t)/N_T)$ от времени наблюдается через 4 мин.

Согласно провеленному выше анализу, присутствие всего лишь 1 мас. % модификатора (наногеля или ПДМС-звезд) в матрице ПДМС-MQ позволяет уменьшить скорость кристаллизации капель на поверхности покрытий. Для удобства сравнения двух модификаторов на рис. 5 приведены временные зависимости $\lg(N(t)/N_T)$ для капель на покрытиях с концентрацией модификатора 1 мас. % при -15°C и -20°C. При -15°C спустя 14 ч пребывания в климатической камере скорость кристаллизации капель на подложке ПДМС-МО – 1 мас. % ПДМС-звезды становится меньше, чем на покрытии с 1 мас. % наногеля или исходном. При -20° С различие между скоростями кристаллизации капель на покрытиях наблюдается спустя 27 мин.

На рис. 5 также приведена зависимость $\lg(N(t)/N_T)$ от времени для капель на контрольной подложке. Стоит отметить, что в этом случае ни одна капля не осталась в переохлажденном состоянии (жидкой) до момента выхода на целевую температуру -20° С. Представленная зависимость получена при постоянном снижении температуры до -20° С в климатической камере после достижения -18° С. Очевидно, что капли на поверхности контроля замерзают намного быстрее, чем на покрытиях на основе ПДМС-МО.

Таким образом, использование ПДМС-МQ в качестве полимерной основы покрытий позволяет увеличить время нахождения капель в переохлажденном состоянии при -15° С до 30 ч, а при -20° С — более чем на 30 мин. Положительный эффект модификаторов при изотермическом низкотемпературном режиме проявляется в более низкой, по сравнению с исходным полимером, скорости кристаллизации капель на покрытиях с концентрацией 1 мас. % модификатора.

Наглядной характеристикой поведения капель на покрытии при отрицательных температурах является время, в течение которого половина на-

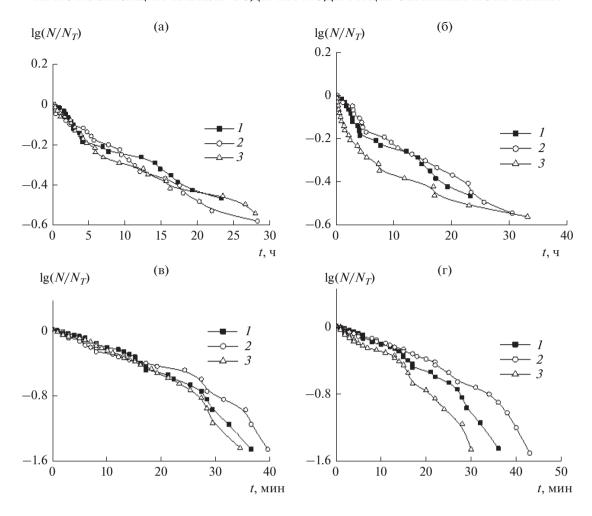


Рис. 4. Кинетические зависимости доли незамерэших капель на поверхности исходного ПДМС-МQ (I) и модифицированных покрытии на его основе, содержащих 1 (I) и 5 мас. % модификатора (I) при I (I) и при I (I) и 7 мас. % модификатора (I) при I (I) и при I (I) и ПДМС-МQ – ПДМС-Звезды (I) года покрытий: ПДМС-МQ – ПДМС-МQ – ПДМС-МQ – ПДМС-Звезды (I) года покрытий: I (I) и при I (I

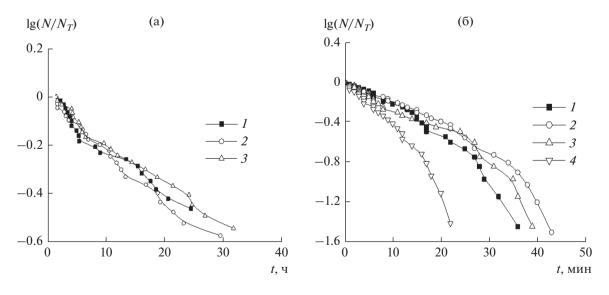


Рис. 5. Кинетические зависимости доли незамерзших капель при -15 (а) и -20° С (б) на покрытиях состава ПДМС-MQ (I), ПДМС-MQ-1 мас. % пДМС-MQ-1 мас. % ПДМС-звезды (J) и на алюминиевой подложке без покрытия (J).

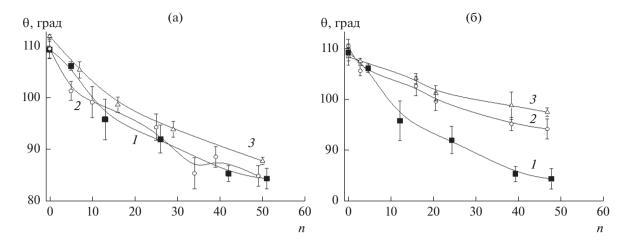


Рис. 6. Зависимость угла смачивания на покрытиях ПДМС- MQ, модифицированных наногелем (а) и ПДМС-звездами (б) от числа циклов замораживание/оттаивание. Содержание модификатора 0 (I), 1 (I) и I мас. I0 (I3).

несенных капель замерзает ($t_{0.5}$), т.е. $t_{0.5}$ при $N_T/2$. Полученные из экспериментальных кривых значения $t_{0.5}$ приведены в табл. 2. При -15°C на покрытии ПДМС-МО – 1 мас. % ПДМС-звезды половина капель остается в переохлажденном состоянии в течение $t_{0.5} = 15.4$ ч, что больше, чем на исходном покрытии, 14.5 ч. На покрытиях других составов $t_{0.5}$ меньше, чем для исходно--20°C преимущество покрытия Π ДМС-MQ — 1 мас. % Π ДМС-звезд по сравнению с исходным полимером сохраняется, но разница составляет 1 мин. Для покрытий других составов $t_{0.5}$ меньше. В отличие от наногеля, частицы которого можно охарактеризовать как 3Dсшитые структуры, ПДМС-звезды имеют подвижные, не связанные с матричным полимером. силоксановые цепи. Вероятно, их сегрегация на поверхности покрытия, конформационные изменения под действием теплового движения способны воспрепятствовать формированию зародыша кристаллизации капли. Как следствие, капли на этом покрытии способны находиться в переохлажденном состоянии большее время, чем на покрытии, не содержащем ПДМС-звезды, или на покрытии, модифицированном наногелем.

Другим не менее важным свойством антиобледенительных покрытий является их стойкость в водных средах при циклическом режиме кристаллизации и плавления. Для исследования этой стойкости образец с покрытием, погруженный в контейнер с водой, помещается в климатическую камеру, температура которой периодически меняется в пределах от -40 до +30°C. На рис. 6 приведены кривые изменения угла смачивания образцов при замораживании/оттаивании воды. Угол смачивания покрытий на основе ПДМС-МQ или на основе смеси ПДМС-МQ-наногель при концентрации последнего 1 или 5 мас. % мо-

нотонно уменьшается при увеличении числа циклов и становится меньше 90° после 30 циклов. В случае композиций с 1 или 5 мас. % ПДМС-звезды, покрытия остаются гидрофобными и после 50 циклов. Так, после 50 циклов угол смачивания равен 98° и 94° на покрытиях с 1 и 5 мас. % ПДМС-звезды соответственно. При этом угол смачивания исходного покрытия после 50 циклов равен 84°. Следовательно, стойкость к циклам замораживание/оттаивание у ПДМС-МQ, содержащего 1 или 5 мас. % ПДМС-звезд выше, чем у других исследуемых покрытий.

Выше говорилось, что введенные добавки выполняют функцию мягчителей, повышая эластичность ПДМС-МО пленок, что проявляется в увеличении их относительного удлинения при разрыве при снижении прочности при разрыве. Для композиции ПДМС-МО-ПДМС-звезда эффект пластификации выражен в большей мере, чем для ПДМС-MQ-наногель. Учитывая, что одной из причин ухудшения свойств покрытий при циклических режимах замораживания/оттаивания воды, в которую погружены образцы с исследуемыми покрытиями, является его микрорастрескивание, отслоение, то, возможно, эластичность покрытия ПДМС-МО-ПДМС-звезда, определяющая скорость релаксации напряжений, возникающих в нем в ходе этих испытаний, обусловливает его большую стойкость к циклическим знакопеременным температурам, по сравнению с ПДМС-MQ-наногель и исходным ПДМС-MQ.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что покрытия на основе ПДМС-МQ как без модификаторов, так и модифицированные наногелем или ПДМС-звездами при концентрации 1 мас. %, проявляют заслуживающие внимания антиобледенительные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан ряд новых покрытий на основе каучука ПДМС, сшитого МО сополимером. В качестве модификаторов сшитого каучука были использованы кремнийорганические соединения разной архитектуры: наногель и ПДМС-звезды. Оба модификатора являются мягчителями полимерной матрицы. Выполнены исследования смачивания полученных покрытий и кинетики кристаллизации капель воды на покрытиях при температурах -15 и -20°С. Показано, что все созданные в данной работе на основе ПДМС-МО покрытия гидрофобны и проявляют антиобледенительные свойства. Капли на поверхности этих покрытий способны находиться в метастабильном переохлажденном состоянии до 30 часов при температуре -15°С. При более низкой температуре (-20°С) время кристаллизации капель сокращается до 30 мин. При изотермическом низкотемпературном режиме положительный эффект модификаторов, введенных в ПДМС-MQ, проявляется в более низкой, по сравнению с исходным полимером, скорости кристаллизации капель на покрытиях с концентрацией 1 мас. % наногеля или ПДМС-звезд.

БЛАГОДАРНОСТИ

Термомеханические и калориметрические исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Shen Y., Wu X., Tao J., Zhu C., La Y., Chen Z. Icephobic materials: fundamentals, performance evaluation, and applications // Prog. Mater Sci. 2019. V. 103. № 5. P. 509.
- 2. *Irajizad P., Nazifi S., Ghasemi H.* Icephobic surfaces: definition and figures of merit // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 269. № 7. P. 203.
- 3. *Jamil M.I.*, *Ali A.*, *Haq F.*, *Zhang Q.*, *Zhan X.*, *Chen F.* Icephobic strategies and materials with superwettability: design principles and mechanism // 2018. Langmuir. V. 34. № 50. P. 15425.
- Zhang P., Lv F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications // Energy. 2015. V. 82. № 3. P. 1068.

- He H., Guo Z. Superhydrophobic materials used for anti-icing. Theory, application, and development // iScience. 2021. V. 24. № 11. P. 103357
- 6. Fakorede O., Feger Z., Ibrahimn H., Ilinca A., Perron J., Masson C. Ice protection systems for wind turbines in cold climate: characteristics, comparisons and analysis // Renew. Sust. Energ. Rev. 2016. V. 65. № 11. P. 662.
- 7. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V., Budinger M., Bonaccurso E., Villedieu P., Bennani L. A survey of ice-phobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // Prog. Aerosp. Sci. 2019. V. 105. № 2. P. 74.
- 8. *Yao Y., Li C., Tao Z., Yang R., Zhang H.* Experimental and numerical study on the impact and freezing process of a water droplet on a cold surface // Appl. Therm. Eng. 2018. V. 137. № 5. P. 83.
- 9. *Kim M.-H.*, *Kim H.*, *Lee K.-S.*, *Kim D.R.* Frosting characteristics on hydrophobic and superhydrophobic surfaces: a review // Energy Convers. Manag. 2017. V. 138. № 15. P. 1.
- 10. Wu X., Silberschmidt V.V., Hu Z.-T., Chen Z. When superhydrophobic coatings are icephobic: role of surface topology // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 358. № 1. P. 207.
- 11. Zhang H.Y., Yang Y.L., Pan J.F., Long H., Huang L.S., Zhang X.K. Compare study between icephobicity and superhydrophobicity // Physica B Condens. Matter. 2019. V. 556. № 8. P. 118.
- 12. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Anti-icing potential of superhydrophobic coatings // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. № 1. P. 3.
- 13. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. Modus operandi of protective and anti-icing mechanisms underlying the design of longstanding outdoor icephobic coatings // ACS Nano. 2019. V. 13. № 4. P. 4335.
- 14. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashininet A.S. Effect of wettability on sessile drop freezing: when superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay // Langmuir. 2014. V. 30. № 6. P. 1659.
- 15. *Yamada Y., Onishi G., Horibe A.* Sessile droplet freezing on hydrophobic structured surfaces under cold ambient conditions // Langmuir. 2019. V. 35. № 50. P. 16401.
- 16. Alizadeh A., Yamada M., Li R. Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces // Langmuir. 2012. V. 28. № 6. P. 3180.
- 17. Heydari G., Thormann E., Jarn M., Tyrode E., Claesson P.M. Hydrophobic surfaces: topography effects on wetting by supercooled water and freezing delay // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 1. P. 21752.
- 18. *Ibanez-Ibanez P.F., Ruiz-Cabello F.J.M., Cabrerizo-Vilchez M.A., Rodriguez-Valverde M.A.* Ice adhesion of PDMS surfaces with balanced elastic and water-repellent properties // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 608. № 2. P. 792.
- 19. Wei C., Jin B., Zhang Q., Zhan X., Chen F. Anti-icing performance of super-wetting surfaces from icingresistance to ice-phobic aspects: robust hydrophobic or slippery surfaces // J. Alloys Compd. 2018. V. 765. № 11. P. 721.
- 20. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Water and ice adhesion to solid surfaces: common and

- specific, the impact of temperature and surface wettability // Coatings. 2020. V. 10. № 7. P. 648.
- 21. *Work A., Lian Y.* A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates // Prog. Aerosp. Sci. 2018. V. 98. № 3. P. 1.
- 22. Golovin K., Dhyani A., Thouless M. D., Tuteja A. Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing // Science. 2019. V. 364. № 6438. P. 371.
- Shamshiri M., Jafari R., Momen G. Potential use of smart coatings for icephobic applications: a review // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 424. № 11. P. 127656.
- 24. *Li X., Li Y., Ren L., Zhu K., Zhao Y., Yuan X.* Self-cross-linking coatings of fluorinated polysiloxanes with enhanced icephobicity // Thin Solid Films. 2017. V. 639. № 11. P. 113.
- 25. Zhuo Y., Xiao S., Amirfazli A., He J., Zhang Z. Polysiloxane as icephobic materials the past, present and the future // Chem. Eng. J. 2021. V. 405. № 2. P. 127088.
- 26. Wolf M.P., Salieb-Beugelaar G.B., Hunziker P. PDMS with designer functionalities properties, modifications strategies, and applications // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 83. № 8. P. 97.
- 27. Arianpour F., Farzaneh M., Kulinich S.A. Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 265. № 1. P. 546.
- 28. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // Prog. Org. Coat. 2017. V. 111. № 11. P. 124.
- 29. Liu J., Wang J., Mazzola L., Memon H., Barman T., Turnbull B., Mingione G., Choi K.-S., Hou X. Development and evaluation of poly(dimethylsiloxane) based composite coatings for icephobic applications // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 349. № 9. P. 980.
- 30. Brassard J.-D., Laforte J.-L., Blackburn C., Perron J., Sarkar D.K. Silicone based superhydrophobic coating efficient to reduce ice adhesion and accumulation on aluminum under offshore arctic conditions // Ocean Eng. 2017. V. 144. № 11. P. 135.

- 31. Liu Y., Ma L., Wang W., Kota A.K., Hu H. An experimental study on soft PDMS materials for aircraft icing mitigation // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 447. № 7. P. 599.
- 32. Wu Y.-L., She W., Shi D., Jiang T., Hao T.-H., Liu J., Zhang Q.-C., You J., Li R.K.Y. An extremely chemical and mechanically durable siloxane bearing copolymer coating with self-crosslinkable and anti-icing properties // Compos. B. Eng. 2020. V. 195. № 8. P. 108031.
- 33. *Yu D., Zhao Y., Li H., Qi H., L B., Yuan X.* Preparation and evaluation of hydrophobic surfaces of polyacrylate-polydimethylsiloxane copolymers for anti-icing // Prog. Org. Coat. 2013. V. 76. № 10. P. 1435.
- 34. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krasheninnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.*New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // Polymers. 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
- 35. *Kishi H., Nakamura T., Hagiwara S., Urahama Y.* Thermo-reversible phase structures of lightly cross-linked PDMS/MQ silicone polymer blends // Polymer. 2020. V. 200. № 6. P. 122574.
- 36. *Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A.* Synthesis and properties of MQ copolymers: current state of knowledge // Molecules. 2017. V. 22. № 10. P. 1768.
- 37. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Dem-chenko A.I.* Densely cross-linked polysiloxane nanogels // INEOS OPEN. 2020. V. 3. № 4. P. 118.
- 38. Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A. Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes and their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems // Polym. Int. 2016. V. 65. № 1. P. 72.
- 39. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasilyev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. Star-shaped polydimetil-siloxanes with organocyclotetrasilsesquioxane branching-out centers: synthesis and properties // Polymers. 2022. V. 14. № 2. P. 285.

УЛК 532.6

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОММЕРЧЕСКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПРИЛОЖЕНИЯХ МОРСКОЙ ИНДУСТРИИ

© 2022 г. А. И. Уколов^{1, *}, Т. Н. Попова¹

¹Керченский государственный морской технологический университет, ул. Орджоникидзе, д. 82, Керчь, Республика Крым, 298309 Россия *e-mail: Ukolov_aleksei@mail.ru
Поступила в редакцию 30.03.2022 г.
После доработки 12.05.2022 г.
Принята к публикации 20.05.2022 г.

Антиобрастающие и конденсационные свойства систем Rust-Oleum Neverwet и Ultra Ever Dry исследованы экспериментально с целью использования эффекта супергидрофобности в морских условиях. Эксперимент показал, что осажденные покрытия затрудняют появление первых поселений при углах смачивания $\theta_C \ge 130^\circ$. Скорость конденсации на супергидрофобной поверхности возрастает на 8-13% по сравнению с необработанной. Однако на начальном этапе увеличение скорости вызвано большей удельной площадью шероховатой поверхности по сравнению с гладкой. Обеспечить высокий коэффициент теплопередачи конденсации способен переход капель в состояние Касси—Бакстера, который зависит от текстуры поверхности и свойств водяного пара. Тем не менее, существуют значительные проблемы, которые необходимо решить для того, чтобы применение таких покрытий было осуществимым. Прежде всего, микроструктура должна быть достаточно прочной, чтобы выдерживать условия морской среды. Во-вторых, покрытие должно сохранять свою супергидрофобность в течение длительного периода времени. Все эти вопросы требуют дальнейших исследований и разработок, для начала использования супергидрофобных покрытий в реальных условиях.

DOI: 10.31857/S0023291222040115

1. ВВЕДЕНИЕ

Методы создания и характеристики супергидрофобных (СГ) поверхностей в последние годы вызывают значительный научный интерес в связи с их использованием в практических приложениях, включающих самоочищение [1], антиобледенение [2, 3], антиобрастание, активизацию конденсации, снижение адгезии и лобового сопротивления [4—6].

Одним из направлений применения СГ покрытий является строительство. В работе [7] предложена технология получения и применения эмульсий для бетонов, позволяющих осуществлять формирование, а также регулирование гидрофобных свойств материалов. Способ дает возможность получать супергидрофобный бетон с водоотталкивающими характеристиками, высокими значениями контактного угла и низкими значениями угла скатывания, который может быть использован в строительстве в качестве материала с высокими показателями долговечности.

Актуальной является задача применения эффекта супергидрофобности в легкой промышленности. М.Д. Ле с соавторами [8] сообщили о возможности

модификации поверхности хлопчатобумажной ткани сополимерами глицидилметакрилата и (фтор) алкилметакрилатов, позволяющих придать ткани супергидрофобные свойства с достижением углов смачивания до 165° и снижением водопоглощения до 24%. Полученные СГ покрытия обладают высокой стабильностью к действию водных сред, многократным стиркам и абразивному воздействию.

Активно исследуются биологические приложения СГ покрытий. Влияние микро- и нанотекстуры на бактерицидные свойства поверхности при ее контакте с суспензиями, содержащими клетки $E.\ coli\ K12\ C600\$ или $K.\$ рпеитопіае 811 в питательной среде исследовано в работах [9, 10]. СГ поверхность меди показала усиленную бактериальную инактивацию, связанную с токсическим действием как иерархически текстурированной поверхности меди, так и высоким содержанием ионов Cu^{2+} в дисперсионной среде.

В основном исследования влияния смачиваемости на бактериальный рост, а, следовательно, и степень обрастания, сопровождаются предложением новых способов получения супергидрофобных поверхностей [11—15]. Однако эти результаты трудно реализовать на практике в судостроении. Корпуса судов собирают из определенных видов сталей, обладающих соответствующими физическими характеристиками. Поэтому для защиты таких поверхностей от биообрастания можно предложить только СГ покрытия, которые способны осаждаться на необходимый материал. Аккуратно нужно подходить и к проверке противодействия обрастанию полученной поверхности. Большинство авторов выполняют анализ только первых поселений в лабораторных условиях с использованием искусственных бактерий и морской воды [12, 13, 16]. Это не всегда позволяет правильно спрогнозировать поведение защитного слоя в реальных морских условиях. Набор бионтов оригинален и зависит от множества факторов.

Другим актуальным применением СГ покрытий является активация конденсации в судовых теплообменных аппаратах. Конденсация является неотъемлемой составляющей различных процессов в энергетических системах, которые обладают высокими показателями теплопередачи благодаря прямому контакту пара и твердого тела. Для таких систем очень важен быстрый отвод капель с поверхности [17-19]. Работы [20-22] были первыми научными публикациями по капельной конденсации на супергидрофобных поверхностях. Капельная конденсация представляет протекание определенных циклов. Каждый цикл включает четыре процесса: зарождение капель, рост, слияние и отрыв от поверхности [23, 24]. Среди этих четырех процессов заметно увеличить передачу тепла может быстрый вылет капли. Если поверхность имеет небольшой гистерезис контактного угла, теплопередача улучшается за счет легкого удаления капель.

Н. Милджокович и др. [25] продемонстрировали на 25% более высокий общий тепловой поток и на 30% более высокий коэффициент теплопередачи конденсации на поверхности наноструктуры по сравнению с гладкой поверхностью полимера при пересыщении менее 1.12. Авторы объяснили подобное скачком, вызванным коалесценцией. Самоорганизованный прыжок дает на один-два порядка меньший размер вылета капли по сравнению со скользящим режимом [26, 27]. Дж. Жу и др. [28] провели конденсационные эксперименты в паровой среде при парциальном давлении 3-7 кПа. Они показали увеличение теплопередачи конденсации на 125% за счет использования поверхности наноструктуры по сравнению с гладкой поверхностью полимера. Не только скачок, вызванный коалесценцией, но и увеличение количества мест зарождения капель объясняет усиление теплопередачи. Аналогичный вывод был сделан Н. Кимом и Й. Намом в работе [29], в которой они заявили о 60% улучшении теплопередачи с наноструктурированной поверхности.

Проанализировав опыт практического применения предыдущих работ, мы решили воспользоваться возможностью и исследовать влияние эффекта супергидрофобности на обрастание и конденсацию в реальных морских или береговых условиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали металлы и сплавы, применяемые в судостроении и тепловых коммуникациях, а именно сталь марок A40S, D40S, A32 и алюминиево-магниевый сплав марки AMr6. Поверхность образцов предварительно шлифовалась с последовательным уменьшением зернистости абразива. Финишная механическая полировка осуществлялась дисперсией оксида хрома Cr_2O_3 в чистом керосине, до достижения зеркальной поверхности.

Супергидрофобный слой на экспериментальной подложке создавался аэрозольным распылением пневматическим способом двухкомпонентной системы. Применялись коммерчески доступные системы гидрофобизации Rust-Oleum® Neverwet® и Ultra Ever Dry®, используемые для получения СГ поверхности на металлических и неметаллических материалах, обеспечивающие необходимую шероховатость поверхности для создания эффекта несмачивания исследуемых образцов [30-32]. На поверхность образца первым наносился базовый слой, содержащий метилизобутилкетон, бутилацетат и минеральные спирты, путем равномерного распыления в 2-3 прохода с расстояния около 15 см в течение 3-4 с. После чего слой просыхал при нормальных условиях, созданных в лаборатории в течение 30 минут. Затем выполнялось осаждение верхнего покрытия, распылением частиц диоксида кремния (SiO_2), суспендированных в ацетоне. Согласно описанию продуктов, предоставленному производителями, используются наночастицы кремнезема размером 40–100 нм. Поверхность сохранялась для дальнейшей сушки в обычных лабораторных условиях в течение не менее 12 часов до проведения исследований.

Изображение поверхностной структуры СГ слоя было получено с помощью оптического микроскопа SZM7045T-B1 и видеоокуляра HDMI VGA 18MP HD USB TF, сопряженного с компьютером. Размеры поверхностных структур измерены с использованием профилометра модели 130 завода "Протон" (Россия), который позволяет производить измерение шероховатости с высокой точностью (разрешение в направлении z-4 нм) 4-х параметров шероховатости (R_a- среднее арифметическое отклонение профиля, R_q- среднеквадратичная шероховатость, R_z- высота не-

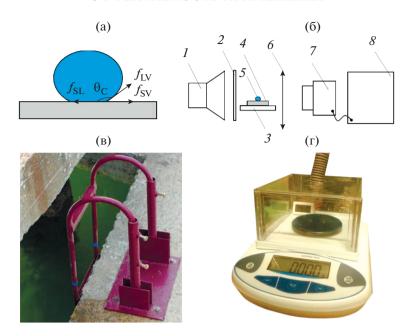


Рис. 1. (а) Капля на СГ поверхности; (б) схема установки для определения угла смачивания; (в) держатель образцов; (г) установка для определения скорости конденсации.

ровностей профиля по десяти точкам, $R_{\rm t}$ — общая высота профиля шероховатости).

Количественной характеристикой смачивае-мости является угол смачивания $\theta_{\rm C}$ (рис. 1а) и разница между наступающим $\theta_{\rm adv}$ и отступающим углами $\theta_{\rm res}$ (гистерезис угла смачивания). Величина угла $\theta_{\rm C}$ капли связана с межфазными энергиями, действующими на границах раздела твердое тело—жидкость ($f_{\rm SL}$), поверхностной энергией твердое тело—пар ($f_{\rm SV}$) и энергией жидкость—пар ($f_{\rm IV}$) соотношением:

$$\cos \theta_{\rm C} = \frac{f_{\rm SV} - f_{\rm SL}}{f_{\rm LV}}.$$
 (1)

Если угол смачивания $\theta_C < 90^\circ$ — поверхность обладает гидрофильными свойствами, $\theta_C > 90^\circ$ соответствует гидрофобному взаимодействию. Увеличение угла смачивания до значений $\theta_C > 150^\circ$ и снижение значения гистерезиса $\theta_{adv} - \theta_{res} < 10^\circ$ свидетельствует о переходе в супергидрофобное состояние.

Наблюдение и фотосъемка капель для определения угла смачивания θ_C , (рис. 1a) осуществлялась на специально сконструированной установке по схеме, представленной на рис. 16 [33, 34].

На оптической скамье для получения соосности изображения были смонтированы источник света (I), который через матовое стекло (2) выполнял подсветку капли (5), помещенной на образец (4), установленный на держатель (3). Собирающая линза (6) и цифровая фотокамера Canon EOS 550D (7), сопряженная с компьютером (8),

регистрировали каплю воды на подложке. Изображение капли фиксировалось после оптического увеличения при помощи видоискателя в реальном времени. Полученные изображения графически анализировались программой sPlan 7.0.

Для определения гистерезиса угла смачивания использовался метод наклонной плоскости [35]. В этом методе записывались изображения профиля капли по мере увеличения наклона подложки, и для определения углов натекания и оттекания использовали профиль, записанный непосредственно перед началом движения капли.

2.2. Погружение проб в морскую воду и наблюдение за биообрастанием

Эксперимент проводился в течение трех месяцев (август—октябрь) в Керченском проливе (45°16′15.0" с.ш., 36°25′18.0" в.д.) и повторялся два года. Образцы крепились на специальном держателе (рис. 1в), установленном на причале, и в августе погружались в морскую воду на глубину более 1 м. Для всего эксперимента использовали 15 стальных пластин. Расстояние между рядами 30 см. Одна сторона всех пластин была покрыта супергидрофобным слоем. Обратная сторона — полированная. Измерения угла смачивания, оптические наблюдения и сбор образцов обрастания для биологического анализа проводились каждые семь дней после начала эксперимента.

Погодные условия фиксировались ежедневно в одно и то же время (в 12:00) на протяжении всего периода эксперимента. Температура воз-

духа (25.4—32.3°С) и воды (23.9—26.4°С) оставалась достаточно стабильной. Максимальная скорость ветра была 10-12 м/с при среднем значении 6.48 м/с за весь период наблюдений.

Детальную информацию о составе слоя обрастания позволили получить микроскопические исследования, выполненные с использованием стереомикроскопа Zoom SZM-45T2 и связанной с ним цифровой фотокамеры Microscope DCM130. Размер прикрепившихся микроорганизмов оценивали оптически по разнице хода микрометрического винта путем последовательного фокусирования объектива на разные участки слоевища. Площадь поверхности обрастания определялась графически — нанесением на изображение миллиметровой сетки и расчетом соотношения узлов, попавших в населенные и чистые участки.

При отборе проб для биологического анализа образцы помещали в емкость с водой во избежание гибели организмов. В лаборатории организмы смывали водой на сортировочном сите, а более крупные прикрепленные формы удаляли с поверхности пинцетом. Пробы разбирали не более чем через 3 часа после забора, при наблюдении части смеси с организмами в чашке Петри при 8-кратном увеличении. Отобранные микроорганизмы пинцетом помещали в пробирку с 4% раствором формалина. Анализируемая выборка была рассортирована на систематические группы вплоть до семей. Численность организмов этого вида определяли прямым подсчетом особей в пробе.

2.3. Конденсация на СГ поверхности

2.3.1. Атмосферный водяной пар. В эксперименте использовали пластины судостроительной стали марки A40S размером $8 \times 90 \times 50$ мм. Образцы подвергались охлаждению до температуры -5° C и помещались под объектив микроскопа SZM7045T-B1. Процесс конденсации фиксировался с помощью видеоокуляра НДМІ VGA 18MP HD USB TF через равные интервалы времени вместе с измерением температуры бесконтактным двулучевым лазерным инфракрасным термометром НТ-818. Температура воздуха в атмосфере равнялась 20°C. Парциальное давление водяного пара — 1400 Па. Наблюдения продолжались до момента нагревания образца выше точки росы и прекращения конденсации на поверхности. Влажность воздуха определялась цифровым измерителем влажности ООТОТУ и составляла 59-60% в ходе эксперимента.

2.3.2. Перенасыщенный раствор. Для создания пересыщенного раствора и определения скорости конденсации была смонтирована установка (рис. 1г). На чашу цифровых лабораторных весов с точностью 0.001 г в замкнутый бокс помещались образцы, используемые для температурной кон-

денсации. Водяной пар нагнетался в бокс компрессорным увлажнителем со скоростью 0.28 мл/мин. В процессе эксперимента фиксировали вид конденсированных капель и массу вещества на поверхности образца.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура и супергидрофобность покрытия

Использование двух видов материалов для осаждения СГ слоя позволило получить поверхности со следующими характеристиками.

Типичный профиль оптической профилометрии системы NeverWet представлен на рис. 2а. Кластеризация/агломерация частиц, присутствующих в растворе, приводит к образованию шероховатости, среднее арифметическое и квадратичное отклонение профиля которого соответственно равны $R_{\rm a}=12$ мкм и $R_{\rm q}=15$ мкм. Полная высота $R_{\rm t}=127$ мкм и высота неровностей профиля $R_{\rm z}=122$ мкм были свойственны СГ системе NeverWet. Микроскопические выступы полусферической формы обеспечивали необходимую шероховатость (рис. 26) для появления эффекта несмачивания и перехода капли в состояние Касси-Бакстера (рис. 2в). Для капель объемом 5 мкл угол смачивания составлял $\theta_{\rm C}=153^\circ$, гистерезис $\approx 5\pm 2^\circ$.

Использование Ultra Ever Dry обеспечивает меньшую величину шероховатости $R_{\rm a}=6.7$ мкм и $R_{\rm q}=8.2$ мкм. Полная высота $R_{\rm t}=41.1$ мкм и высота неровностей профиля $R_{\rm z}=20.3$ мкм (рис. 3а). Поверхность представляет собой микроскопические островки, разделенные каналами (рис. 3б). Для капель объемом 5 мкл угол смачивания составлял $\theta_{\rm C}=150.3^{\circ}$, гистерезис $\approx 7\pm 2^{\circ}$ (рис. 3в).

Таким образом, для исследования стабильности воздуха, захваченного в карманы микровыступов, использовались близкие по химическому составу смеси, но различные в геометрии рельефа. NeverWet давал большую высоту шероховатости, но меньший средний шаг неровностей в сравнении с Ultra Ever Dry.

3.2. Биологическое обрастание

Обрастания СГ поверхности за первые 14 дней отсутствовали или легко смывались потоком морской воды. После более длительного пребывания под водой (21 день) экспериментальные пластины покрываются зелеными водорослями. Разность в объемах обрастания для СГ слоя (рис. 4а) и обратной, не защищенной поверхности образца (рис. 4б), незначительна, но на супергидрофобном покрытии водоросли характеризуются меньшей высотой таллома. Для оседания личинок гидробионтов и спор водорослей на новый субстрат необходимо формирование бактериальной

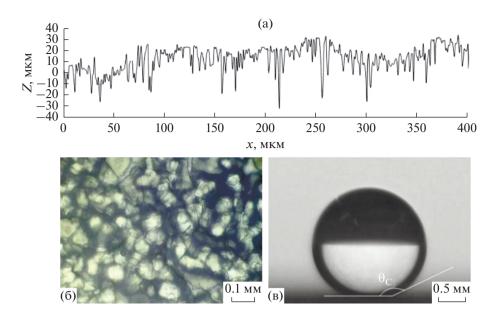


Рис. 2. (а) Профиль шероховатости поперечного сечения, прослеженный профилометром по всей поверхности, (б) оптическая микроскопия, (в) капля в состоянии Касси–Бакстера на СГ поверхности NeverWet.

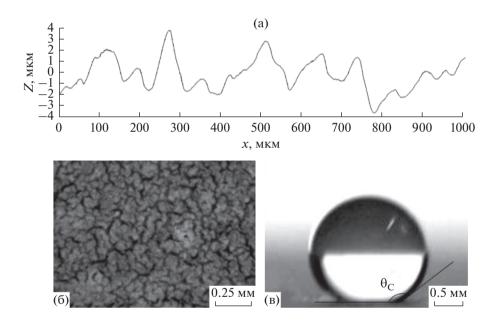


Рис. 3. (а) Профиль шероховатости поперечного сечения, прослеженный профилометром по всей поверхности, (б) оптическая микроскопия, (в) капля в состоянии Касси–Бакстера на СГ поверхности Ultra Ever Dry.

пленки на его поверхности. Бактериальный слой быстрее образуется на гидрофильной (полированной) поверхности, чем на супергидрофобной. Личинки (споры) обрастателей оседают на них раньше и имеют больший размер.

После 35 дней нахождения образцов под водой на полированной поверхности имеются обрастатели следующих групп (рис. 4г): усоногих ракообразных (*C. stellatus*), сидячих многощетинковых червей (*S. vermicularis*), мшанок (*Bryozoa*) и губок (*Porifera*).

На СГ поверхности отсутствует балянус (C. stellatus), даже после 35 дней испытания (рис. 4в). Размер обрастаний на СГ поверхности ниже, чем на обратной стороне, за одинаковый временной период.

Количественная оценка динамики обрастания выражена изменением среднего объема прикрепленных к образцам микроорганизмов (табл. 1). За нулевой уровень принято начальное состояние поверхности. По мере нахождения образцов под водой увеличилась площадь и толщина слоя обраста-

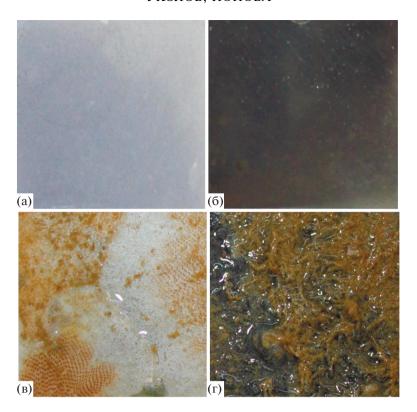


Рис. 4. СГ (а) и необработанная поверхность (б) до испытаний и после 35 дней нахождения под водой (в-г).

ния вплоть до максимального значения, принятого за 100%. Наибольший объем обрастаний был на полированной поверхности через 35 дней. Относительно этого значения рассчитывалась доля обрастания за другие временные промежутки для двух типов поверхности. Обрастание в более холодное время года происходило с отставанием в сравнении с периодом лето—осень. Средний объем обрастания, сопоставимый с 35 днями в теплый период года, достигался через 55 дней, если образцы погружались осенью.

Следует отметить, что замедление обрастания напрямую не связано с эффектом супергидрофобности. Вероятнее всего, меньший объем микроорганизмов вызван химическим составом СГ покрытия. Полированная поверхность быстро окислялась, покрывалась продуктами биокоррозии, что являлось хорошим субстратом для оса-

ждения других видов обрастателей. Основная трудность количественной оценки влияния эффекта супергидрофобности – это сохранность и стабильность воздушного зазора между жидкостью и твердым телом, а также целостность структуры СГ покрытия. Наши измерения угла смачивания θ_C при длительном погружении в морскую воду свидетельствуют, что поверхность оставалась супергидрофобной не более 7 дней. Через 14 дней $\theta_{\rm C}$ < 135°. Гидрофобность поверхность теряла через 28 дней — $\theta_{\rm C}$ < 88°. Поэтому и дальнейшие наблюдения за образцами не имели смысла. Мы можем отметить несколько причин потери СГ состояния. В первую очередь, это механическая деградация шероховатости поверхности. Морское волнение вызывает колебания воды около СГ покрытия и вымывает частицы диоксида кремния из подложки слоя. Износ усиливается

Таблица 1. Средний объем обрастания

Дни	Cl	СГ		Полированная	
август-сентябрь		сентябрь-октябрь	август-сентябрь	сентябрь-октябрь	
14	10 ± 2	0	17.5 ± 3	6 ± 1.5%	
21	$22 \pm 3\%$	8 ± 2	$30 \pm 3\%$	$13 \pm 2\%$	
28	$55 \pm 3\%$	$30 \pm 3\%$	$78 \pm 3\%$	$42\pm2\%$	
35	89 ± 5%	$53 \pm 3\%$	$100 \pm 5\%$	$64 \pm 3\%$	

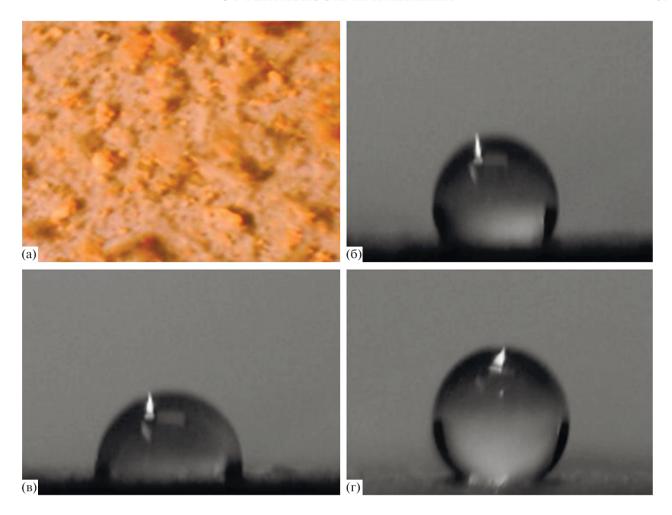


Рис. 5. Песчинки (а) и капля морской воды на СГ поверхности после 7 дней испытаний вынужденными колебаниями морской воды в нижней (б), верхней (в) и центральной части (г) образца.

мелкими песчинками, которые содержатся в морской воде. Они не только выступают как абразивный элемент, но и засоряют поверхность (рис. 5а). Нарушение рельефа приводит к смачиванию поверхности и возникновению первых поселений обрастателей.

Механическая прочность зависит от свойств СГ покрытия. Использованные в работе коммерческие системы показали слабое препятствие вязкому трению. Повторение эксперимента в лабораторных условиях подтвердило вымывание СГ слоя. При вынужденных колебаниях образца даже в чистой, пресной воде через 7 дней угол смачивания уменьшался и в нижней части образца составил $\theta_{\rm C} = 130^{\circ}$ (рис. 56). В условиях эксперимента этот фрагмент поверхности все время находился под водой. Верхняя часть образца совпадала с переменой ватерлинией в процессе колебаний. Действие сил вязкого трения и поверхностного натяжения усилили износ супергидрофобного слоя, что привело к $\theta_{\rm C} = 95.2^{\circ}$ (рис. 5в). В центре образца волновое воздействие оказывало наименьшее влияние на величину смачивания, и угол смачивания составил 149.3° (рис. 5г).

Прочность зависит от материала и способа создания СГ поверхности. Другая проблема сохранности воздушного зазора носит более общий характер. Следует различать состояние воздуха при нахождении капли на СГ поверхности или когда образец частично погружен, с полностью затопленными условиями. Если газовый слой между вершинами рельефа СГ слоя имеет контакт с атмосферой, следовательно, его давление равно атмосферному, и он не испытывает добавочного давления со стороны жидкости. Иная ситуация при полном погружении. Критическое гидростатическое давление $P_{\rm c}$ может колебаться от 0.2 до 38.6 кПа в зависимости от способа изготовления СГ покрытия и метода исследования [36]. Аналитическая формула критического давления для супергидрофобных поверхностей, состоящих из упорядоченно упакованных сферических частиц, согласно [37], основывается на балансе сил для мениска, окружающего данную частицу:

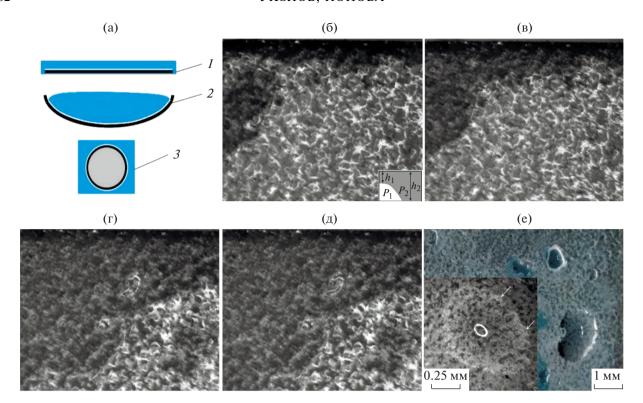


Рис. 6. (а) Варианты погружения в воду и формы образцов; смачивание супергидрофобной поверхности от края пластины: (б) через 10 с, (в) 30 с, (г) 12 мин, (д) 25 мин (увеличение ×35); (е) крупные скопления воздуха на заводненной СГ поверхности.

$$P\left(L_{\rm s}^2 - \frac{\pi d_{\rm s}^2}{4}\sin^2\alpha\right) = \pi\sigma d_{\rm s}\sin\alpha\cos\left(\frac{3\pi}{2} - \theta - \alpha\right), \quad (2)$$

где $d_{\rm s}$ — диаметр сферы, а $L_{\rm s}$ — расстояние от центра до центра между двумя смежными сферами, α — угол, характеризующий высоту, на которой расположен мениск. Тогда

$$P_{c} = \frac{4\pi\sigma d_{s} \sin\alpha\cos\left(\frac{3\pi}{2} - \theta - \alpha\right)}{d_{s} \left[4\left(\frac{\pi}{6\epsilon}\right)^{\frac{2}{3}} - \pi\sin^{2}\alpha_{c}\right]},$$
 (3)

где
$$\varepsilon = \frac{\pi d_{\rm s}^2}{6L_{\rm s}^2}$$
.

Наши математические оценки критического давления согласно (3), основанные на результатах профилометрии, показали наличие пограничного состояния. Для $d_{\rm s}=2{-}10$ мкм и $L_{\rm s}=6{-}10$ мкм и углов смачивания $\theta=150{-}153^{\circ}$ при $\sigma=74.5$ мН/м мы получили интервал $P_{\rm c}=8{-}25$ кПа, что совпадает с давлением в природном эксперименте ($10{-}13$ кПа).

Для конкретизации ситуации мы пронаблюдали за состоянием воздушного слоя при постепенном погружении образца в воду на глубину h = 5— 50 мм. Образец в виде пластины металла с нанесенным СГ слоем системы NeverWet (рис. 2) поместили в прозрачный сосуд с водой (рис. 6a(I)).

После погружения образуется воздушный зазор между жидкостью и твердым телом. Вода касается только вершин рельефа СГ слоя. Это состояние имеет светлый фон на рис. 6б. Белые пятна соответствуют воздушным пузырям, которые захвачены между выступами СГ покрытия. Однако сразу после погружения вода от края образца начинает проникать между неровностями поверхности. На рис. 66—6д эта область имеет темный фон.

Процесс бокового смачивания СГ слоя в первые секунды наблюдения развивался достаточно стремительно. В динамике наблюдения можно видеть, как постепенно заполняются водой единичные впадины или их группы. При этом выхода воздуха через слой жидкости в атмосферу не происходит. Проникновение воды вдоль СГ поверхности со временем замедляется (рис. 6в-6д). Следующая стадия смачивания водой поверхности связана с коалесценцией мелких пузырей в более крупные (рис. 6е). Объединяясь, воздух освобождает свои места в полостях шероховатости, куда сразу проникает вода. Большие пузыри могут отрываться от поверхности и выходить в атмосферу. В результате вся СГ поверхность заводняется. Процесс такого смачивания довольно длительный и может занимать несколько суток. Подобное поведение при полном погружении мы наблюдали и для покрытия Ultra Ever Dry. Разница только в том, что из-за свойственной покрытию высоты шероховатости поверхности пузыри воздуха имели меньшую толщину. Таким образом, заводнение не зависит от геометрии бугорков шероховатости. После извлечения образцов вода оставалась в микровыступах и не стекала при наклоне и даже встряхивании. Угол смачивания в таких условиях измерить было невозможно. Просушка поверхности потоком теплого воздуха возвращала СГ эффект, угол смачивания определялся более 150°. Следовательно, потеря СГ состояния не связана с разрушением покрытия.

Причиной проникновения воды в полости между вершинами рельефа СГ слоя, возможно, является добавочное гидростатическое давление. При погружении образца с СГ поверхностью возникает градиент давления не только в вертикальном, но и в горизонтальном направлении. Разность давлений в направлении, параллельном плоскости пластины, создается не высотой столба воды h, а высотой воздушного зазора (рис. 66 (вставка)). Если СГ слой имеет конечные границы, то высота h_2 воды в смоченной области, а, следовательно, и давление P_2 , больше соответственно высоты h_1 над воздушной полостью и давления P_1 . Полученную разность $\Delta P = P_2 - P_1$ можно легко оценить, используя данные по шероховатости поверхности. Для двух типов СГ систем $\Delta P = 0.1 - 1$ Па. Однако данной величины достаточно для создания потока в горизонтальном направлении $\approx 10^{-7}$ кг/с, что сопоставимо со скоростью заводнения СГ покрытия в начале эксперимента.

Созданный градиент давления вдоль поверхности "выгоняет" воздух из микрокарманов, образуя все большие их скопления. Для предотвращения краевого эффекта и влияния режимов смачивания было выполнено погружение СГ слоя по схеме рис. 6а(2). В образце была сделана полусферическая выборка максимальной глубиной 10 мм и радиусом 50 мм. После заполнения водой воздушный слой сохранился 7 суток. Через неделю наблюдения мы самостоятельно прервали эксперимент. Воздушный слой и СГ поверхность были стабильны. Чтобы подтвердить предположение, что проникновение воды в полости между выступами микрорельефа СГ слоя обеспечивается наличием разности давлений, было выполнено погружение СГ шара по схеме рис. 6a(3). Результат для двух СГ систем совпадал с затоплением пластины. То есть, через короткое время, до 6 мин, на поверхности СГ шара формировались 4—5 больших пузырей воздуха по типу как на рис. бд. Давление в крупных пузырях компенсирует гидростатическое. Поэтому подобное состояние стабильно длительное время. Однако часть образца смачивается водой и будет активно обрастать в естественных морских условиях.

3.3. Конденсация

Процесс теплопередачи зависит от скорости конденсации и отвода капель с поверхности. На рис. 7 показаны графики зависимости массы сконденсированного пара от времени $\Delta m = f(\tau)$ на поверхности образца с СГ покрытием и без него. Результаты эксперимента при конденсации атмосферного пара на охлажденную поверхность (рис. 7а), и перенасыщенного пара при комнатной температуре (рис. 7б) показали большую скорость конденсации на СГ покрытии. Графики на рис. 7 близки к линейным зависимостям, по которым получены уравнения $\Delta m = f(\tau)$. Для атмосферного пара на образцах с СГ покрытием $Dm = 0.0178\tau$; для поверхности без покрытия $\Delta m = 0.0165 \tau$. В эксперименте с конденсацией перенасыщенного пара при комнатной температуре скорость конденсации на поверхности с $C\Gamma$ покрытием $Dm = 0.0066\tau$, без обработки — $\Delta m = 0.0058\tau$. Подобное соотношение повторялось при многократном выполнении эксперимента. На шероховатой СГ поверхности конденсация происходит быстрее. Количественно мы можем отметить преимущество СГ в 1.08-1.13 раза. Данные значения ниже, чем известные в литературе [25–29]. Это вызвано низкой теплопроводностью СГ слоев, получаемых для используемых в работе коммерческих СГ покрытий. Тем не менее, эффект ускоренной конденсации на СГ поверхности подтверждался для двух способов осуществления фазового перехода.

Однако на начальном этапе скорость конденсации возрастает по причине того, что величина удельной поверхности у шероховатой структуры выше, чем у гладкой. Для того, чтобы получить существенное преимущество в скорости конденсации, необходим быстрый отвод воды. Предполагается, что на СГ поверхности капля перейдет в состояние Касси-Бакстера, и процесс удаления воды будет ускоренным. Однако на этом этапе мы обнаружили определенные трудности. При конденсации атмосферного пара, капли зарождаются между выступами шероховатости поверхности (выделено на рис. 8а). Их можно хорошо отличить по отражению осветителя микроскопа. С течением времени капли увеличиваются в размерах и начинают объединяться между собой. После завершения процесса конденсации (рис. 86) поверхность полностью покрыта водой, в том числе и вершины рельефа СГ слоя. Капли не переходят в состояние Касси-Бакстера, а смачивают поверхность. В таком состоянии отвод воды сильно затруднен и скорость конденсации снижается. После просушки и помещения капли воды поверхность вновь демонстрирует СГ свойства (рис. 8в). Таким образом, заводнение поверхности не связано с необратимой деградацией СГ покрытия, а определяется быстрой гидратацией по-

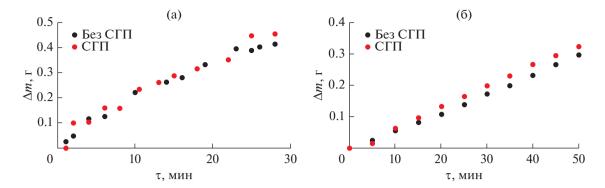


Рис. 7. Зависимость массы сконденсированного атмосферного (а) и перенасыщенного (б) пара от времени.

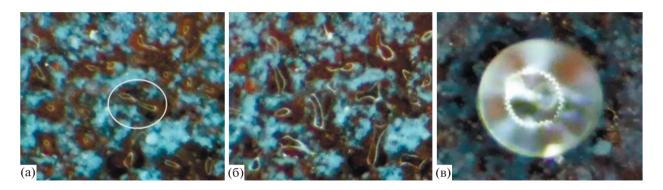


Рис. 8. Конденсация атмосферного водяного пара на СГ поверхности: (а) через 9 мин, (б) 30 мин, (в) капля, помещенная на поверхность после просушки; увеличение $\times 35$.

верхностных групп, характерной для данных коммерческих покрытий.

Конденсация воды из воздуха на твердой поверхности представляет собой процесс перехода водяного пара в жидкое состояние в виде образования капелек с дальнейшим их слиянием в более крупные. Возможность процесса конденсации определяется радиусом капли-зародыша по отношению к его критическому значению:

$$r_{\rm kp} = \frac{2\sigma\mu}{\rho N_A k T \ln S},\tag{4}$$

где μ — молярная масса воды; ρ — плотность воды; N_A — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температуры существования фаз; S — степень пересыщения пара, численно равная отношению давления пара к давлению насыщенных паров при данной температуре. Таким образом, если радиус капли больше $r_{\rm kp}$, то пар будет конденсироваться на ней; если радиус капли меньше $r_{\rm kp}$, то капля будет испаряться. Численный анализ по формуле (4) дает значение критического радиуса в несколько нанометров. Согласно выполненной профилометрии, среднеарифметическое расстояние между шероховатостями составляет 2 мкм для системы NeverWet, и

10 мкм — для системы Ultra Ever Dry. Следовательно, радиус зародышеобразования во много раз меньше расстояния между микробугорками шероховатости. Пар будет конденсироваться во впадинах, накапливаться, объединяться и смачивать пространство между вершинами рельефа. Переход в состояние Касси—Бакстера при конденсации мы наблюдали только в процессе эксперимента с перенасыщенным паром на системе NeverWet. Компрессорный аэратор создает водяное облако капель размером 1—5 мкм. Данная величина соизмерима с расстоянием между выступами СГ покрытия NeverWet и мы наблюдали скачкообразный переход капель в состояние Касси-Бакстера (рис. 9а—9б).

Еще одной проблемой является деградация СГ покрытия в процессе конденсации. Зарождение, рост и коалесценция мелких капель приводит к нарушению СГ покрытия. Капли начинают сдвигать и разрушать микровыступы СГ слоя. Силы взаимодействия мелких капель между собой и их притяжение к большим каплям превосходят силу адгезии микро/нанобугорков СГ слоя. Поверхностная энергия, выделяющаяся в процессе слияния двух капель, не расходуется на кинетическую энергию их прыжка и движения, а переходит в энергию деформации и разрушения СГ

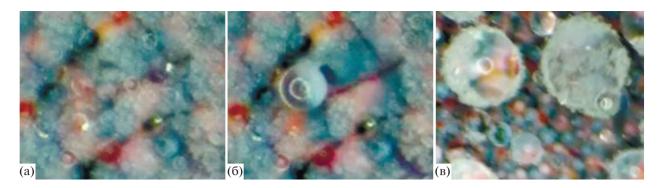


Рис. 9. Поверхность до (а) и после (б) образования капли в состоянии Касс-Бакстера, разрушенные части СГ покрытия на поверхности капли (в); увеличение ×35.

слоя. Отделившиеся части СГ покрытия вместе с мелкими каплями попадают в объем больших капель. Поэтому следующим этапом конденсации можно выделить рост и одновременное загрязнение капель (рис. 9в), которое препятствует их движению по поверхности. В результате длительной конденсации супергидрофобность покрытия деградирует и поверхность становится гидрофильной. Этот процесс продолжался около 40 мин и наблюдался для обеих коммерческих систем и способов конденсации пара.

4. ВЫВОДЫ

Эффект супергидрофобности - многообещающий способ оптимизации технологических процессов в морской индустрии. В данной работе мы рассмотрели возможность использования СГ состояния для препятствия обрастанию морских объектов и ускорения конденсации в теплообменных аппаратах. Исследование влияния смачивания судостроительной стали на ее обрастание в естественных морских условиях показало, что для поверхности с углом смачивания до 130° существует действенная защита от прикрепления первых бактерией и личинок. Для оседания личинок животных и спор водорослей на новый субстрат необходимо формирование бактериальной пленки на его поверхности. Бактериальный слой быстрее образуется на гидрофильной (естественной) поверхности судостроительной стали, чем на супергидрофобной. Таким образом, на СГ поверхности наблюдается определенный период, по истечению которого возникают первые поселения прикрепленных живых существ, создающих подложку для следующего слоя обрастания. Продолжительность этого периода зависит от того, насколько долго поверхность сохранит свои гидрофобные свойства на уровне $\theta_{\rm C} > 130^{\circ}$.

Управление конденсированным паром позволяет сделать процессы, происходящие в теплообменных аппаратах, экономически выгодными и эффективными. Эксперимент показал, что скорость конденсации больше на СГ поверхности на стадии осаждения водяного пара и на этапе отвода капель, если они перейдут в состояние Касси–Бакстера.

Явление супергидрофобности, несомненно, будет полезно при практическом применении в морских приложениях. Основная проблема заключается в получении стабильного супергидрофобного состояния длительное время. Заводнение и механическая деградация — основные причины, которые препятствуют развитию использования СГ покрытий в реальных условиях эксплуатации. Поэтому важными этапом является совершенствование методов создания СГ поверхностей для исключения неблагоприятных эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кийко П.И., Черных Т.Н., Ульрих Д.В., Криушин М.В. Механизмы создания самоочищающихся поверхностей строительных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2021. № 6. С. 61.
- Шилова О.А., Цветкова И.Н., Красильникова Л.Н., Ладилина Е.Ю., Любова Т.С., Кручинина И.Ю. Синтез и исследование супергидрофобных, антиобледенительных гибридных покрытий // Транспортные системы и технологии. 2015. Т. 1. № 1. С. 91.
- 3. *Красильникова Л.Н., Цветкова И.Н., Окованцев А.Н., Шилова О.А.* Органосиликатные покрытия как современный способ противодействия обледенению // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 97.
- 4. *Genzer J., Efimenko K.* Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review // Biofouling. 2006. V. 22. № 5. P. 339.
- Ferrari M., Benedetti A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. V. 222. P. 91.
- Samaha M.A., Tafreshi H.V., Gad-el-Hak M. Superhydrophobic surfaces: from the lotus leaf to the submarine // C. R. Mecanique. 2012. V. 340. P. 18.
- 7. *Кожсухова М.И., Флорес-Вивиан И., Рао С., Строкова В.В., Соболев К.Г.* Комплексное силоксановое покрытие для супергидрофобизации бетонных по-

- верхностей // Строительные материалы. 2014. № 3. С. 26
- 8. Ле М.Д., Белухина П.О., Белухина О.О., Климов В.В., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Модификация хлопчатобумажной ткани сополимерами (фтор)алкилметакрилатов для получения супергидрофобных покрытий // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2017. № 11. С. 117.
- 9. Emelyanenko A.M., Kaminskii V.V., Pytskii I.S., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Aleshkin A.V., Boinovich L.B. Antibacterial properties of superhydrophilic textured copper in contact with bacterial suspensions // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. 2020. V. 168. № 4. C. 488–491.
- 10. Boinovich L.B., Kaminsky V.V., Domantovsky A.G, Emelyanenko K.A., Aleshkin A.V., Zulkarneev E.R., Kiseleva I.A., Emelyanenko A.M. Bactericidal activity of superhydrophobic and superhydrophilic copper in bacterial dispersions // Langmuir. 2019. V. 35. № 7. P. 2832—2841.
- 11. *Pu X., Li G., Huang H.* Preparation, anti-biofouling and drag-reduction properties of a biomimetic shark skin surface // Biology Open. 2016. V. 5. P. 389.
- 12. Liu T., Yin B., He T., Guo N., Dong L., Yin Y. Complementary effects of nanosilver and superhydrophobic coatings on the prevention of marine bacterial adhesion // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 4683.
- 13. Li J., Wang G., Meng Q., Ding Ch., Jiang H., Fang Y. A biomimetic nano hybrid coating based on the lotus effect and its anti-biofouling behaviors // Applied Surface Science. 2014. V. 315. P. 407.
- 14. Zhang B., Li J., Zhao X., Hu X., Yang L., Wang N., Li Y., Hou B. Biomimetic one step fabrication of manganese stearate superhydrophobic surface as an efficient barrier against marine corrosion and Chlorella vulgaris-induced biofouling // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 306. P. 441.
- 15. Sun K., Yanga H., Xue W., He A., Zhu D., Liu W., Adeyemi K., Cao Yu. anti-biofouling superhydrophobic surface fabricated by picosecond laser texturing of stainless steel // Applied Surface Science. 2018. V. 436. P. 263.
- 16. Ekblad T., Bergstrom G., Ederth T., Conlan S.L., Mutton R., Clare A.S., Wang S., Liu Y., Zhao Q., D'Souza F., Donnelly G.T., Willemsen P.R., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Liedberg B. Poly(ethylene glycol)-containing hydrogel surfaces for antifouling applications in marine and freshwater environments // Biomacromolecules. 2008. V. 9. P. 2775.
- 17. Аникин С.А., Кривопалова Е.В. Методы создания супергидрофобной поверхности меди в виде микро и наноиголок для увеличения теплопроводности в теплообменниках в конденсаторах пара // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 87.
- 18. Ashrafi-Habibabadi A., Moosavi A. Droplet condensation and jumping on structured superhydrophobic sur-

- faces // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2019. V. 134. P. 680.
- Sokuler M., Auernhammer G.K., Liu C., Bonaccurso E. Dynamics of condensation and evaporation: effect of inter-drop spacing // EPL (Europhys. Lett.). 2010. V. 89. № 3. P. 36004.
- 20. Lafuma A., Quéré D. Superhydrophobic states // Nature Mater. 2003. V. 2. № 7. P. 457.
- 21. *Narhe R.D., Beysens D.A.* Nucleation and growth on a superhydrophobic grooved surface // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 7. P. 76.
- 22. Wier K.A., McCarthy T.J. Condensation on ultrahydrophobic surfaces and its effect on droplet mobilility: ultrahydrophobic surfaces are not always water repellant // Langmuir. 2006. V. 22. № 6. P. 2433.
- 23. Sikarwar B.S., Battoo N.K., Khandekar S., Muralidhar K. Dropwise condensation underneath chemically textured surfaces: simulation and experiments // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2011. V. 133. № 2. P. 216.
- 24. *Xie J.*, *Xu J.*, *Li X.*, *Liu H.* Dropwise condensation on superhydrophobic nanostructure surface, part I: long-term operation and nanostructure failure // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2019. V. 129. P. 86.
- 25. *Miljkovic N., Enright R., Wang E.N.* Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces // ACS Nano. 2012. V. 6. № 2. P. 1776.
- 26. *Boreyko J.B.*, *Chuan-Hua Chen*. Self-Propelled Dropwise Condensate on Superhydrophobic Surfaces // Physical Review Letters. 2009. V. 103. P. 184501.
- 27. *Gong X.J., Gao X.F., Jiang L.* Recent Progress in bionic condensate microdrop self-propelling surfaces // Advanced Materials. 2017. V. 29. № 45. P. 1703002.
- Zhu J., Luo Y.T., Tian J., Li J., Gao X.F. Clustered ribbed-nanoneedle structured copper surfaces with high-efficiency dropwise condensation heat transfer performance // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 10660.
- 29. *Kim H., Nam Y.* Condensation behaviors and resulting heat transfer performance of nano-engineered copper surfaces // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2016. V. 93. P. 286.
- 30. Liu H., Wang Y., Huang J., Chen Z., Chen G., Lai Y. Bioinspired surfaces with superamphiphobic properties: concepts, synthesis, and applications // Advanced Functional Materials, 2018. V. 28. 1707415.
- 31. *Gupta R., Vaikuntanathan V., Sivakumar D.* Superhydrophobic qualities of an aluminum surface coated with hydrophobic solution NeverWet // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. V. 500. P. 45–53.
- 32. Jiang L., Park-Lee K.J., Clinton R.M., Tang Z., Breed-veld V., Hess D.W. Mechanical durability of liquid repellent coatings // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 328. P. 182.

- 33. *Zhao T., Jiang L.* Contact angle measurement of natural materials // Colloids and Surfaces B: biointerfaces. 2018. V. 161. P. 324.
- 34. Уколов А.И., Попова Т.Н. Исследование краевого угла капли морской воды при испарении на супергидрофобной поверхности стали A40S // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. № 2. С. 102.
- 35. *ElSherbini A.I., Jacobi, A.M.* Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 299. № 2. P. 841.
- 36. Amrei M.M., Tafreshi H.V. Effects of hydrostatic pressure on wetted area of submerged superhydrophobic granular coatings. Part 1: mono-dispersed coatings // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2015. V. 465. P. 87.
- 37. Emami B., Bucher T.M., Vahedi Tafreshi H., Pestov D., Gad-el-Hak M., Tepper G.C. Predicting shape and stability of air—water interface on superhydrophobic surfaces comprised of pores with arbitrary shapes and depths // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V. 385. P. 95.

УЛК 544.773.3

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОДВИЖНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДА В УЗКИХ ПОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

© 2022 г. И. В. Копаничук^{1, 2}, А. М. Вишняков^{1, *}, А. А. Сизова², В. В. Сизов², А. А. Ванин², Е. Н. Бродская²

¹Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия ²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: a.vishnyakov@skoltech.ru, shibboleth@list.ru
Поступила в редакцию 12.04.2022 г.
После доработки 25.05.2022 г.
Принята к публикации 26.05.2022 г.

Методом молекулярной динамики исследовалось влияние стандартных поверхностно-активных веществ и других применяющихся в нефтедобыче добавок на подвижность в жидкости, которая находится в контакте с очень тонким (сравнимым с молекулярными размерами) слоем, сорбированном на аффинной к последнему твердой подложке. Изучались как гидрофильная поверхность с тонким слоем воды в контакте с деканом, так и гидрофобная с сорбированным тонким слоем декана, находящимся в контакте с водой. ПАВ улучшают смачиваемость на границе вода—декан и тем самым понижают подвижность жидкостей. При этом не удается построить корреляцию с эффективными объемами гидрофильных и гидрофобных групп, что означает, что ограничение подвижности не обусловлено лишь механическим препятствием, создаваемым малоподвижными молекулами добавок. Влияние добавок, растворимых в декане, на подвижность оказалось незначительным.

DOI: 10.31857/S0023291222040139

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) все шире применяются при добыче нефти [1]. Изначально предложенное для месторождений с преобладанием песчаников, заводнение растворами ПАВ распространилось на другие типы коллекторов, в т.ч. карбонатные [2-4]. Основное назначение ПАВ – понизить поверхностное натяжение на межфазных границах нефть-вода и нефтьминерал, и тем самым изменить контактные углы и смачиваемость, облегчая фильтрацию скважинной жидкости через поровое пространство. Актуальность ПАВ увеличилась в свете попыток извлечь углеводороды из субмикронных пор, где для вытеснения смачивающей жидкости требуется очень большое капиллярное давление, которое сильно снижается применением ПАВ.

Известно, что транспорт жидкости в узких порах ухудшается, когда взаимодействия сорбатсорбент становятся более благоприятными. Это относится и к коэффициентам самодиффузии, и к течениям в порах, возникающим под действием внешних сил [5—7]. Например, Виноградова с соавт. [7] измеряли профили скорости жидкости в

микроканале с несмачивающими стенками и наблюдали проскальзывание жидкости на границе со стенкой, но таких эффектов никогда не наблюдается в смачивающих порах, где плоскость сдвига может находиться внутри жидкой фазы. Особым случаем является вытеснение абсолютно смачивающей жидкости под действием капиллярных сил: она не полностью уходит из поры, но оставляет очень тонкую (сравнимую по толщине с молекулярным размером) альфа-пленку: условие механического равновесия определяется равенством поверхностных и капиллярных сил. Вытесняющая фаза такую пленку, конечно, не смачивает. Присутствие ПАВ уменьшает межфазное натяжение на такой границе, а следовательно, и мобильность жидкости. Мы полагаем, что с помощью молекулярного моделирования можно прояснить некоторые детали механизмов обоих процессов, чтобы облегчить поиск оптимальных добавок для нужд индустрии. Хотя молекулярное моделирование уже активно используется для решения подобных задач, в имеющихся работах по теме делается акцент либо на неравновесных про-

Таблица 1. Рассмотренные добавки, тип поведения

Наименование компонента	Формула	Класс	Тип поведения в порах со стенками SiO ₂ и деканом в середине	Тип поведения в порах с углеродными стенками и водой в середине
Бромид тетраэтиламмония (ТЭАБ)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻	Ионная жид- кость	Адсорбирован на стенке	Растворен в воде и адсорбирован на поверхности вода- декан
Бромид цетилтри- метиламмония (ЦТАБ)	C ₁₆ (NMe ₃) ⁺ Br ⁻	Катионное ПАВ	Хвост в декане, голова и противоион на стенке/в тонкой водной пленке	Хвост адсорбирован на стенке, голова на поверхности раздела, противоион в водной фазе (ДЭС)
Додецил-сульфат натрия (SDS)	C ₁₂ SO ₄ Na ⁺	Анионное ПАВ	_"_	_"_
Стеарат натрия	C ₁₇ COO ⁻ Na ⁺	_"_	_"_	_"_
Октанол	C ₈ OH	Неионное ПАВ	Хвост в декане, голова на стенке/в тонкой водной пленке	Хвост адсорбирован на стенке, голова на поверхности раздела
Алкиловый эфир полиэтиленгликоля	C ₁₂ (CH ₂ OCH ₂) ₈ OH	Неионное ПАВ	_"_	_"_
1,2-Дихлорэтан	Cl(CH ₂) ₂ Cl	Гидрофобная добавка	Растворение в декане, адсорбция на поверхности декан-вода	Адсорбирован на стенке
1,2-Дифторэтан	F(CH ₂) ₂ F			
1,4-Дихлорбутан	Cl(CH ₂)4Cl			
1,4-Дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂			

цессах [8-12], либо на форме и размере щели [13-15].

В настоящей работе мы моделируем подвижность воды в узкой гидрофобной поре, стенки которой смочены деканом, и наоборот, декана в гидрофильных порах, смоченных водой, в присутствии типовых ПАВ и используемых в нефтедобыче добавок, изменяющих смачиваемость минеральных поверхностей. Ранее подобное исследование было проведено Жангом и соавт. [16], правда, они не рассматривали роль добавок, ограничившись деканом и водой. На практике размеры пор, в которых актуально применение ПАВ, недоступны для молекулярного моделирования. Предпринятое в данной работе моделирование границы раздела направлено на улучшение понимания молекулярной структуры поверх-

ностных слоев и мобильности компонентов вблизи границы. В работе мы рассматриваем практически применяемые ПАВ и модифицирующие смачиваемость добавки, сведенные в табл. 1. Формулы представлены на рис. 1.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета GROMACS 2019.3 [17]. Для описания молекулы воды была выбрана модель SPC/E [18]. Молекулы органических веществ описывались с использованием силового поля GROMOS96 (набор параметров 53A6) [19]. Эго огрубленная неполяризуемая модель, в которой каждая CH₃, CH₂ или CH-группа представлялась одним леннард-джон-

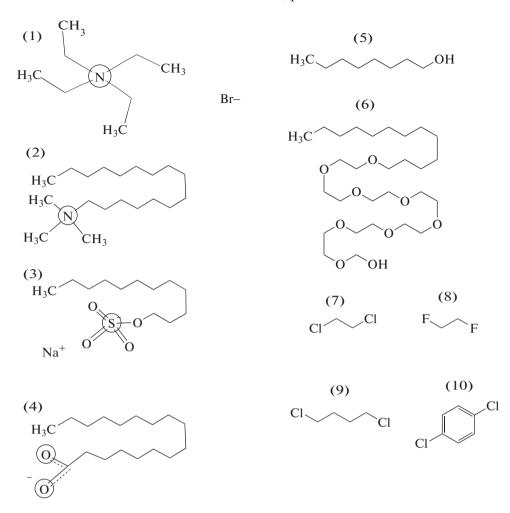


Рис. 1. Добавки, рассмотренные в статье: (1) бромид тетраэтиламмония, (2) бромид цетилтриметиламмония, (3) додецилсульфат натрия, (4) стеарат натрия, (5) октанол, (6) додециловый эфир полиэтиленгликоля $C_{12}E_8$, (7) 1,2-дихлорэтан (8) 1,2-дифторэтан, (9) 1,4-дихлорбутан, (10) 1,4-дихлорбензол.

совским центром взаимодействия, а электростатические взаимодействия описаны моделью точечных зарядов, совпадающих с центрами атомов. Шаг интегрирования в использованном в алгоритме Верле равнялся 2 фс. Электростатические взаимодействия рассчитывались по методу РМЕ [20], мы убедились в электронейтральности системы. Радиусы обрезания для сил электростатического взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса составляли 1.0 нм. Хотя в целом известно, что увеличение размера ячейки и радиуса обрезания несколько уменьшает поверхностное натяжение, в рамках данной работы, где ставились лишь качественные задачи, это несущественно, поэтому эти параметры не менялись. Все траектории и конфигурации были проанализированы с использованием приложения VMD [21] и собственного программного обеспечения, разработанного с использованием библиотеки JGROMACS [22].

Начальная конфигурация во всех случаях представляла случайную смесь жидких компонентов в

силикатной или углеродной поре, получаемую с помощью собственной программы. Система уравновешивалась в течение 5 нс в каноническом ансамбле при температуре 298.15 К с помощью метода Нозе. Для каждой системы объем фиксировался. Так как баростатирование в модели с постоянными координатами твердого тела невозможно, объем просто подгонялся таким образом, чтобы плотность водной или органической фазы соответствующего состава в середине поры соответствовала давлению объемной фазы около 50 МПа (типичное пластовое давление). Выход на равновесный режим был подтвержден текущим средним профилей плотности: их постоянство свидетельствовало о том, что структура системы перестала изменяться. Чистовые расчеты профилей плотности и коэффициентов диффузии были проведены по равновесной траектории длиной 30 нс с выдачей значений каждую 1 пс. На рис. 2 показано, что такой длины траектории заведомо достаточно для получения достоверных средних зна-

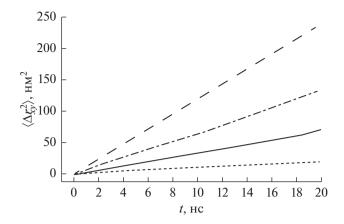


Рис. 2. Средний квадрат смещения частиц в углеродной поре. Сплошная линия — катион цетилтриметиламмония, черточки — вода, точки — декан, точкатире — бромид-ионы.

чений коэффициента продольной диффузии в рассмотренных системах.

Соотношение объемных долей декана и воды в силикатных порах равнялось 4: 1, а в углеродных порах, наоборот, 1:4. Соотношение было выбрано по результатам работы [23], таким образом, чтобы исключить образование капель с искривленной поверхностью, что обессмыслило бы расчеты коэффициентов продольной диффузии. Объемная доля добавки варьировалась от 2 до 10% для каждого вещества, что значительно превышает средние концентрации при практическом применении ПАВ. Такой подход обусловлен тем, что мы рассматриваем лишь поверхностных слой, где сконцентрированы ПАВ и добавки. Поверхностные концентрации при максимальной общей концентрации несколько меньше адсорбированного монослоя, то есть примерно соответствуют практическим поверхностным концентрациям.

Для моделирования гидрофобной среды мы использовали щелевидную пору с графитообразными кристаллическими стенками, параллельными оси z. Каждая стенка состояла из трех слоев атомов углерода, причем внешние слои адсорбента (т.е. те, которые находятся в непосредственном контакте с поровой жидкостью) активировались гидроксильными группами с поверхностной плотностью 0.17 нм^{-2} , чтобы нарушить идеально-слоистую структуру жидкости вблизи стенок, чего не наблюдается в экспериментах [24]. Размер графеновых плоскостей составлял 9.56 × 9.94 нм. Параметры Леннард-Джонса для атомов были взяты из потенциала Стила [25] и силового поля OPLS [26, 27], в то время как заряды были получены из квантовохимических расчетов [28]. Координаты атомов твердого тела фиксировались.

Гидрофильный адсорбент был представлен кремнистым материалом со щелевыми порами

со стенками, состоящими из частично гидроксилированного аморфного кремнезема. Размер каждой стенки пор кремнезема составлял 9.49 × × 9.49 × 1.1 нм; поверхностная плотность ОН-групп составляла 2.25 нм⁻². Параметры взаимодействия были взяты из силового поля, предложенного Эмами и др. [29], которое широко используется при моделировании различных материалов на основе кремнезема. Приблизительные размеры в нормальном направлении (варьировались от системы к системе) соответствовали 7.15 нм. Таким образом, в одной системе было примерно 75000 атомов.

Стенки были построены симметрично друг другу, и флюид был заключен между "лицевыми" поверхностями. Во всех трех направлениях (и нормальном, и латеральном) накладывались периодические граничные условия. Задние поверхности твердых блоков (т.е. не контактировавшие с флюидом) просто соприкасались друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рис. 3 показывает распределение компонентов по ширине поры в наиболее характерных рассматриваемых системах, а рис. 4 демонстрирует молекулярные конфигурации в системе вода-декан $-C_{12}E_8$. Везде образовались системы с тонкими равномерными пленками воды (в гидрофильных порах) или декана (в гидрофобных порах) вблизи стенок. Остальное пространство занято более толстой пленкой второй (несмачивающей) фазы, на рис. 4 это декан. Добавки, рассмотренные здесь, имеют разный размер молекул и разную аффинность к декану и воде. Все они распределяются между пленками, концентрируясь в основном на поверхности раздела декан-вода. Чем меньше молекула добавки и слабее контраст между гидрофобной и гидрофильной частью, тем слабее выражено такое поведение. Очевидно также, что размер гидрофильных и гидрофобных фрагментов молекул добавок сильно отличается, поэтому влияние их на мобильность декана и воды несимметрично. Ниже мы отдельно разберем поры с гидрофильными и гидрофобными стенками.

В гидрофобных порах тонкая пленка на поверхности образована деканом, а вода образует более толстую пленку (4 нм) в центральной части. В отсутствие добавок пленка декана практически моноатомная. При сорбции добавок их гидрофобные фрагменты несколько увеличивают объем углеводородной пленки, но все равно она не образует и двух полных атомных слоев, что типично для альфа-пленок. Даже самые маленькие молекулы рассмотренных добавок по размеру все же превышают толщину пленки или по крайней мере сравнимы с ней. Соответственно, физическая картина далека от сорбции ПАВ на поверхности раздела двух жидкостей: добавки сорбиру-

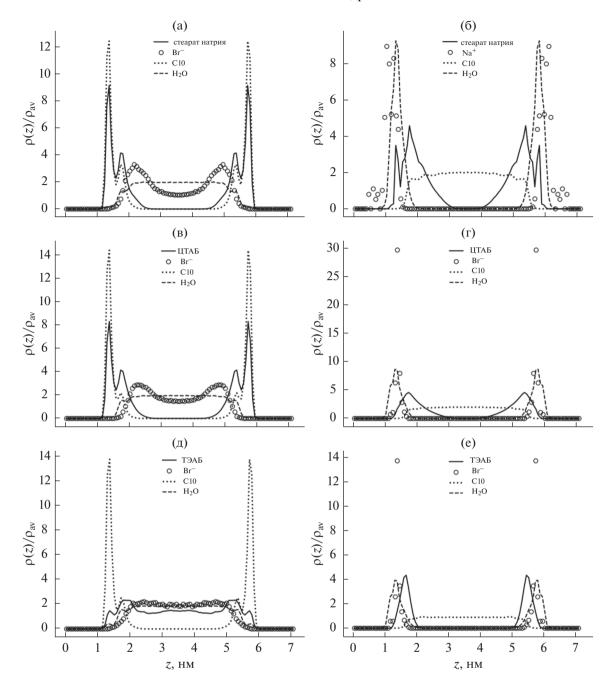


Рис. 3. Типичные профили плотности, отражающие распределение компонентов системы по ширине поры, полученные при моделировании систем декан—вода в пористых материалах различной природы с различными малыми добавками. Левый столбец — углеродный пористый материал, правый столбец — силикатный пористый материал, верхний ряд — добавка стеарата натрия, второй ряд — добавка бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), нижний ряд — добавка ТЭАБ.

ются непосредственно на стенке, "разбавляя" слой декана. Их подвижность тоже крайне ограничена. Профили плотности и примеры молекулярных конфигураций показывают наличие контакта молекул добавок со стенкой для всех систем (рис. 3, 4). Гидрофильные группы либо находятся на поверхности с водной пленкой, либо погруже-

ны в нее, в зависимости от объема и формы гидрофильного сегмента. Например, для неионного ПАВ $C_{12}E_8$ с линейным гидрофильным сегментом профиль плотности ПАВ соответствует короткому гидрофильному клубку полиэтиленоксида, прикрепленному к поверхности водной пленки. Для ПАВ с меньшей длиной гидрофильного фрагмен-

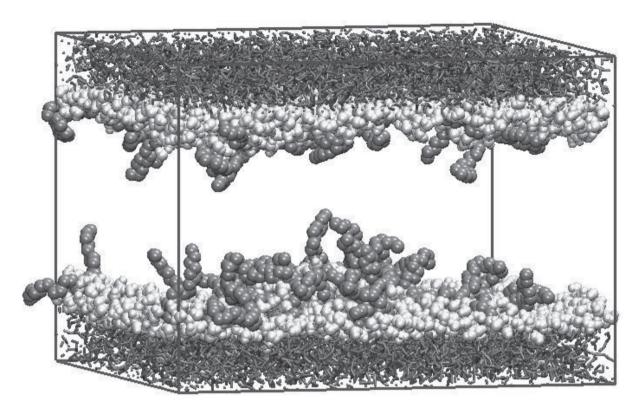


Рис. 4. Молекулярная конфигурация в силикатной поре при моделировании добавки неионного ПАВ $C_{12}E_8$. Черточки — оксид кремния, светлые молекулы — вода, темные молекулы — $C_{12}E_8$, декан не показан.

та, например ЦТАБ (рис. 3а, 3б), на профиле плотности можно явно выделить гидрофобный хвост, сорбированный в декановой пленке, и гидрофильную голову на поверхности водной пленки, как и для стеарата натрия, октанола, SDS. Противоионы (бромид анион для ЦТАБ и ТЭАБ, натриевый катион SDS) формируют двойной электрический слой (рис. 3). Особое положение занимает ТЭАБ, который растворим в воде, но не в декане. Его молекулы почти не соприкасаются с поверхностью твердого тела. Профили плотности (рис. 3) обнаруживают определенную поверхностную активность за счет взаимодействия этиловых групп с деканом, но в целом ТЭАБ скорее растворен в воде и поэтому подвижен.

Внесение в систему поверхностно-активных или объемных добавок ожидаемо привело к уменьшению подвижности воды (рис. 5), усиливающемуся с ростом концентрации добавки. Слабее всего этот эффект выражен для гидрофобных объемных добавок, не являющихся поверхностно-активными веществами (дихлорбензол, дихлорэтан), они практически не влияют на водную фазу. Самое значительное снижение подвижности вызвал ТЭАБ, но это объемный, а не поверхностный эффект: в во-

ду добавляется компонент с большим молекулярным объемом и соответственно меньшей мобильностью. Молекулы ПАВ, концентрирующиеся на поверхности, играют роль "якоря", зацепляющегося за обе фазы и тем самым создающего в них препятствие для движения других молекул. Можно было бы ожидать, что снижение подвижности воды симбатно объему или длине гидрофильного сегмента (например, погруженная в воду цепочка $C_{12}E_{8}$ с маломобильным якорем в виде хвоста вызовет наибольшее снижение подвижности воды в пленке). Однако никакой четкой зависимости от объема гидрофильного сегмента увидеть не удалось (отметим, что для ионных ПАВ эффективные гидродинамические размеры гидрофильных групп больше собственно молекулярных объемов за счет гидратации ПАВ и противоиона). Эффект ограничения подвижности воды от $C_{12}E_8$ – действительно один из сильнейших, а от октанола (ПАВ с маленькой гидрофильной группой) — самый слабый из рассмотренных. Но результаты, полученные для ионных ПАВ, не удается объяснить геометрическими соображениями. В частности, ЦТАБ с довольно крупной гидрофильной группой (а стоит учесть еще и объемный эффект гидра-

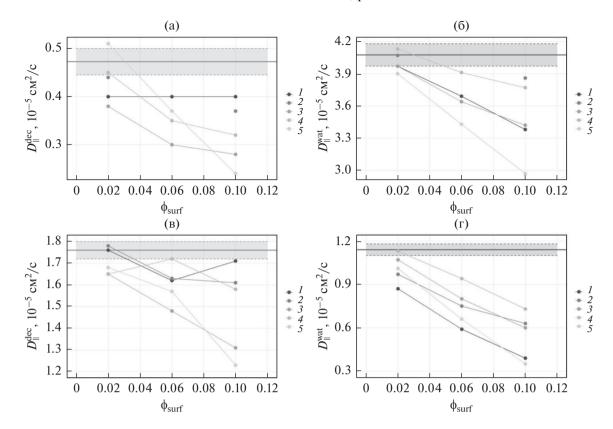


Рис. 5. Расчетные коэффициенты продольной диффузии декана (левый столбец) и воды (правый столбец), полученные при молекулярно-динамическом моделировании системы декан—вода в силикатном (верхний ряд) и углеродном (нижний ряд) пористых материалах при температуре $303~{\rm K}$ в отсутствие и в присутствии различных добавок. Объемное соотношение декана и воды в смеси: $80/20~{\rm дл}$ я силикатного материала и $20/80~{\rm дл}$ я углеродного материала. По горизонтальной оси отложена объемная доля добавки в системе. Горизонтальные линии соответствуют значениям коэффициентов диффузии в системах, не содержащих добавок; заливка показывает расчетную погрешность определения этих значений. Природа добавок отражена на рисунках в легенде: $I-{\rm T9Ab}$, $2-{\rm C}_{12}{\rm E}_8$, $3-{\rm oktahon}$ -1, $4-{\rm cteapathom}$ натрия , $5-{\rm UTAb}$.

тированного противоиона) замедляет диффузию лишь незначительно, ненамного сильнее, чем октанол. Влияние SDS на подвижность воды значительно сильнее при схожем объеме группы, а замедление диффузии, вызванное добавкой стеарата натрия, близко квызванному $C_{12}E_8$, хотя объем гидрофильной группы у стеарата меньше, чем у SDS (при наличии того же противоиона) и меньше, чем у $C_{12}E_8$.

Рис. 3 также сравнивает профили плотности в системах с ионными ПАВ. Видно, что прямого объяснения разного влияния на подвижность профили плотности не дают: они более-менее похожи для всех трех ПАВ, а замедление подвижности сильно отличается. Таким образом, влияние ПАВ на подвижность воды, хотя и очевидно вызвано изменением молекулярной структуры, невозможно объяснить примитивными геометрическими соображениями, и необходимо измерять или предсказывать непосредственно их моделированием.

В гидрофильных порах ситуация много сложнее, выделить влияние различных явлений зачастую невозможно. За счет относительно маленьких размеров гидрофильных фрагментов они часто не вступают в непосредственный контакт со стенками, а скорее располагаются на поверхности тонкой водной альфа-пленки и декана. Водная пленка, несмотря на сильное адсорбционное взаимодействие с поверхностью и малую толщину, не может считаться статичной: в отсутствие добавок коэффициент диффузии в ней около 1.2×10^{-9} против 1.7×10^{-9} м²/с в декане. Поэтому ПАВ не играет роль статичного якоря. Более того, заметно обратное влияние ПАВ на подвижность в водной пленке (рис. 5): оно почти незаметно для растворимых в декане добавок (галогенуглеводородов) и заметнее всего для стеарата натрия и ТЭАБ. Профили плотности показывают, что именно гидрофильная группа стеарата натрия и ТЭАБ глубоко проникает в водную пленку и входит в контакт с поверхностью. Рис. 3 показывает профили плотности ТЭАБ и ЦТАБ в гидрофильной поре: различие очевидно. Гидрофильная группа стеарата натрия располагается к поверхности еще ближе, чем гидрофильная голова ЦТАБ. ТЭАБ, как растворимая в воде добавка с крупной молекулой, встроена в водную пленку

Влияние стеарата натрия и ЦТАБ на подвижность декана также оказалось самым сильным. И если в случае стеарата это легко объяснимо: его молекула является "якорем" и имеет самый длинный алкильный хвост, то ТЭАБ очень ровно концентрируется на поверхности и глубоко в декановую пленку не проникает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучались смачивание и мобильность компонентов в жидкости, которая находится в контакте с очень тонким (сравнимым с молекулярными размерами [30]) слоем, сорбированном на аффинной к последнему твердой подложке в присутствии ПАВ и других добавок, применяемых в нефтедобыче. Продемонстрировано три эффекта, влияющих на подвижность жидкости в пленке (1) "якорный", возникающий ввиду адсорбции ПАВ на неподвижной стенке и тем самым понижающий мобильность жидкости в жидкой пленке; (2) поверхностный, то есть улучшение смачиваемости на границе между жидкостью и твердый адсорбентом с находящимся на ней тонким аффинным слоем, которое приводит к понижению мобильности; (3) объемный, за счет растворения добавки в жидкости, который невелик. В целом следует отметить низкую чувствительность систем "углеводород-вода-пористый материал" к внесению небольших добавок поверхностно-активных веществ. Возможно, это связано с взаимной компенсацией якорного и поверхностного факторов. При этом характер влияния поверхностно-активных веществ на подвижность декана и воды определялся не столько формальной природой ПАВ (катионные/анионные/ неионные), сколько индивидуальными структурными особенностями их молекул и вытекающей из этих особенностей спецификой распределения ПАВ по объему системы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-01238-а. Расчеты проводились на суперкомпьютере Жорес [31], построенного с помощью поддержки Фонда Сколково. Каждая задача считалась на 8 ядрах одной ноды Intel C4140 и одной GPU Nvidia Volta в течение 10 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheng J.J.* // Petroleum. 2015. V. 1. № 2. P. 97–105.

- 2. *Kamal M.S., Hussein I.A.,Sultan A.S.* // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 8. P. 7701–7720.
- 3. *Pal S., Mushtaq M., Banat F., Al Sumaiti A.M.* // Petroleum Science. 2018. V. 15. № 1. P. 77–102.
- 4. Yao Y., Wei M.Z., Kang W.L. // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. V. 294. № P. 25.
- 5. Feuillebois F., Bazant M.Z., Vinogradova O.I. // Physical Review Letters. 2009. V. 102. № 2. P. 4.
- 6. *Malkin A.Y., Zuev K.V., Arinina M.P., Kulichikhin V.G.* // Energy & Fuels. 2018. V. 32. № 11. P. 11991–11999.
- 7. Vinogradova O.I., Koynov K., Best A., Feuillebois F. // Physical Review Letters. 2009. V. 102. № 11. P. 4.
- 8. *Fang T.M., Zhang Y.N., Ding B., Yan Y.G., Zhang J.* // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2020. V. 153. № P. 9.
- 9. Geng X.R., Yu M., Zhang W., Liu Q.W., Yu X.P., Lu Y. // Scientific Reports. 2019. V. 9. № P. 8.
- 10. *Wang S., Javadpour F., Feng Q.H.* // Fuel. 2016. V. 171. № P. 74–86.
- 11. Zhan S.Y., Su Y.L., Jin Z.H., Wang W.D., Cai M.Y., Li L., Hao Y.M. // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 311. № P. 10.
- 12. Zhan S.Y., Su Y.L., Jin Z.H., Zhang M.S., Wang W.D., Hao Y.M., Li L. // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 395. P. 13.
- 13. *Du F.S.*, *Nojabaei B.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. V. 193. № P. 12.
- 14. Simonnin P., Noetinger B., Nieto-Draghi C., Marry V., Rotenberg B. // Journal of Chemical Theory and Computation. 2017. V. 13. № 6. P. 2881–2889.
- 15. *Zhou M.S., Li S.M., Lu L.H., Cao W., Wang S.S., Xie W.L.* // Molecular Simulation. 2020. V. 46. № 8. P. 604–615.
- 16. Zhang W., Feng Q.H., Wang S., Xing X.D. // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 290. № P. 9.
- 17. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E. // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19–25.
- 18. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // The Journal of Physical Chemistry. 1987. V. 91. № 24. P. 6269–6271.
- 19. *Oostenbrink C., Villa A., Mark A.E., Van Gunsteren W.F. //*Journal of Computational Chemistry. 2004. V. 25. № 13. P. 1656–1676.
- 20. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L., Darden T., Lee H., Pedersen L.G. // Journal of Chemical Physics. 1995. V. 103. № 19. P. 8577–8593.
- 21. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // Journal of Molecular Graphics & Modelling. 1996. V. 14. № 1. P. 33–38.
- 22. *Munz M., Biggin P.C.* // Journal of Chemical Information and Modeling. 2012. V. 52. № 1. P. 255–259.
- Kopanichuk I.V., Berezhnaya A.S., Sizova A.A., Vanin A.A., Sizov V.V., Brodskaya E.N. // Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 601. P. 10.

- 24. Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Neimark A.V., Carrott M.R., Russo P.A., Carrott P.J. Langmuir. 2006. V. 22. № 2. P. 513–516.
- 25. *Steele W.A.* // The Interaction of Gases with Solid Surfaces. 1974, Oxford: Pergamon Press.
- 26. *Jorgensen W.L.* // The Journal of Physical Chemistry. 1986. V. 90. № 7. P. 1276–1284.
- 27. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J. // Journal of the American Chemical Society. 1984. V. 106. № 22. P. 6638–6646.
- 28. Sizov V.V., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. V. 81. № 8. P. 1285–1291.
- 29. *Emami F.S.*, *Puddu V.*, *Berry R.J.*, *Varshney V.*, *Patwardhan S.V.*, *Perry C.C.*, *Heinz H.* // Chemistry of Materials. 2014. V. 26. № 8. P. 2647–2658.
- 30. *Vishnyakov A., Li T., Neimark A.V.* // Langmuir. 2017. V. 33. № 45. P. 13148–13156.
- 31. Zacharov I., Arslanov R., Gunin M., Stefonishin D., BykovA., Pavlov S., Panarin O., Maliutin A., Rykovanov S., Fedorov M. // Open Egineering. 2019. V. 9. P. 512–520.