

СУПЕРГИДРОФОБНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. С. Н. Капустин^{1, *}, М. К. Есеев¹, Ю. В. Цыкарева^{1, **},
В. И. Воищikov², Д. С. Лугвищук³

¹Кафедра фундаментальной и прикладной физики, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия

²Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенникова,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: hare22@yandex.ru

**e-mail: aisonoka@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Предложен способ увеличения стойкости супергидрофобного покрытия на основе ксерогеля из углеродных нанотрубок к осаждению инея за счет использования декорирующих наночастиц. Проверены эффекты от добавки в ксерогель фуллеренов, углеродных нанолуковиц, детонационных наноалмазов, диоксида кремния, парафина. Выявлено повышение устойчивости покрытия к осаждению конденсата в виде инея. Наилучшим образом продемонстрировала себя добавка фуллерена C₆₀. Повышение стойкости к обледенению позволяет затрачивать меньше мощности на подогрев поверхности при небольших похолоданиях, обходясь антиобледенительными свойствами защитного супергидрофобного слоя. Однако применение данного подхода показало ухудшение стойкости покрытия к попаданию спреев. Этому дано качественное объяснение и предложены меры борьбы. Влияния добавок на механические свойства покрытия и его стойкость к повреждениям не выявлено. Также декорирующие добавки влияют на процесс образования рельефа покрытия. При помощи этого можно оказать влияние на стохастические процессы образования шероховатости во время высыхания ксерогеля.

Ключевые слова: супергидрофобность, углеродные нанотрубки, фуллерены, детонационные наноалмазы, декорирование

DOI: 10.31857/S0132665123600279, EDN: WRZVMV

ВВЕДЕНИЕ

Освоение Арктики и Сибири, работы в горной местности требуют разработки способов защиты конструкций, линий коммуникаций, сооружений и техники от коррозии, загрязнений и обледенения. Одним из пассивных способов защиты (не требующих затрат энергии), является использование супергидрофобных покрытий. Они обладают выраженными водоотталкивающими свойствами, способны к самоочищению, могут играть роль антиобледенительных [1].

Существуют несколько подходов по созданию подобных покрытий, применяемых самостоятельно или в сочетании друг с другом. Первый из них — химический, заклю-

чается в нанесении гидрофобного вещества, чаще всего фторопласта. Это наиболее простой способ, но с его помощью невозможно получить краевой угол смачивания выше 122° . Позже был обнаружен эффект лотоса [2], заключающийся в формировании специального рельефа. Этот способ позволяет достичь высоких значений краевого угла смачивания, но обычно такие поверхности механически нестойки. Возможно использование SLIPS (*Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces* – *скользкие пропитанные жидкостью пористые поверхности*) эффекта [3] – пропитки пористой поверхности водоотталкивающим лубрикантом, который может быть также и антиобледенительным агентом. Несмотря на преимущество этого подхода в виде малого угла начала скольжения капли, покрытие постепенно теряет свои свойства из-за испарения лубриканта, уноса его жидкостями и сдвиговыми напряжениями.

Работы по использованию этих эффектов ведутся как в России, так и за рубежом, и достаточно полно отображены в обзорах [4–8]. Часто создание покрытия сводится к обработке поверхности, в результате которой формируется рельеф, воспроизводящий эффект лотоса. Обработка может быть осуществлена методом химического [9] или электрохимического [10] травления поверхности металла до образования структурированных нанодфектов. Например, в работе [9] авторы исследуют изменение краевого угла в зависимости от времени травления алюминия раствором HCl. Максимальное значение угла смачивания не превышало 138° . Подобный эффект достигается также литографией, либо комбинацией перечисленных выше методов [11–13]. Общим недостатком вышеперечисленных методов являются значительные трудности в применении к готовому изделию вне заводских условий. В работе [14] для получения гидрофобной поверхности авторы использовали сита специальной формы и состава в качестве шаблона матрицы, которую наносили на поверхность полипропилена. В результате получалась супергидрофобная поверхность с краевым углом смачивания 152° , как у листа лотоса.

Разработаны и методы применения в этих целях углеродных наночастиц. В работе [15] предложено использовать ксерогель из выровненных и спрессованных в плоскость углеродных нанотрубок (нанобумагу) в качестве гидрофобного покрытия. Несмотря на удобство такого подхода (лист покрытия можно наклеить на любую поверхность), он показывает не самые высокие гидрофобные свойства. В работе [16] рельеф с регулярной нанощерховатостью предложено покрыть массивом УНТ CVD методом. Однако для выращивания массивов УНТ требуются высокие температуры и специальная обработка, которую выдержит не каждый материал.

В наших предыдущих работах [17–19] была последовательно развита методика получения защитного покрытия на основе ксерогеля из углеродных нанотрубок для нанесения на металл, пластик или керамику. Использование УНТ в перспективе позволяет сочетать все три основных подхода получения свергидрофобных свойств.

В работе [17] предлагалось получать покрытие путем наклеивания на защищаемую поверхность частиц размолотого ксерогеля из УНТ, с фракцией размера $0.1\text{--}0.125\text{ мкм}$. Высокое аспектное соотношение УНТ (отношение диаметра к длине частицы $\sim 10^3\text{--}10^4$) позволяет воспроизводить эффект лотоса за счет выступающих из частиц ксерогеля нанотрубок, а большая сорбционная емкость ксерогеля – использовать лубрикант для пропитки антиобледенительным агентом или водоотталкивающим составом для оперативного ремонта поврежденных мест. Кроме того, сами по себе УНТ достаточно гидрофобны и не нуждаются в дополнительной химической обработке. Описанный выше [17] подход был развит в работе [18], где для создания ксерогеля использовались более дешевые углеродные нанолюковицы (УЛС – углеродные луковичные структуры, представляющие собой многослойный аналог фуллерена). От наклеивания ксерогеля было предложено перейти к напылению на поверхность суспензий с углеродными наночастицами в струе воздуха и формированию ксерогеля прямо на защищаемой поверхности – это значительно повысило технологичность приготовления покрытия.

Таблица 1. Характеристики углеродных наночастиц по данным производителя

Характеристика	УЛС	Таунит-М	Таунит-МД
Внешний диаметр, нм	20–30	10–30	8–30
Внутренний диаметр, нм	—	5–15	5–15
Длина, мкм	—	≥2	≥20
Примеси аморфного углерода и катализатора NiFe, %	≤10	≤5	≤5
Удельная поверхность, м ² /г	≥40	≥270	≥270
Насыпная плотность, г/см ³	0.3–0.6	0.025–0.06	0.025–0.06
Цена за 1 г, руб.	~50	175	175

Методы получения покрытия [17, 18] детально разобраны ниже, так как использовались непосредственно в ходе работы. В работе [19] покрытие было представлено как двухслойное — подогревающий слой из УНТ и гидрофобный из УЛС. Данная комбинация позволяет экономить энергию за счет антиобледенительных свойств при температурах до -10°C и очищать покрытие от обледенения при более низких температурах, когда эффект лотоса теряется при обрастании поверхности льдом. Достигнуто замедление формирования обледенения в 2–3 раза при температурах $-5\ldots-10^{\circ}\text{C}$, достигнут краевой угол смачивания в 155° при угле начала скатывания капли около 3° .

В данной работе предложено дальнейшее развитие этих идей. Одним из наиболее уязвимых свойств антиобледенительных супергидрофобных покрытий является проблема сопротивления образованию конденсата (иней и капель росы, размером менее 0.1 мм) и спреев (туман, микроскопические капли размером менее 0.1 мм. Рельеф поверхности, воспроизводящий эффект лотоса, часто не действует на капли таких размеров) в глубине структуры, создающей эффект лотоса. Особенно эта проблема актуальна для наноструктур на основе графена или УНТ — у них имеются практически плоские поверхности, на которых кристаллы инея или капли конденсата могут расти почти без ограничений. Разрастаясь, конденсат перекрывает шероховатости рельефа, что сводит на нет проявления эффекта лотоса.

Целью данной работы является поиск способов улучшения стойкости предложенного ранее супергидрофобного покрытия к осаждению конденсата и спреев путем создания дополнительных нанощероховатостей на боковой поверхности нанотрубок для воспроизведения эффекта лотоса. Для этого мы предлагаем использовать технологию декорирования, то есть покрытия боковых сторон пластинок графена или стенок УНТ отдельными наночастицами. Декорированию УНТ в настоящее время посвящено немало работ [20], однако влияние его на антиобледенительные свойства практически не исследовалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов супергидрофобного покрытия

Для получения покрытия использовались углеродные нанотрубки марки Таунит производства НаноТехЦентр (г. Тамбов) [21] и углеродные луковичные структуры производства ФГБНУ “ТИСНУМ” (г. Троицк) [22]. Их характеристики приведены в табл. 1, а их изображения — на рис 1. Используемые детонационные наноалмазы (ДНА) охарактеризованы в статье [23].

Покрытие получали двумя методами — методом наклеивания ксерогеля [17] и методом напыления ксерогеля [18].

При работе методом наклеивания, для исследования был приготовлен порошок из размолотого ксерогеля на основе углеродных нанотрубок. Преимущество такого под-

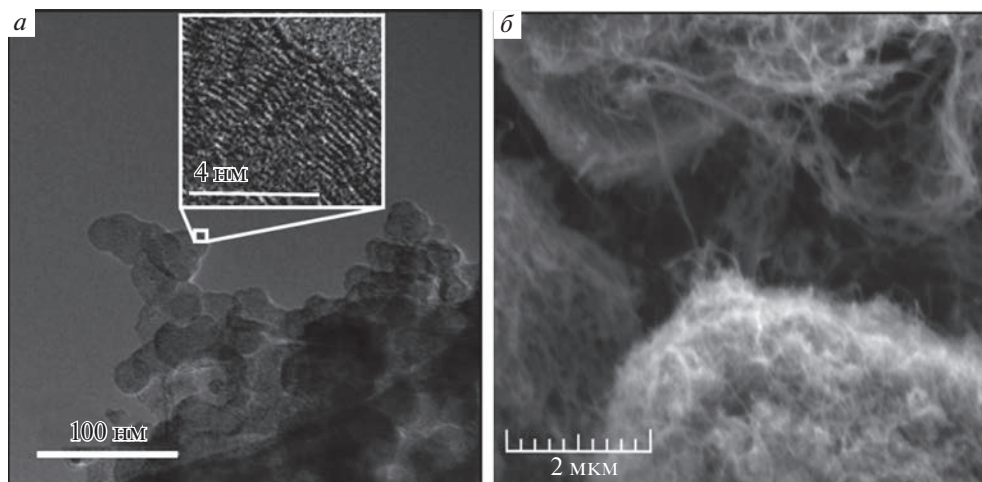


Рис. 1. Изображения наноматериалов, полученные методом (а) просвечивающей электронной микроскопии и (б) сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопов JEM-2010 и Vega 3 Tescan соответственно. а — отдельные углеродные нанолуковицы в составе агломерата, где на вставке показана их внутренняя структура; б — отдельные углеродные нанотрубки Таунит-МД в составе ксерогеля.

хода обусловлено хорошей механической прочностью его микрочастиц. Высокое aspectное соотношение УНТ позволяет изготавливать ксерогель даже без использования связующего полимера. Вначале был приготовлен дисперсный раствор УНТ в этиловом спирте. Далее нанотрубки подвергали ультразвуковому диспергированию (диспергатор МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 500 Вт, работающий в кавитационном режиме) при постоянном перемешивании в течение часа. Полученную массу сушили в течение 5–6 сут при комнатной температуре под вакуумом. На заключительном этапе ксерогель разрезали ножом на кусочки объемом примерно 0.5 см^3 и сушили под вакуумом при 80°C в течение 5 ч. Ксерогель измельчали в ступке и просеивали через набор сит, отбирая фракцию 0.1–0.125 мм.

Покрытие наносили следующим образом: порции порошка измельченного ксерогеля рассыпали по двум стальным образцам (сталь С3, размером $5 \times 5 \text{ см}$, покрытыми двухсторонним углеродным скотчем производства TED PELLA), затем образцы прижимали друг к другу и плавными движениями размазывали порошок. Порошок посыпали на покрытие снова и снова; агломераты, которые остались незакрепленными, сдувались потоком воздуха. Процесс повторялся до образования однородного слоя толщиной около 0.15 мм. Схематично способ нанесения изображен на рис. 2.

Другим методом получения покрытия служит напыление ксерогеля. Нанесение покрытия осуществлялось при помощи автоматизированного станка с программным управлением. Это значительно снизило роль человеческого фактора и повысило статистическую достоверность получаемых данных, уменьшило долю дефектов покрытия. Напылительное устройство состояло из колбы, где происходила деагломерация наночастиц посредством кавитационного эффекта, вызываемого ультразвуковым диспергатором МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 0.5 кВт. Диспергирование длилось около десяти минут, после чего полученный золь (наночастицы в гексане) подавался в аэрограф (Jas 1146, сопло 0.8 мм), закрепленный на программируемом координатном устройстве. Плавным перемещением аэрографа над образцом достигались равномерность и однородность нанесения золя с наночастицами на образец.

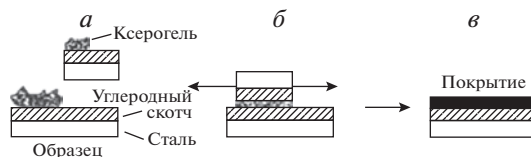


Рис. 2. Получение образца методом наклеивания ксерогеля: стадия *а* — нанесение порошка ксерогеля на подготовленный образец, стадия *б* — растирание порошка до образования равномерного слоя, стадия *в* — готовое покрытие.

В качестве подложки использовалась нержавеющая сталь AISI 304. Перед напылением поверхность образца обрабатывали угловой шлифовальной машиной “Makita” для получения необходимой шероховатости рельефа, в противном случае струя воздуха из аэрографа сдувала нанесенные наночастицы. Семь–восемь слоев наносились один за другим по мере высыхания предыдущего. Параметры нанесения гидрофобного слоя: шероховатость поверхности R_a — 28 мкм, концентрация наночастиц в суспензии для диспергирования — 0.05 г (УНТ или УЛС в зависимости от эксперимента) на 60 мл гексана. Использовались УНТ только марки Таунит-М, так как Таунит-МД вследствие более высокого аспектного соотношения и склонности к агломерации наносить методом распыления затруднительно.

Образцы перед измерением выдерживались при стандартных условиях неделю для окончательной просушки.

Декорирование УНТ нанокристаллами кремнезема

Для декорирования УНТ использовали кремнезоль, полученный золь-гель методом, синтез проводили при комнатной температуре (гидролиз ТЭОС в водно-этанольном растворе с последующей поликонденсацией с добавлением по каплям гидроксида аммония в качестве катализатора реакции). В колбу объемом 250 мл добавляли 18.5 г этанола и 24.2 г воды, после чего полученную смесь ставили на магнитную мешалку. Через 10 мин добавляли 1 мл ТЭОС при продолжающемся перемешивании, а через 20 мин добавляли по каплям 24 мл 25%-ного гидроксида аммония в качестве катализатора для ускорения реакции конденсации. Перемешивание продолжали еще в течение 60 мин. Через 18 ч при комнатной температуре образовывался слегка опалесцирующий полупрозрачный кремнезоль. Ультразвуковой обработки золя, как предлагается в аналогичных работах [24], не проводилось.

Гранулометрический состав полученного кремнезоля определяли на анализаторе размера частиц DelsaNano C (Beckman Coulter, США) методом динамического светорассеяния. Измерение проводили при температуре 23.1°C в среде этанола (показатель преломления 1.3611, вязкость 1.1389 сПз). Средний диаметр наночастиц в кремнезоле составил 20.8 ± 5 нм ($D_{10} = 15$ нм, $D_{50} = 18.8$ нм, $D_{90} = 26.2$ нм) (рис. 3а).

В дисперсию УНТ добавлялся полученный золь, дисперсия высушивалась. Полученный твердый осадок диспергировался в растворителе и напылялся на образец по стандартной процедуре.

Декорирование в парах парафина

Второй подход предполагал декорирование наночастиц УНТ нанокристаллами парафина путем погружения в атмосферу насыщенных паров этого углеводорода. Для этого парафин марки “П2” нагревали до температуры 180°C в закрытой колбе, после чего туда погружали образец покрытия, выполненный по технологии наклеивания

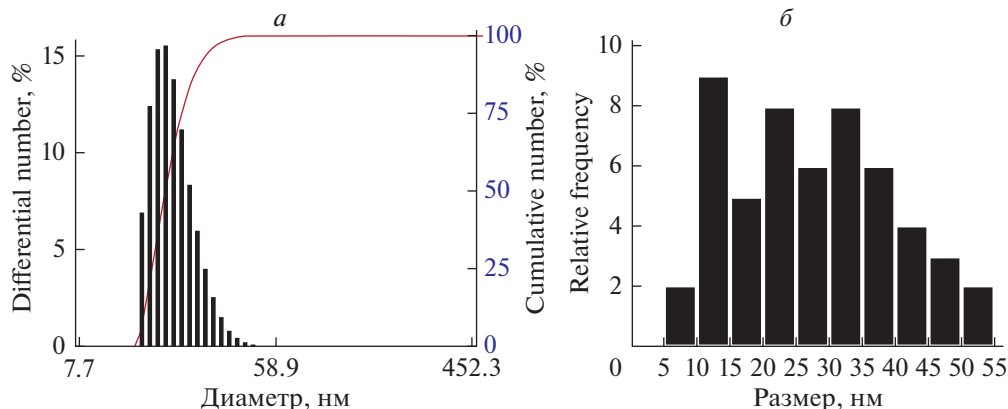


Рис. 3. Распределение частиц (а) кремнезема и (б) углеродных нанолуковиц по размерам.

ксерогеля, нанесенный на стальную пластину. Размер и концентрация кристаллов на поверхности покрытия определялась временем выдержки образца в парах.

*Декорирование фуллеренами (C_{60}), углеродными нанолуковицами (УЛС),
детонационными наноалмазами (ДНА)*

Третий подход заключался в декорировании УНТ несколькими типами углеродных наноматериалов. Декорирование происходило следующим образом — их добавляли в суспензию УНТ в гексане и напыляли на образец согласно стандартной процедуре. Описанная технология декорирования фуллеренами близка к описанной в статье [25]. Распределение используемых УЛС по размерам приведено на рис. 3б.

Измерение гидрофобных свойств

Значения краевого угла образцов определяли на гониометре DSA-20E (Kruss, Германия) с использованием бидистиллированной воды. Все опыты проводились с десятью параллельными измерениями; для регистрации краевого угла смачивания в каждом отдельном измерении капля воды наносилась на разные участки поверхности образца. Объем капли составлял 0.1 мл.

Измерение антиобледенительных свойств

Измерение антиобледенительных свойств происходило путем охлаждения образца, помещенного на элемент Пельтье, который охлаждал образец до -10°C при температуре окружающего воздуха 20°C и относительной влажности 80%. Образец был установлен под углом 45° . Измерялась устойчивость к выпадающему конденсату. Для этого образец выдерживали охлажденным в течение 15 минут и взвешивали. По разнице масс до и после охлаждения определяли массу образовавшегося обледенения.

Измерение устойчивости к спреям

Устойчивость к спреям — к осадкам в виде микроскопических капель размером 0.01–0.1 мм измерялась путем распыления дистиллированной воды в течение 10 с на образец при помощи аэрографа. Образец был установлен под углом 45° . По изменению массы образца определялась масса поглощенной, не скатившейся воды.

Таблица 2. Зависимость контактного угла смачивания, массы выпавшего на образец конденсата и удержанного спрея от концентрации декорирующих наночастиц в ксерогеле при нанесении его методом напыления. Величины массы обледенения (m_i) и массы удержанного спрея (m_k) нормированы на значения для стального образца без покрытия (m_0)

Покрытие	Декорирование	Концентрация декорирующих частиц, %	Краевой угол, град	Нормированная масса обледенения, m_i/m_0	Нормированная масса удержанного спрея, m_k/m_0
Сталь AISI 304 без покрытия	—	—	76.4 ± 5.0	1	1
УЛС	—	—	142 ± 2.1	1.1	0.4
Таунит-М	—	—	148 ± 3.0	0.85	0.07
	C ₆₀	10	160 ± 3.0	0.6	0.43
	SiO ₂	15	7.9 ± 5.2	8	2
		10	12.7 ± 4.1	7	1.9
		5	149.5 ± 3.7	3	2.2
		2.5	145.5 ± 3.1	2	0.6
		1.25	147 ± 3.3	2.1	2
	УЛС	15	149 ± 3.6	0.9	0.3
		10	147 ± 3.7	1.1	0.4
		8	145 ± 4.2	1.2	0.3
		5	138 ± 5.1	1.5	0.3
	ДНА	15	139 ± 10.1	1.2	0.67
		6	150 ± 2.1	0.85	0.52
		3	147 ± 3.5	1.7	0.52
		1.5	147 ± 5.1	2.1	0.50

Изучение рельефа полученного покрытия производилось при помощи методов сканирующей электронной микроскопии, для этого использовался микроскоп Vega 3 Tescan с ускоряющим напряжением 5 кВ. Так же использовался просвечивающий микроскоп JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ. В обоих случаях измерения проводились в режиме глубокого вакуума.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений представлены в сводной табл. 2, за исключением зависимости краевого угла смачивания от времени парафинизации образцов — они вынесены на рис. 4. В табл. 3 вынесены данные по устойчивости к обледенению и спреям для наилучшего времени выдержки образцов в парах парафина. Результаты нормированы на значения стального образца без покрытия. Во всех представленных случаях точность приведенных измерений составляет не хуже ± 0.05 . Под массой обледенения имеется в виду масса инея и росы, появившейся на покрытии. Под массой удержанного спрея — суммарная масса микрокапель, не скатившихся с образца.

С точки зрения воздействия на антиобледенительные свойства, наилучшим образом показала себя декорирующая добавка из фуллеренов C₆₀. Обеспечивая прирост гидрофобных свойств, она замедляет конденсацию инея на поверхности. Для воспроизведения эффекта лотоса стремятся использовать так называемую иерархическую многомасштабность, заключающуюся в том, что распределение шероховатостей по размерам должно иметь несколько пиков, как в нано-, так и микро-диапазоне. Это хо-

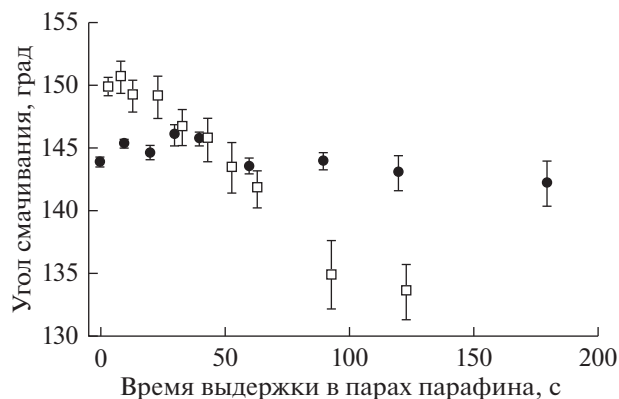


Рис. 4. Зависимость контактного угла смачивания от времени парафинизации образцов на базе ксерогеля “Таунит-М” (заполненные круги) и “Таунит-МД” (пустые квадраты), нанесение методом наклеивания.

рошо заметно на рис. 5, где изображены типичные участки покрытия при различных увеличениях. Диаметр молекулы фуллерена C_{60} составляет 0.714 нм, тогда как другие наночастицы, использованные нами, имеют диаметр того же порядка, что и применяемые УНТ. На наш взгляд — это основная причина достижения хорошего результата.

Добавка ДНА диаметром 3–4 нм в концентрации 6% также улучшает свойства покрытия, хотя и в меньшей степени. ДНА продемонстрировали чувствительность к способу нанесения. Обычно эти наночастицы хранят в виде водной суспензии. Добавление ее непосредственно в суспензию УНТ показало положительные результаты, а внесение в растворитель в виде сухой смеси с УНТ — заметно ухудшило свойства покрытия. Причина этого — в агломерации наночастиц. Остальные использованные наночастицы заметного изменения свойств покрытия при таком отличии в процедуре введения не продемонстрировали.

Интересно выглядит зависимость свойств покрытия от концентрации УЛС. Лишь при высоких концентрациях УЛС гидрофобные свойства приближаются к недекорированному варианту, при этом покрытие становится хрупким и разрушается при прикосновении. Это следствие малого аспектного соотношения УЛС (оно равно примерно 1), наночастицы сферической формы не образуют прочных агломератов с соседями, тогда как длинные и тонкие УНТ многократно переплетаясь имеют большую энергию взаимодействия. Интересно, что при малых концентрациях УЛС свойства покрытия ухудшаются — это свидетельствует о влиянии примеси декорирующих наночастиц на сам процесс агломерации при формировании ксерогеля.

Таблица 3. Зависимость контактного угла смачивания, массы выпавшего на образец конденсата и удержанного спрея от концентрации декорирующих наночастиц парафина в ксерогеле при нанесении методом наклеивания. Величины массы обледенения (m_i) и массы удержанного спрея (m_k) нормированы на значения для стального образца без покрытия (m_0)

Покрытие	Время обработки парафином, с	Краевой угол, град	Нормированная масса обледенения, m_i/m_0	Нормированная масса удержанного спрея, m_k/m_0
Таунит-М	30	148 ± 1.2	0.7	0.20
Таунит-МД	5	150 ± 2.1	0.65	0.45

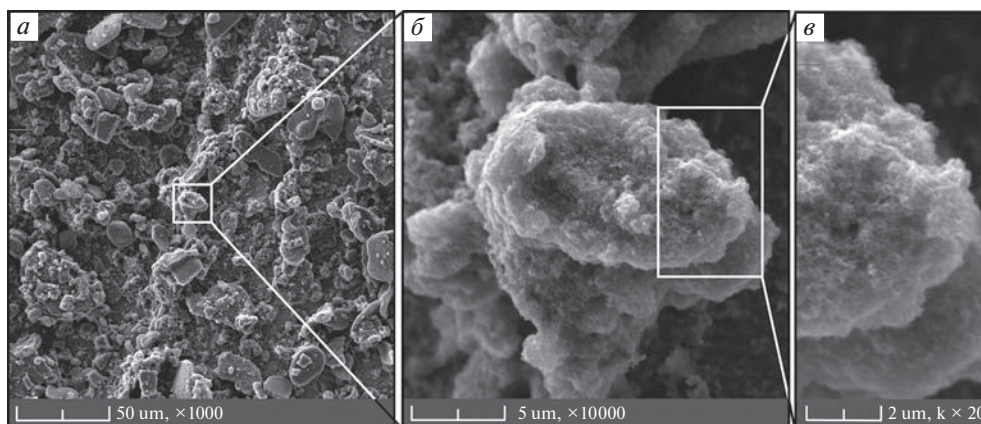


Рис. 5. Изображения типичных участков поверхности супергидрофобного покрытия с добавкой C_{60} , полученные методом электронной микроскопии при различных увеличениях. Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскоп Vega TESCAN 3.

Наихудшие результаты показывают внедрение высоких концентраций парафина и диоксида кремния. Мы объясняем это следующим образом: наночастицы преимущественным образом оседают в районе дефектов покрытия, а накопившись — сами становятся дефектом. Кроме того, при уменьшении диаметра капиллярных каналов в ксерогеле (они могут забиваться наночастицами), растут капиллярные силы, уменьшается эффект лотоса. Это приводит к тому, что капли при высоком краевом угле смачивания могут не скатываться с поверхности. Во избежание этого в работе [17] использовалась медленная сушка ксерогеля, однако в случае декорирования этот прием не срабатывает.

Изучение устойчивости к спреям дало неожиданные результаты. Все изученные нами декорирующие добавки ухудшали свойства покрытия. Даже возрастание краевого угла смачивания у покрытия с добавкой C_{60} и ДНА не меняет картину. Можно выделить две причины такого ухудшения.

Капли очень малых размеров “не чувствуют” шероховатости рельефа больших размеров и эффект лотоса для них не воспроизводится. Само наличие декорирующей добавки влияет на процесс агломерации при высыхании ксерогеля, что сказывается на рельефе покрытия — он получается менее развитым, хуже воспроизводит эффект лотоса. Влияние введения декорирующих добавок на рельеф хорошо видно на рис. 6. Образец, декорированный диоксидом кремния, имеет ярко выраженные углубления.

Стоит каплям спрея осесть в районе дефектов поверхности или пор, как они становятся подобием якоря для жидкости — сливаясь с другими каплями они переводят их в состояние Венцеля. Для защиты от спреев размеры декорирующих элементов недостаточны. Внедрение частиц размером около нанометра защищает поверхность только от капель конденсата, в тот момент, когда они сами по себе имеют размеры ненамного большие. Нужны уже не декорирующие элементы, а элементы поверхности более крупного масштаба.

Необычно выглядит тот факт, что покрытие из УЛС собирает больше инея, чем покрытие из чистых УНТ — ведь удельная поверхность частиц УНТ намного больше. Мы объясняем это наличием полярных функциональных групп на поверхности УЛС.

Отдельно следует сказать о механических свойствах покрытия. Декорирование не оказывает на них существенного влияния. Адгезия предлагаемого покрытия опреде-

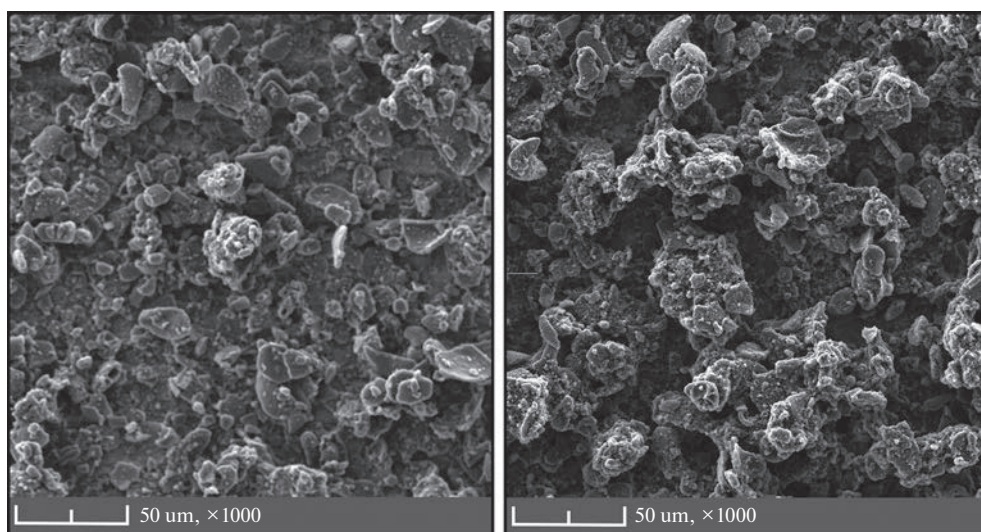


Рис. 6. Изображения типичных участков поверхности супергидрофобного покрытия с различными декорирующими добавками. Слева – ДНА, 6%, справа – 10% SiO_2 . Хорошо видно изменение размеров шероховатости и мезопор поверхности под влиянием диоксида кремния. Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскоп Vega TESCAN 3.

ляется силами Ван-дер-Ваальса между углеродными наночастицами и защищаемой поверхностью и достигает максимума в течение 2–4 мес. после нанесения. Она колеблется от 100 кПа (подложка из полистирола) до 0.5 МПа в случае наклеивания ксерогеля на углеродный скотч [17]. Силы когезии обеспечивают сцепление между слоями около 10 кПа. При отслаивании частичек покрытия оно не теряет гидрофобные свойства. Подогревающий слой можно эффективно упрочнить после нанесения, залив его эпоксидной смолой – в этом случае адгезия и прочность покрытия целиком определяются взаимодействием смолы с поверхностью. Процедура упрочнения гидрофобного слоя в данный момент разрабатывается. Предполагается сшивка наночастиц через взаимодействие их функциональных групп. Дegrадации гидрофобных свойств покрытия в течение года эксплуатации не наблюдается. Гидрофобный слой на основе УЛС показывает меньшую стойкость к полному обледенению, чем тот же слой на основе УНТ [18] в следствии меньшего аспектного отношения УЛС.

Сравнивая свойства предлагаемого покрытия с достижениями других авторов, можно отметить следующее. В работе [26] предложено покрытие на основе композита поливинилиденфторида и УНТ. Покрытие имеет более высокие гидрофобные свойства (краевой угол 163°), откладывает образование обледенения на 584 с и обладает превосходными механическими свойствами, однако не может служить для подогрева и носителем лубрикантов. В работе [27] также предлагается двухслойное покрытие с подогревающим слоем и гидрофобным слоем, с краевым углом около 153° и временем обледенения около 300 с. Однако подогревающий слой включает в себя наночастицы меди и серебра, что повышает его себестоимость. Покрытия, защищающие от микрокапель, в основном делаются на основе супергидрофильных покрытий как в работе [28] и прямое сравнение с ними затруднено. Покрытие позволяет воде равномерно распределяться по поверхности, не образуя капли. Такие покрытия применяются в основном для защиты прозрачных поверхностей, а покрытие углеродного ксерогеля не обеспечивает прозрачность. Главным недостатком предлагаемого нами подхода является

низкая механическая прочность покрытия, гидрофобные и антиобледенительные свойства по порядку величины вполне сравнимы с другими предлагаемыми подходами. Использование покрытия позволяет отложить образование обледенения на 390 с.

В ходе эксперимента не выявлено значительной разницы в поведении покрытия нанесенного на подложку или же поверх подогревающего слоя из углеродных нанотрубок, закрепленных полимером [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что супергидрофобные покрытия, функционирующие за счет эффекта лотоса, теряют свои антиобледенительные свойства при температурах ниже -10°C . Это связывают с осаждением инея, перекрывающего шероховатость поверхности. Предпринимаемые меры для исправления этого недостатка не должны ухудшать другие свойства покрытия.

Одна из причин повышенной чувствительности предложенного покрытия из ксерогеля на основе углеродных нанотрубок к обледенению — большая удельная поверхность, обусловленная особенностями углеродных наночастиц. Их боковые стенки гладкие и не могут воспроизводить эффект лотоса, вследствие чего уязвимы к накоплению микрокапель. Возникает идея декорировать их еще более меньшими наноструктурами.

Полученные данные показывают, что декорирование УНТ в случае использования частиц размером около одного нанометра может улучшить свойства покрытия. Нами было предложено двухслойное покрытие, состоящее из подогревающего и супергидрофобного слоев. Покрытие работает как антиобледенительное при температурах вблизи нуля за счет эффекта лотоса, а при переохлаждении подогревается электрическим током. Это позволяет экономить энергию в сравнении с покрытиями, работающими только благодаря подогреву. Совершенствование и применение технологии декорирования еще более снизит необходимость применения электроподогрева поверхностей. Для количественной оценки этого влияния необходимы дальнейшие исследования с использованием образцов большей площади.

Высокие концентрации декорирующих частиц показывают негативный эффект. Причиной этого является стохастический характер образования защитного слоя при высыхании агломератов. С одной стороны, это позволяет упростить процедуру получения и уйти от необходимости создавать какие-то специфические условия, наносить покрытие “на месте”. Теперь мы видим обратную сторону этого преимущества. Однако возможно применение этого подхода к более упорядоченной поверхности (например, вертикально-ориентированному массиву УНТ), где причин образования дефектов намного меньше.

Работа будет продолжена в направлении использования добавок, упорядочивающих процесс агломерации УНТ при высыхании ксерогеля. Такими свойствами обладают детонационные наноалмазы и нанолуковицы. Необходимо определить такие условия образования ксерогеля, при которых введение этих наночастиц сможет существенно улучшить свойства покрытия. Необходимо найти способ упрочнения покрытия путем добавления связующего полимера.

Альтернативным методом достижения цели может служить усиление гидрофобных свойств одиночных углеродных наночастиц за счет их фторирования. Однако применение фтора влечет за собой экологические риски при эксплуатации и подходит лишь для некоторых способов синтеза покрытия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликтов интересов в отношении содержания этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. Iss. 1. P. 3–10.
2. *Barthlott W., Neinhuis C.* Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta.* 1997. V. 202. P. 1–8.
3. *Wong T.S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenber J.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature* 2011. V. 477. P. 443–447.
4. *Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А.* Особенности получения антиобледенительных покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ.* 2018. № 6. С. 66.
5. *Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В.* Перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности полимерных материалов функциональных свойств (обзор) // *Труды ВИАМ.* 2021. № 9 С. 103.
6. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
7. *Соловьянчик Л.В., Кондратов С.В., Нагорная В.С., Волков И.А., Дьячкова Т.П., Борисов К.М.* Электропроводящие, высокогидрофобные нанокомпозиты на основе фтор-полимера с углеродными нанотрубками // *Журн. прикладной химии.* 2018. Т. 91. № 10. С. 1462–1467.
8. *Нажипкызы М., Мансуров З.А.* Супергидрофобные материалы и покрытия: обзор // *Горения и плазмохимия.* 2020. № 4. С. 163–180.
9. *Lafuma A., Quere D.* Superhydrophobic states // *Nat. Mater.* 2003. V. 2. P. 457–460.
10. *Mumm F., Van Helvoort A.T.J., Sikorski P.* Easy route to superhydrophobic copper-based wire-guided droplet microfluidic systems // *ACS Nano.* 2009. V. 3. P. 2647–2652.
11. *Rao A.V., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V.* Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silicafilms by sol–gel method // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 332. P. 484–490.
12. *Xiaoli W., Faxing Z.* Surface and mechanical properties of anorganic–inorganic super-hydrophobic coating using modified nano–SiO₂ and mixing polyurethane emulsion as raw materials // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2018. V. 32. P. 1809–1821.
13. *Gnanappa A.K., Gogolides E., Evangelista F., Riepen M.* Contact line dynamics of a superhydrophobic surface: application for immersion lithography // *Microfluid Nanofluidics.* 2011. V. 10. P. 1351–1357.
14. *Zhou S.-S., Guan Z.-Sh., Pang Y.* Fabrication of Polypropylene Super-Hydrophobic Surface Using PTFE-Coated-Sieves Template via Templating and Splitting Process // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2012. V. 51. Iss. 1. P. 845–848.
15. *Campos R.B.V., Rocha T.D. da., Wysard Jr. M.M., Camargo Jr. S.A. de S.* Superhydrophobic and Low Reflectance Carbon Nanotubes Buckypapers // *Materials Research.* 2022. V. 25. P. e20220136.
16. *He S., Wei J., Wang H. et al.* Stable superhydrophobic surface of hierarchical carbon nanotubes on Si micropillar arrays // *Nanoscale Res Lett.* 2013. V. 8. P. 412.
17. *Eseev M.K., Goshev A.A., Kapustin S.N., Tsykareva Y.V.* Creation of Superhydrophobic Coatings Based on MWCNTs Xerogel // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. P. 1584.
18. *Есеев М.К., Капустин С.Н., Лугвищук Д.С., Мордкович В.З., Лях Н.Л.* Сверхгидрофобное покрытие из углеродных наночастиц луковичной структуры // *Письма в ЖТФ.* 2020. № 22. С. 19.
19. *Kapustin S., Zabolotny S., Eseev M., Tsykareva Y.* Double-Layer Superhydrophobic Anti-Icing Coating Based on Carbon Nanoparticles // *Crystals.* 2022. V. 12. Iss. 10. P. 1501.
20. *Макаров Н.А., Трапезникова Е.С.* Способы декорирования углеродных наноструктур с целью связывания с керамической матрицей (обзор) // *Успехи в химии и химической технологии.* 2020. Т. 34. № 5 (228). С. 92–93.
21. УНТ серии “Таунит” [Text] / ООО “НаноТехЦентр”; режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>, свободный; дата обращения 2023-05-19.
22. *Mordkovich V.Z., Lugvishchuk D.S., Mitberg E.B. et al.* Formation of concentric shell carbon by homogeneous partial oxidation of methane // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 713. P. 242–246.
23. *Shilova O.A., Glebova I.B., Voshchikov V.I., Ugolkov V.L., Dolmatov V.Yu., Komarova K.A., Ivanova A.G.* Environmentally friendly antifouling transparent coatings based on sol-gel ‘epoxy/titanium tetrabutoxide’ composition modified with detonation nanodiamond // *J. of Advanced Materials and Technologies.* 2022. V. 7. Iss. 3. P. 201–218.

-
24. Rao K.S., El-Hami K., Kodaki T., Matsushige K., Makino K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles // J. of Colloid and Interface Science. 2005. V. 289. Iss. 1. P. 125–131.
 25. Demin V.A., Blank V.D., Karaeva A.R. et al. C₆₀ fullerene decoration of carbon nanotubes // J. Exp. Theor. Phys. 2016. V. 123. P. 985–990.
 26. Jiang G., Liu Z., Hu J. Superhydrophobic and Photothermal PVDF/CNTs Durable Composite Coatings for Passive Anti-Icing/Active De-Icing // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. P. 2101704.
 27. Fan J., Long Z., Wu J. et al. Electrothermal superhydrophobic epoxy nanocomposite coating for anti-icing/deicing // J. Coat. Technol. Res. 2023.
 28. Türk S. Characterization of chitosan/polyethylenimine film layer as a novel anti-fog coating surface // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. Iss. 37. P. e52884.