

УДК 661.666.1:66.092

З.А. Мансуров, Г.О. Турешова, М. Нажипкызы, Б.Т.Лесбаев,
Н.Пахратдинова

МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Рассмотрены основные области применения гидрофобных материалов и теоретические основы их создания. Представлены отдельные методы, используемые для создания несмачиваемых поверхностей.

Гидрофобты материалдардың қолданылуының негізгі аймақтары мен оларды жасаудың теориялық негіздері қарастырылған. Жұқпайтын беттерді жасау үшін қолданылатын жеке әдістер келтірілген.

It was investigated the main areas of application of hydrophobic materials and theoretical basis of their creation. Separate methods to use for creating nonwetttable surfaces were presented.

Супергидрофобные материалы и покрытия представляют большой практический интерес, поскольку обладают рядом уникальных функциональных характеристик. Наиболее важное из них водонепроницаемость, устойчивость к биообрастанию, к неорганическим, а в ряде случаев и к органическим загрязнениям, устойчивость к коррозии, скольжение жидкого потока вблизи гидрофобной поверхности, управляемые электроизоляционные характеристики [1,2]. Благодаря вышеперечисленным свойствам преимущества использования таких материалов в быту и в технологии очевидны. На рисунке 1 показаны некоторые проблемы, связанные с водопроницаемостью материалов. Так, например, с проникновением воды в строительных сооружениях происходит коррозия и деформация. Такое разрушение для традиционных материалов связано, в первую очередь, с воздействием напряжений, возникающих при попадании воды в дефекты и трещины поверхностного слоя материала и ее последующим замораживанием. Однако эта проблема может быть решена с помощью гидрофобных водоотталкивающих материалов, которые способны предоставить кирпичу, бетону, штукатурке, гипсу, асбоцементу, свойства отталкивания воды. Также гидрофобные гидроизоляционные материалы могут наделить бетонные и железобетонные конструкции такими качествами, как морозостойкость и коррозионная устойчивость, особенно в условиях нахождения в агрессивных и неблагоприятных средах. Супергидрофобность строительных поверхностей защищает их от разрушения в условиях высокой влажности и при циклических перепадах температур. В настоящее время целый ряд мировых научных центров и научно-исследовательских отделов ряда крупнейших фирм-производителей активно ведут работы в области создания супергидрофобных материалов и покрытий различного назначения для энергетики, авиационной техники, антикоррозионной защиты металлоконструкций. Актуальность таких работ, например, для электроэнергетики связана с необходимостью создания энергосберегающих технологий при транспортировке электроэнергии. Хорошо известно, что значительные потери в линиях электропередач (ЛЭП) связаны с повреждением и изменением функциональных свойств элементов ЛЭП, возникающих в результате взаимодействия этих элементов с атмосферной влагой. К основным проблемам, решение которых позволит сделать электроэнергию дешевле для каждого потребителя, относятся: коррозия металлических опор, арматуры и растрескивание железобетонных опор ЛЭП; возрастание токов утечки по поверхности изоляторов; повреждения и нарушение работы опор, проводов, изоляторов и грозозащитных тросов вследствие сверхрасчетных отложений гололеда или снега.

В разработках ИФХЭ РАН [2] было показано, что возможен единый подход к решению указанных выше проблем, возникающих при транспортировке электроэнергии – это применение супергидрофобных покрытий на поверхности различных конструкционных материалов ЛЭП. Выполненные в Институте теоретические и экспериментальные исследования позволили детально сформулировать научные основы получения таких покрытий, были созданы покрытия для снижения токов утечки по поверхности силиконовых

изоляторов, противокоррозионные покрытия для опор линий электропередач и конструктивных элементов на основе цветных и черных металлов. В работе [3] представлен анализ эффективности противокоррозионной защиты низкоуглеродистой стали. Разработанное нанокompозитное покрытие обеспечивает защиту как от атмосферной коррозии в жестких условиях эксплуатации изделий, так и от электролитической коррозии. Применение супергидрофобных покрытий снижает скорость коррозионных процессов при жестких условиях эксплуатации по многим причинам. Однако, в первую очередь, это происходит за счет того, что устанавливающийся при контакте с осадками или средой электролита гетерогенный режим смачивания способствует снижению площади реального контакта между защищаемой поверхностью и агрессивной средой.

Испытания полученных покрытий позволяют говорить о новом физико-химическом подходе, использующем наноматериалы и нанотехнологии в борьбе за энергосбережение при транспортировке электроэнергии и сформулировать стратегию снижения электрических и экономических потерь в электроэнергетике. 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 [2,3].

Высока перспективность применения супергидрофобных покрытий как противообледенительных в авиации. С обледенением воздушного судна связано около 7% авиационных происшествий. Например, для самолетов и вертолетов накопление льда приводит к изменению формы летательного аппарата, обтекающих его воздушных потоков и соответствующих аэродинамических сил и моментов. Основные негативные последствия обледенения связаны с увеличением аэродинамического сопротивления, уменьшением угла сваливания и подъемной силы. Кроме того, обледенение измерительной и контрольной аппаратуры приводит к нарушению ее нормальной работы и управляемости летательного аппарата. В последние десятилетия значительные усилия инженеров и исследователей были направлены как на более детальное понимание физико-химических явлений, определяющих процессы обледенения, так и на создание более эффективных систем для предотвращения обледенения и/или борьбы с его последствиями. Однако, несмотря на эти непрекращающиеся усилия, нарушения работы оборудования и авиакатастрофы, вызванные обледенением, продолжают происходить на всех классах воздушных судов. Ситуация по-прежнему настолько остра, что, например, Национальный совет США по безопасности на транспорте выделил проблему обледенения среди наиболее востребованных задач для улучшения безопасности в авиации. Результаты уже проведенных испытаний полученных покрытий показали, возможность решения двух проблем. Это, во-первых, предотвращение либо замедление перехода переохлажденных капель воды, попадающих на конструктивные элементы, в твердое состояние с последующим их удалением с поверхности под действием воздушных потоков. Во-вторых, это снижение адгезии уже образовавшихся ледяных отложений к поверхности конструктивных элементов и аппаратуры, что способствует удалению льда под действием аэродинамических сил.

Одной из наиболее востребованных областей использования супергидрофобных материалов является строительство в больших городах с высоким уровнем загрязненности воздуха. Супергидрофобизирующая обработка зданий из стекла и бетона позволяет существенно снизить остроту проблемы очистки стекол и фасадов от загрязнений, что дает колоссальный экономический эффект, связанный с регламентными работами по мытью стекол, с высотными работами, с экономией воды и моющих смесей. Профессиональное гидрофобное покрытие на стеклах автомобиля решает эту же задачу. При сильной интенсивности дождя и близкого движения впереди большегрузного грузового транспорта вода, смешиваясь с дорожной грязью часто покрывает стекла автомобиля сплошной непрозрачной пленкой. Кроме уже рассмотренных рынков, наряду с гидрофобными покрытиями для самолетов, кораблей и железнодорожного транспорта большой оборот

имеет рынок гидрофобных покрытий для очковых линз. Важным требованием, предъявляемым к ним, является способность оставаться чистыми, чтобы максимально пропускать свет. Это особенно важно для очковых линз с просветляющими покрытиями, у которых даже небольшое количество воды или жировых пятен на поверхности значительно ухудшает эффективность покрытия. Другим необходимым в быту направлением использования гидрофобных покрытий является супергидрофобизирующая 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, устойчивость к таким загрязнениям как остатки пищи, соков, чая, кофе, вина. Последнее, очевидно, в ближайшем будущем приведет к широкому использованию супергидрофобных покрытий для спортивной обуви и рабочей одежды. Таким образом, разработка покрытий с высокими гидрофобными свойствами имеет огромное практическое значение. Создание таких материалов в настоящее время выделилось в качестве отдельного направления современного материаловедения, поскольку необходим анализ процессов, происходящих в наноразмерных системах. Именно нанотехнологии открывают принципиально новые возможности управления поверхностными свойствами материалов. В этой связи важным вопросом для рассмотрения являются особенности смачивания поверхности и факторы, влияющие на них.

Смачивание поверхности – явление, определяемое трехфазным равновесием смачиваемой среды, смачивающей жидкости и окружающей средой [4]. Основными характеристиками смачивания поверхности является микроскопический угол смачивания и его гистерезис. По величине угла смачивания принято подразделять смачивание поверхностей на различные типы. Если рассматривается смачивание водными средами, то все материалы делятся на гидрофобные и гидрофильные. Гидрофобные материалы характеризуются углами смачивания от 90° до 180° (рисунок 2). Частным случаем гидрофобных материалов являются супергидрофобные материалы, угол смачивания которых превышает 150° и они характеризуются низким гистерезисом, не превышающем $1-3^{\circ}$. Создание таких материалов возможно при одновременном снижении поверхностной энергии на границе раздела твердое тело-пар и увеличении шероховатости поверхности.

Необходимость снижения поверхностной энергии следует из уравнения

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

где γ_{sv} – поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар, γ_{sl} – поверхностная энергия границы раздела, γ_{lv} – поверхностная энергия границы раздела жидкость-пар. Достижение углов смачивания больших 90° , соответствующих отрицательным значениям косинуса угла смачивания, возможно только для твердых поверхностей с низкими значениями γ_{sv} . Однако большинство конструкционных материалов характеризуются высокими значениями поверхностной энергии. Для ее снижения достаточно на поверхность материала нанести слой гидрофобного агента. Одним из таких гидрофобных агентов являются фторорганические соединения с CF_3 группами, что соответствует углам смачивания на гладких поверхностях $105-125^{\circ}$. На дальнейшее увеличение угла смачивания оказывает влияние шероховатость поверхности. При этом возможно установление одного из двух режимов смачивания: гомогенное смачивание (режим Венцеля), когда жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, заполняя впадины на поверхности, и гетерогенное смачивание (Режим Касси-Бакстера), при котором воздух оказывается захваченным внутри впадин поверхности (рисунок 2). Доказано, что при гетерогенном режиме смачивания наблюдаются углы свыше 150° для доли смоченной площади меньшей 10%. Малая доля реального контакта между супергидрофобной поверхностью и жидкостью, смачивающей эту поверхность в гетерогенном режиме, является одним из основных факторов, определяющих эффективные свойства супергидрофобных материалов.

Однако в работах [4] было показано, что не на любой поверхности обработка гидрофобным агентом увеличит юнговский угол свыше 90^0 . Взаимодействие адсорбированных гидрофобных агентов с поверхностью может иметь физическую или химическую природу. При физической адсорбции связь с поверхностью определяется слабыми вандерваальсовыми силами. Поэтому при длительном контакте с водой гидрофобный слой разрушается. Химическая адсорбция характеризуется значительно большими энергиями взаимодействия с материалом. Но получаемый в результате хемосорбции монослой может содержать дефекты различного типа, что будет сказываться на величине поверхностной энергии. Ее снижение может быть недостаточным. В последнее время рассматривают еще один фактор, влияющий на угол смачивания – кривизна поверхности. Повышение угла смачивания можно увеличить за счет выбора элемента текстуры т.е. ее радиуса и знака кривизны. К установлению термодинамической устойчивости гетерогенного режима смачивания приведет многомодальная шероховатая поверхность: рельеф поверхности должен характеризоваться размерами, относящимися к разным пространственным шкалам (микроны, сотни нанометров, нанометры). К настоящему времени в литературе представлено значительное количество методов, используемых в лабораториях для достижения многомодальной шероховатости.

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

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

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

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

Авторы статьи [5] для создания текстуры на поверхности кремния, покрытого оксидной пленкой, применяли метод химического осаждения углеродных нанотрубок, стимулированного плазмой. Процесс включает два основных этапа: нанесение на подложку катализатора в виде островков никеля путем расплавления тонкой никелевой пленки и выращивание на островках углеродных нанотрубок в плазменном разряде (в газовой смеси

ацетилену и аммиака) постоянного тока при давлении 4 мм рт. ст. При плазменно стимулированном химическом осаждении обеспечивается нормальная к подложке ориентация нанотрубок. Диаметр и число нанотрубок на единицу поверхности задаются размером и распределением островков катализатора, а высота пропорциональна времени осаждения. Полученная таким методом текстура достаточно однородна по распределению нанотрубок по поверхности подложки, а однородность по высоте тем лучше, чем меньше их длина. Однако значения краевых углов, образуемых каплями воды на поверхностях, текстурированных нанотрубками, колеблются в интервале от 84 до 86°. В частности, именно из-за того что краевые углы $<90^\circ$, при тепловом равновесии возможна конденсация воды в пространство между нанотрубками. При этом вследствие капиллярных эффектов происходит объединение отдельных трубок в пучки, что негативно сказывается на эксплуатационных свойствах трубок [5]. Последующая обработка поверхности углеродных трубок также выполняется на основе химического осаждения паров: при термически активированном разложении гексафторпропиленоксида образуются радикалы CF_2 , которые полимеризуются и формируют тонкий слой политетрафторэтилена на поверхности нанотрубок. В результате выполнения описанных выше процедур краевые углы натекания и оттекания на поверхностях, покрытых «лесом» гидрофобизованных нанотрубок, достигают 170 и 160° соответственно (рисунок 3).

Интересный пример достижения супергидрофобного состояния подложек различной природы за счет плазменного травления описан Вудвардом с соавторами [6]. Пленку полибутадиена наносили на кремниевую (или из бромида калия) подложку из раствора в толуоле и отжигали для удаления следов растворителя. Затем образец помещали в вакуумную камеру ($2 \cdot 10^{-4}$ атм), заполненную тетрафторуглеродом, и включали электрический разряд. В результате такой обработки поверхность полибутадиеновой пленки приобретала шероховатость и одновременно происходило фторирование поверхностного слоя. Степень шероховатости зависела как от мощности разряда, так и от времени выдержки в разряде. Для достижения супергидрофобного состояния было необходимо, чтобы среднее квадратичное значение шероховатости составляло не менее 46,5 нм. Максимальное значение краевых углов воды на такой поверхности достигало 175°, а гистерезис не превышал 1°.

Путем нанесения пленок сублимирующихся материалов с включениями диоксида титана на поверхность стекла удалось решить сразу три практически важные задачи — создать супергидрофобное состояние, сохранить прозрачность стекла с покрытием и осуществить фотокаталитическую очистку поверхности от загрязнений при эксплуатации в атмосферных условиях [7,8]. Схема процесса приготовления таких гидрофобных пленок на основе гидроксида алюминия или диоксида кремния следующая: ацетилацетонат титана, продуктом термического разложения которого является диоксид титана, смешивают с порошкообразным гидроксидом алюминия или диоксидом кремния, ацетилацетонатом алюминия ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) и этанолом. Образуется суспензия. Ультразвуковая обработка такой суспензии приводит к однородному распределению компонентов и растворению $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Суспензию наносят на стеклянную подложку и высушивают при комнатной температуре. Получается матовое покрытие. При кратковременной тепловой (500°C) обработке подложки с покрытием происходит разложение ацетилацетоната титана, сублимация $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, а также повышается прозрачность пленки. Устанавливающийся уровень пропускания света такой системы для видимой области спектра существенно зависит как от шероховатости, достигаемой за счет сублимации, так и от концентрации диоксида титана. Процедуры нанесения, сушки и прокаливании суспензии повторяют несколько раз для достижения равномерного распределения покрытия по подложке.

В последние годы стали широко применять методы текстурирования поверхности с использованием шаблонов [9-12]. Такой подход позволяет получать как поверхности, покрытые столбиками, так и пористые подложки с системой углублений правильной формы. Достоинством этих методов является возможность контролируемо менять не только

плотность впадин/столбиков, но и варьировать их размеры. Как правило, процедура получения текстурированных поверхностей этими методами включает несколько этапов. На первом этапе на поверхность подложки наносят слой фоторезиста. Затем с помощью контактной литографической маски, полученной на принтере с высоким разрешением, либо с использованием электронного пучка на поверхности фоторезиста создают шаблон. Методом химического травления шаблон переносят на обрабатываемую подложку, при этом продолжительность и режим травления определяют высоту столбиков или глубину впадин окончательной текстуры. Чтобы получаемая текстура была гидрофобной, используют гидрофобные материалы с низкой поверхностной энергией. В частности, авторы работы на поверхность текстурированной кремниевой подложки наносили (путем адсорбции из паров) слои метилированных или фторированных органосиланов. Краевые углы натекания на таких поверхностях достигали 176° , однако наблюдался значительный гистерезис, существенно зависевший от формы сечения столбиков (рисунок 4). Недостатком фотолитографических методов является то, что их использование ограничено малыми площадями. Кроме того, текстуры, содержащие столбики, механически непрочные, что также сужает область их применения. В [13] представлен широко распространенный метод получения супергидрофобных покрытий, основанный на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам. В качестве наполнителей используют частицы оксида кремния, стеклянные шарики, фторидные латексы, полистирольные латексы и углеродные нанотрубки. После нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды такие частицы либо самоорганизуются на поверхности в монослой, либо агрегируют с образованием би- или многомодальной шероховатости. Так, авторы работы [67] применяли частицы оксида кремния двух размеров — 700 и 70 нм. На поверхность больших частиц наносили пленку с эпоксигруппами, а поверхность более мелких частиц покрывали аминогруппами. В результате реакции между эпокси- и аминогруппами происходило ковалентное связывание малых частиц с поверхностью больших. Полученные частицы осаждали из дисперсии в этаноле на подложку из алюминия, покрытую пленкой, содержащей эпоксигруппы, при этом формировалась бимодальная шероховатость. Вследствие взаимодействия непрореагировавших аминогрупп на поверхности малых частиц теперь уже с композитными частицами происходило ковалентное связывание последних с поверхностью эпоксипокрытия подложки. При последующей вулканизации эпоксидной пленки частицы внедряются в эпоксиматрицу, а за счет связывания с поверхностью моноэпоксифункционализированного полидиметилсилоксана обеспечивается гидрофобизация полученной текстуры.

Авторы работы [13] применяли частицы оксида кремния с первичным диаметром 16 нм. При нанесении таких частиц из дисперсии в гексане в присутствии диметилдихлорсилана на поверхность стеклянной подложки происходила их агрегация. Вид агрегатов существенно зависел от структуры подложки. Так, на гладкой поверхности образовывалась островковая пленка из агрегированных частиц, а после предварительной шлифовки поверхности получалось однородное распределение агрегированных частиц по поверхности подложки с двумя характерными масштабами шероховатости — 0.2-1 мкм и 40-80 нм. Для гидрофобизации полученной текстуры на поверхность наносили полимерную пленку промышленного фобизатора FC735, представляющего собой смесь фторакрилатного полимера и фторалкилэфиров. Необходимо отметить, что только в случае однородного распределения агрегированных частиц по поверхности подложки удавалось достичь супергидрофобного состояния подложки с углом натекания 170° и гистерезисом, не превышающим 2° .

Перспективность методов получения супергидрофобных покрытий, основанных на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением по размерам частиц, обусловлена прежде всего относительной технологической простотой нанесения покрытий на большие площади. Кроме того, возможно применение композитных составов, при этом можно не только придать гидрофобность поверхностной

текстуре, но и химически связать ее с поверхностью подложки, вследствие чего повышается устойчивость гидрофобного покрытия в условиях эксплуатации.

Таким образом, обеспечение многомодальной шероховатости поверхности и механической прочности используемой текстуры — основные требования, предъявляемые к текстурам, наносимым для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов.

Обобщая вышеизложенное можно утверждать, что существует широкий спектр современных гидрофобных покрытий, обеспечивающих надёжную защиту от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды, а также снижающих водопоглощение поверхностью материалов, но главным их недостатком является высокая себестоимость производства. Кроме того, с течением времени вода вымывает гидрофобные составы и, поэтому с определённым интервалом их нужно восстанавливать. Если учесть дороговую стоимость этих материалов, то экономическая часть данного вопроса играет немаловажную роль.

Поэтому на сегодняшний день существует необходимость в гидрофобных композиционных материалах, производство которых было бы выгодно, а применение эффективно. В этой связи интересны работы, связанные с синтезированием гидрофобных углеродных поверхностей в пламенах [14-20]. В них также сделан вывод о том, что в основе гидрофобных покрытий лежит регулярная структура из частиц субмикронного и нанометрового размера, выступов или острий, располагающихся подобно лесу на поверхности. Пространство между этими элементами занимает воздух или любой другой газ из атмосферы. Подобные поверхности получают химическим или ионным травлением. Известен способ выращивания в вакууме «ковровых» гидрофобных покрытий из углеродных волокон с применением катализаторов (как правило, никель). При таком процессе в глубоком вакууме, на подложке, из паров катализатора сначала выращивают зародыши-островки размером порядка 10-100 нанометров. Далее, в атмосфере углеродосодержащего газа (метан, ацетилен) происходит рост углеродных волокон на частицах катализатора. Структура волокон может варьироваться в зависимости от параметров процесса (давление газа, температура подложки и др.). Таким образом, вода на таком покрытии, имея контакт лишь с кончиками выступов или волокон, фрагментируется в капли силами поверхностного натяжения т.е., гидрофобность поверхности напрямую связана с ее наноразмерной шероховатостью. Методика быстрого осаждения углеродного слоя предложена I.K. Puri [14]. Этот метод синтеза позволяет получать крупные агрегаты, состоящие из отдельных частиц (нанобисеры) с размерами от 20 до 50 нм [15], но возможен синтез и более крупных частиц. В данной работе исследовалось горение ацетиленового пламени, а в качестве катализатора был использован никель [16]. Подложкой для создания углеродного слоя служила пластинка кремния. Она подвергалась воздействию пламени на расстоянии 10 мм при различных экспозициях времени. Установлено, что независимо от способа обработки поверхности, обращенной к пламени, синтезированные на них углеродные наноструктуры идентичны. Размер и состав областей образования углеродных наночастиц, названных авторами нанобисерами, зависит от времени экспозиции [14].

Показано, что радиус области наночастиц с особыми гидрофобными свойствами уменьшается с увеличением времени экспозиции. Так, для времени воздействия пламени 5 минут первая зона имеет границу 23 мм, а для 7,5 минут — 20 мм. Ближе к центру диска легче формируются большие углеродные цепочечные структуры — нанобисеры. Архитектура поверхности оказывает глубокое воздействие на смачиваемость [16]. Pozzato и другие [21] выяснили, что, когда капли воды образуют очень большие углы смачивания (более 150°), гидрофобность частиц позволяет капле легко скатываться с поверхности. Электронно-микроскопические исследования поверхности кремниевой подложки, подвергшейся обработке в течение 5 минут, показывают, что углеродные нанобисеры связаны друг с другом. Поскольку процесс осаждения для них не каталитический, было предположено, что рост является результатом пиролиза топлива в газовой фазе. Продукты пиролиза, транспортируются в слое, прилегающем к относительно холодной поверхности кремния, на

которых они конденсируются и образуют нанобисеры. Пиролизом паров камфоры при 1000⁰С в атмосфере аргона были синтезированы губчатые наноструктуры углерода [21]. В качестве катализатора использовали ферроцен. При этом были получены твердые и полые углеродные наночастицы двух размеров ≈ 250 нм и 500-800 нм. Они состояли из аморфных слоев, которые были покрыты графитовыми оболочками. Спектральный анализ энергетических потерь электронов (EEL) показал, что внутренняя часть частиц (бусин) была аморфной. Рентгеновский анализ различных спектров показывает, что периферийная часть нанобисеров содержит по объему 98,1% углерода.

В работе [21] для получения супергидрофобного слоя, состоящего из однородных нанобисеров углерода, осаждаемых на кремниевой подложке, использовалось этилен-воздушное диффузионное пламя. Полученные углеродные частицы нанобисера морфологически подобны наножемчугу углерода, синтезированному Левеском и его сотрудниками [15] с помощью диссоциации ацетилена при 700⁰С на никелевых каталитических нанокластерах.

Особого внимания заслуживают работы [22-27], в которых приведены результаты исследования процесса образования сажи, обладающей супергидрофобными свойствами и образующейся при горении углеводородов. Главным недостатком сажи является то, что ее взаимодействие с водой инициирует подвижность наноструктурных составляющих углерода и появляющиеся новые структурные образования приводят к потере гидрофобных свойств. Но если сажу, получать при определенных условиях сжигания топлив, то она сможет сохранять гидрофобные свойства после взаимодействия с водой, и такую сажу, в дальнейшем, можно использовать для придания различным материалам водостойкости и непромокаемости. Так, установлено, что формирование гидрофобной сажевой частицы можно стабилизировать на определенном уровне процесса ее образования. При горении пропан – кислородного пламени образующуюся сажу осаждали на кремниевую пластину. Полученные данные показывают, что сажа, осевшая на поверхности подложки в определенных зонах, обладает супергидрофобными свойствами.

Далее ее смачивали в 70% растворе спирта с водой, наносили на ровную поверхность и после высушивания исследовали ее гидрофобные свойства. Исследования показали, что после проведенных операций сажа полностью сохраняет свои супергидрофобные свойства. Данный факт может служить доказательством того, что супергидрофобные свойства сажи обусловлены ее структурой. По результатам электронно-микроскопических исследований выявлено, что в предложенном способе синтеза сажи образуются сферические сажевые частицы с разбросом по размерам 30-50 нм, они образуют сложные структуры в виде жемчуга с различной степенью разветвленности. В работах [26-27] были сделаны попытки использовать полученную сажу для создания гидрофобных композиционных материалов.

Литература

1. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Успехи химии, 77(7), 2008, с.619-638.
2. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. Пленки алканов на воде. Изв.АН.Серия хим., 2008, 256-266.
3. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко, А.М.Музафаров, А.М.Мышковский, А.С.Пашинин, А.Ю.Цивадзе, Д.И.Ярова. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин». Российские нанотехнологии, 2008, Т. 3, N. 9–10, с. 581–586.
4. Л.Б.Бойнович. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов. Вестник Российской АН, т.8, №1, 2013, с.10-22.
5. K.K.S.Lau, J.Bico, K.K.B. Teo, M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, G.H.McKinley, K.K.Gleason. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. Nano Lett., 3, 1701-1705, 2003.

6. I.Woodward, W.C.E.Schofield, V.Roucoules, J.P.S.Badyal. Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films. *Langmuir*, 19, 3432-3438, 2003
7. A.Nakajima, K.Hashimoto, T.Watanabe, K.Takai, G.Yamauchi, A.Fujishima. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir*, 16, 7044, 2000
8. A.Nakajima, A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe. Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminium Acetylacetonate. *Adv.Mater.*, 16, 1365, 1999
9. D.Oner, N.J.McCarthy. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir*, 16, 7777, 2000
10. B.He, N.A.Patankar, J.Lee, Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 19, 4999, 2003
11. L.Barbieri, E. Wagner, P.Hoffman. Water Wetting Transition Parameters of Perfluorinated Substrates with Periodically Distributed Flat-Top Microscale Obstacles. *Langmuir*, 23, 1723, 2007
12. E.Martines, K.Seunarine, H.Morgan, N.Gadegaard, C.D.Wilkinson, M.Riehle. Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns. *Nano Lett.*, 5, 2097, 2005
13. M.Ferrari, F.Ravera, L.Liggieri. Surfactants adsorption at hydrophobic and superhydrophobic solid surfaces. *Appl.Phys.Lett.*, 88, 203125, 2006
14. Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. // *Thin Solid Films*, - 2004. № 464–465, P. 308 - 314.
15. Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // *Nanotechnology*, 2004. №15(3), - P. 264 - 268.
16. Naha S., Sen S., Puri IK. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // *Carbon*. - 2007. - Vol.45 - P. 1696 - 1716.
17. Robertson J. Diamond – like amorphous carbon // *Mater Sci Eng R*, - 2002. V. 379(4-6), - P. 129 -281.
18. Sayangdev Naha, Swarnendu Sen, Ishwar K. Puri. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces. // *Carbon*, - 2007. – V. 45 – P. 1699 – 1716.
19. Zhou Y, Wang B, Song X, Li E, Li G, Zhao S, Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super hydrophicity // *Applied Surfaces Science*. – 2006. № 253 (5), - P. 2690-2694.
20. Mazumdera Sonal, Ghoshb Suvojit and Puri Ishwar K. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces, Virginia 24061, USA. – P. 14
21. Мансуров З. А. Сажеобразование в процессах горения: обзор // *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 41, № 6. С. 137–156.
22. Нажипкызы М, Мансуров З.А., Пури И.К., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Цыганов И.А. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // *Нефть и газ*. - 2010. - №5. – С. 27 - 33.
23. Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Auyelkhankyzy M., Puri I.K. Synthesis Of Superhydrophobic Carbon Surface During Combustion Propane // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2012. – Vol. 14, № 1. – P. 19-23.
24. Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects // *World (Intern) Conf. on Carbon*. - Krakow, Poland, 2012. – P. 68.
25. Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Arapova A.K., Baidaulova D.K., Solovyova M.G., Prikhodko N.G. Creation based on superhydrophobic soot waterproofing materials obtained in flames // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 535-537. – P. 1437-1440.
26. Нажипкызы М, Соловьева М.Г., Баккара А.Е., Смагулова Г.Т., Турешева Г.О., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Алиев Е.Т., Мансуров З.А. Получение гидрофобного песка на основе сажи // VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнология». – Алматы, 2012. – С. 98-10.

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

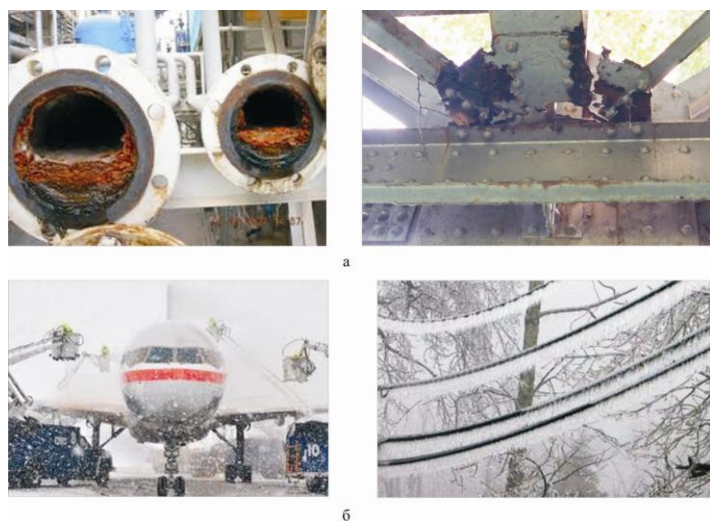


Рис.1 - Области использования супергидрофобных материалов:

а) коррозия трубопроводов и конструкций

б) обледенение самолетов и линий электропередач

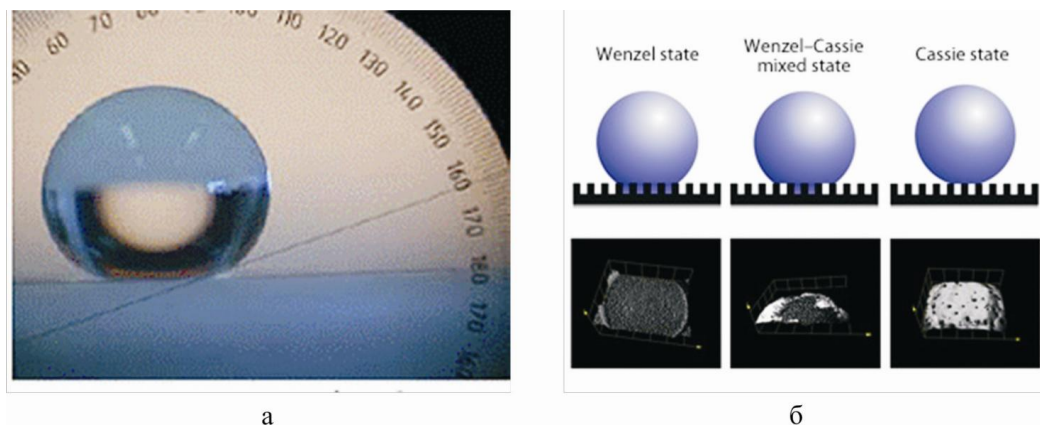


Рис. 2- Режимы смачивания: а) схема капли на подложке, б) режимы Венцеля, Венцеля- Касси, Касси

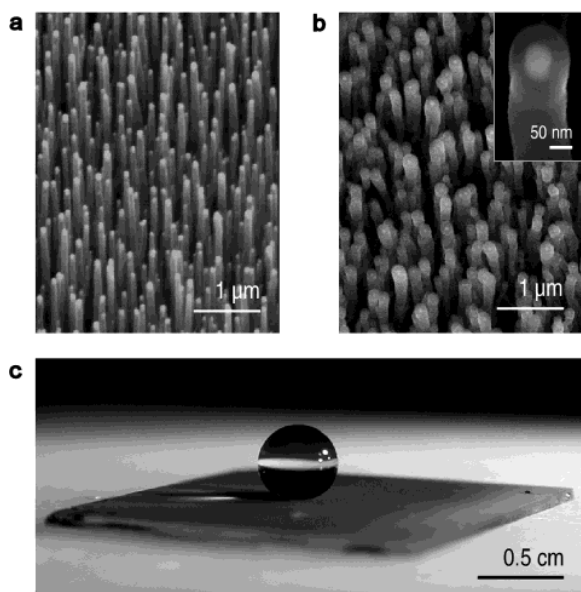


Рис. 3. Изображение поверхности покрытой нанотрубками в сканирующем электронном микроскопе: а) негидрофобизованная поверхность; б) поверхность после гидрофобизации путем химического осаждения политетрафторэтилена из паров при термическом разложении гексафторпропиленоксида; в) схема капли на гидрофобизованной поверхности

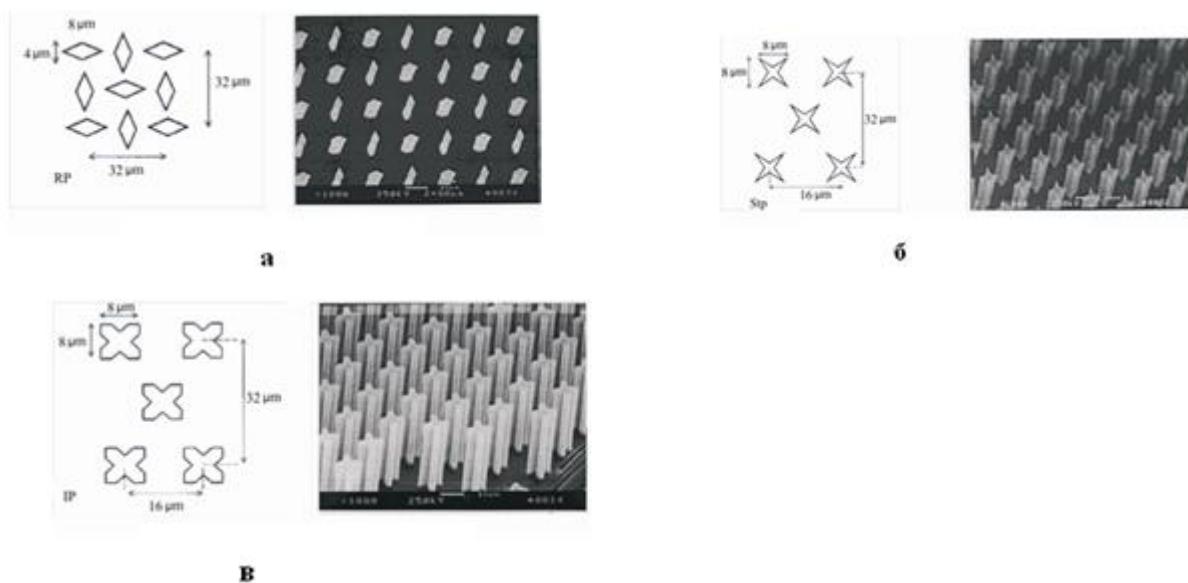


Рис. 4 . SEM снимки поверхностей полученных методом текстурирования поверхности с использованием шаблонов: а) ромбовидные столбики с чередующейся ориентацией; б) звездообразные столбики; в) крестообразные столбики