



# КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 86, номер 5, 2024

---

---

Модифицирование как способ регулирования энергетических характеристик и функционализации поверхностей твердых тел

*Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова* 519

Формирование гибридных мембран для обессоливания водных растворов методом мембранной дистилляции

*И.И. Виноградов, Н.А. Дрожжин, Л.И. Кравец, А. Россоу, Т.Н. Вершинина, А.Н. Нечаев* 533

Управление смачивающей способностью материала путем локального колебательного воздействия на межфазный слой

*Е.Н. Голубина, Н.Ф. Кизим* 549

Электростатическое взаимодействие диэлектрических частиц в растворе электролита

*С.И. Гращенков* 561

Создание гидрофильных кремнийорганических покрытий и исследование их стойкости к факторам, сопровождающим коронный разряд

*К.А. Емельяненко, О.А. Рябкова, Н. Денман* 571

Стабильность ионогелей при контакте с водой: влияние гидрофобности полимерной матрицы и растворимости ионной жидкости

*С.Ю. Котцов, А.О. Бадулина, Э.А. Труфанова, Г.С. Таран, А.Е. Баранчиков, А.В. Нелюбин, А.Н. Малкова, М.Е. Никифорова, С.А. Лермонтов, В.К. Иванов* 579

Атмосферостойкие органосиликатные покрытия с улучшенными показателями водостойкости

*Л.Н. Красильникова, Я.А. Хамидулин, В.И. Воицков, Е.Д. Васильева, А.К. Кычкин, Ван Чи Нгуен, А.М. Николаев, Ю.Е. Горшкова, О.А. Шилова* 595

Исследование возможности создания анизотропных высокогидрофобных полимерных поверхностей с использованием ионно-трековой технологии

*М.А. Кувайцева, П.Ю. Апель* 608

Модификация супергидрофильных поверхностей с антибактериальными свойствами для повышения их стойкости к загрязнению волокнами при санитарной обработке

*Ф.Ш. Омран, В.В. Каминский* 625

Фотоиндуцированная супергидрофильность диоксида титана: влияние гетеровалентного допирования металлами

*А.В. Рудакова, К.М. Буланин*

640

Управление технологическими параметрами детонационного напыления для получения покрытий на основе диоксида титана с заданными смачивающими свойствами

*В.В. Сирота, С.Е. Савотченко, В.В. Строкова, Д.С. Подгорный, С.В. Зайцев,  
А.С. Чуриков, М.Г. Ковалева*

655

Динамические поверхностные свойства сополимеров стирола и гидрофобизированного 4-винилбензилхлорида на границе воздух-вода

*А.Д. Хребина, П.С. Власов, И.М. Зорин, А.А. Лезов, А.Р. Рафикова,  
П.С. Челушкин, Б.А. Носков*

667

---

---

УДК 544-77: 544-72

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

©2024 г. Ю. Г. Богданова\*, В. Д. Должикова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: yulibogd@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Проведено модифицирование поверхностей твердых тел (золота, серебра, полимеров) адсорбционными слоями различных модификаторов. Методами измерения краевых углов и пьезокварцевого микровзвешивания определены оптимальные условия модифицирования. Рассчитана степень заполнения поверхностей адсорбционным слоем, и проведено сопоставление расчетных данных с результатами прямого измерения адсорбции. Определена поверхностная энергия модифицирующих слоев и показаны возможности применения модифицированных твердых тел в качестве функциональных материалов.

*Ключевые слова:* смачивание, адсорбционные слои, модифицирование, поверхностная энергия, пьезокварцевое микровзвешивание

DOI: 10.31857/S0023291224050019 EDN: ABDDNB

### ВВЕДЕНИЕ

Регулирование поверхностных свойств твердых тел является актуальной проблемой современного материаловедения при решении многих практических задач [1, 2]. Одним из методов такого регулирования является модифицирование твердых поверхностей адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ (ПАВ), белков, полиэлектролитов. При модифицировании адсорбционные слои изменяют поверхностные свойства подложки, а выбор условий эксперимента (концентрация раствора, время модифицирования, температура) дает возможность получить необходимую степень гидрофобизации или гидрофилизации поверхности, а также степень ее заполнения адсорбционным слоем, содержащим определенные функциональные группы.

Модифицирование высокоэнергетических поверхностей происходит за счет электростатического или химического связывания молекул ПАВ, которые прочно закрепляются на поверхности. Монослойное заполнение поверхности адсорбционным слоем приводит к гидрофобизации исходно гидрофильной подложки. При увеличении

концентрации ПАВ формируется бислоем, внешняя часть которого непрочно связана с монослоем и легко удаляется с поверхности при промывании образца [3, 4].

Перспективными модификаторами высокоэнергетических поверхностей являются самоорганизующиеся монослои (СОМ) кремний-, азот-, селен- и серосодержащих органических веществ, молекулы которых в результате ковалентного связывания с поверхностью образуют упорядоченные структуры [5, 6]. Использование СОМ дает возможность получать материалы с определенными характеристиками (транспорт заряда, биологическая, фотохимическая, каталитическая активность).

Варьирование концевых функциональных групп молекул модификатора дает возможность тонко регулировать свойства твердой поверхности. Так, поверхностную энергию золота  $\sigma_{sv} = 1650$  мДж/м<sup>2</sup> в результате модифицирования СОМ тиолов и дисульфидов можно снизить до величин  $\sigma_{sv} = (18-40)$  мДж/м<sup>2</sup>, характерных для низкоэнергетических поверхностей (тефлон, полиимиды, парафин, поликарбонаты) [7]. Использование смешанных монослоев тиолов с концевыми

СН<sub>3</sub>- и СООН-группами позволяет тонко регулировать поверхностную энергию модифицирующего покрытия и демонстрирует изменение поверхностной энергии в интервале (20–80) мДж/м<sup>2</sup> [8].

Модифицирование гидрофобных низкоэнергетических поверхностей адсорбционными слоями ПАВ приводит к их гидрофилизации, однако в этом случае модифицирующие слои закрепляются непрочно и полностью удаляются с поверхности при промывании в воде [9].

Универсальными модификаторами поверхностей твердых тел различной природы являются белки [10]. Специфика модифицирующего действия белков обусловлена дифильной природой их макромолекул. Известно, что адсорбционные слои белков гидрофобизируют гидрофильные подложки, обеспечивая увеличение краевых углов воды на их поверхности до 60°. Модифицирование гидрофобных подложек приводит к гидрофилизации их поверхности и снижению краевых углов воды на них до 70° [10]. Адсорбция белков может быть и полислойной, однако прочно связывается с поверхностью только первый монослой макромолекул. Также известно, что при отсутствии десорбции с поверхности макромолекул белков в целом возможна обратимость адсорбции их отдельных сегментов [10, 11].

Синтетические полиэлектролиты (ПЭ) в качестве модификаторов твердых поверхностей изучены, в основном, при взаимодействии с гидрофильными (высокоэнергетическими) поверхностями. Процессы, происходящие на гидрофобных (низкоэнергетических) поверхностях, исследованы в меньшей степени. Известны данные по модифицированию тефлона растворами полиакриловой и полиметакриловой кислот [12]. Установлена необратимая адсорбция модификаторов и незначительная гидрофилизация поверхности полимера: краевые углы воды изменяются от  $\theta = 110^\circ$  на исходной поверхности тефлона до  $\theta \approx 90^\circ$  на модифицированной поверхности. Показано, что при адсорбции катионного полиэлектролита (хлорида полидиметилдиаллиламмония) на поверхности гидрофобизированного стекла образуются недеформируемые, структурированные плотные слои, при этом отмечена частичная десорбция макромолекул ПЭ [13].

Модифицирующее действие полиэлектролитов по отношению к поверхностям полимерных материалов представляет интерес в связи с широким

использованием полимеров для решения практических задач в области биомедицины и мембранного материаловедения. Важным аспектом использования синтетических ПЭ в качестве модификаторов является то, что их адсорбция имеет необратимый характер, но при этом, в отличие от белковых молекул, в адсорбционных слоях не происходит денатурация ПЭ.

Чрезвычайная чувствительность краевых углов к состоянию и структуре поверхностного слоя позволяет использовать метод измерения краевых углов для определения ряда поверхностных характеристик твердого тела [2, 7]. Метод давно применяется в физико-химических исследованиях свойств поверхностей и дает возможность на основании экспериментальных значений краевых углов рассчитать коэффициент шероховатости и степень неоднородности поверхности, определить преимущественную ориентацию молекул в адсорбционных слоях, оценить степень заполнения поверхности модификатором, а также определить поверхностную энергию твердого тела с учетом вклада дисперсионных и недисперсионных составляющих [14]. Метод является экспрессным, доступным и в сочетании с другими методами физико-химических исследований дает возможность получить исчерпывающую информацию о поверхностных свойствах твердого тела.

Цель работы – продемонстрировать подходы к получению материалов определенного функционального назначения путем модифицирования поверхностей твердых тел для решения конкретных практических задач, а также показать возможности использования метода смачивания для контролируемого модифицирования.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе модифицировали поверхности золота, серебра и полимеров (полистирол, нафион-117). Выбор металлов в качестве объектов исследования обусловлен тем, что они являются перспективными материалами для компактных катализаторов и носителей лекарственных веществ (ЛВ), а также удобством исследования самоорганизации на их поверхности монослоев серосодержащих соединений методом пьезокварцевого микровзвешивания (ПМ), поскольку чувствительным элементом датчиков микровесов – кварцевых резонаторов – является золотой или серебряный электрод. Были использованы кварцевые резонаторы АТ-среза с золотыми электродами (толщина 200 нм, диаметр

~ 13 мм) и пластинки кремния (5×5×0,5 мм) с вакуумно-напыленным слоем золота (толщина  $50 \pm 10$  нм) фирмы “НТ-МДТ”. Также в работе использовали резонаторы с серебряными электродами (толщина 200 нм, диаметр ~ 6 мм).

Выбор полимеров в качестве объектов исследования обусловлен тем, что полистирол широко используется для изготовления вспомогательных приспособлений биомедицинского назначения, а изучение закономерностей модифицирования плотных мембран на основе нафiona актуально для регулирования их транспортных и разделительных свойств. Кроме того, пленки этих полимеров могут быть нанесены на датчики микровесов, что дает возможность исследовать закономерности их модифицирования методами ПМ и смачивания на одних и тех же образцах.

Полистирол (ПС) был синтезирован в Институте проблем химической физики РАН, средневесовая молярная масса  $M_w = 4.3 \cdot 10^4$ , отношение средневесовой и среднечисловой молярной масс  $M_w/M_n = 2.1$ , остаточное количество мономера 0.2–0.3%. Пленки ПС наносили на твердый носитель из 0.5% раствора полимера в толуоле с последующим высушиванием в течение 24 ч на воздухе при комнатной температуре. Пленки аттестовали по краевым углам натекания ( $\theta_a = 86^\circ$ ) и оттекания ( $\theta_r = 84^\circ$ ) воды. Небольшой гистерезис краевых углов  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 2^\circ$  свидетельствует о достаточной однородности поверхности пленки.

Пленки нафiona (НФ) (Sigma Aldrich, эквивалентный вес  $EW = 1100$  г/моль, плотность  $d = 1.5$  г/см<sup>3</sup>) наносили из 5% раствора полимера в водных растворах алифатических спиртов, плотность раствора  $d = 0.874$  г/см<sup>3</sup> с последующим высушиванием в течение 24 ч на воздухе при комнатной температуре. Пленки характеризуются небольшим гистерезисом краевых углов  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 83^\circ - 80^\circ = 3^\circ$ . Толщину пленок полимеров определяли методом ПМ [15, 16]. Она составила 200 нм и 1.5 мкм для ПС и НФ соответственно.

Пленки полистирола и нафiona модифицировали водными растворами катионного полиэлектролита – хлорида полидиметилдиаллиламмония (ПДАДМАХ), (“Wako Chemicals”),  $M = 100000$ ,  $EW = 161.7$ ,  $d = 1.22$  г/см<sup>3</sup>.

Растворы готовили разбавлением исходного 20% водного раствора, область исследованных концентраций  $C = 0.1$ –1.0%, pH = 6.5. В этой области

концентраций макромолекулы полиэлектролита находятся в состоянии клубка [10], размер которого, по данным светорассеяния,  $R = 20$  нм (Zetatrac, Microtrac Inc., США). Мембраны НФ хорошо удерживают воду [17], поэтому перед модифицированием поверхности полимера методом ПМ определяли водопоглощение пленки в зависимости от времени ее контакта с водой ( $W\%$ ), которое представляет собой отношение массы воды в набухшей мембране ( $m_{wet}$ ) к массе сухой пленки ( $m_{dry}$ ):

$$W = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

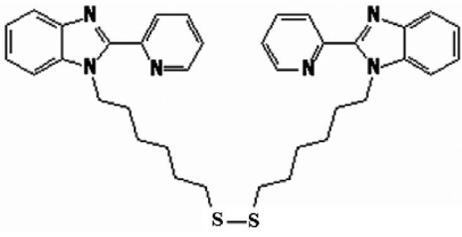
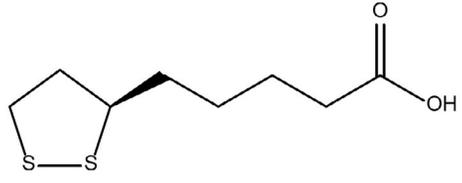
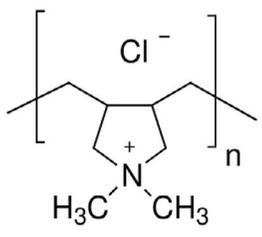
Пленки НФ выдерживали различное время (от 2 до 48 ч) в воде, высушивали, затем рассчитывали сорбцию воды и на основании полученных результатов для дальнейшей работы отбирали образцы, полностью насыщенные водой. Отобранные таким образом пленки выдерживали различное время в растворе ПДАДМАХ ( $C = 3.5 \cdot 10^{-5}$  М), промывали в воде, высушивали и определяли содержание поликатиона в пленке методом ПМ. На каждом этапе исследования изменение свойств поверхности НФ контролировали измерениями краевых углов.

На поверхности золота изучали самоорганизацию монослоев (СОМ) дисульфида на основе 2-пиридилбензимидазола ( $L_1$ ), а на поверхности серебра – липоевой кислоты ( $L_2$ ) (1,2-итиоланд-3-пентановая кислота), представляющей собой циклический дисульфид (табл. 1). Оба дисульфида не растворимы в воде, поэтому использовали их растворы в метаноле с концентрацией  $C = 10^{-3}$  М.

Пластинки с напыленным золотом и серебряные резонаторы выдерживали в течение различных промежутков времени в растворах соответствующих лигандов, высушивали на воздухе и измеряли на поверхности краевые углы натекания  $\theta_a$  и оттекания  $\theta_r$  воды на модифицированной поверхности. Для проведения комплексообразования монослоя  $L_1$  использовали раствор соли  $CoCl_2$  в этаноле с концентрацией  $C = 10^{-3}$  М.

Краевые углы измеряли в закрытой камере с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической приставкой. Точность измерения краевых углов  $\pm 1^\circ$ . Для каждой исследованной поверхности было проведено измерение углов не менее, чем 5 капель (пузырьков), нанесенных в различные места подложки; для характеристики поверхностей в статье представлены средние значения краевых углов тестовых жидкостей. При

Таблица 1. Характеристики модификаторов

Модификатор	Структурная формула	Мол. вес	Растворитель
L <sub>1</sub>		620	Метанол
L <sub>2</sub>		206	Метанол
ПДАДМАХ		100000	Вода

использовании подложек малого размера средние значения рассчитывали по результатам измерений краевых углов на поверхности 5 образцов.

Для краевых углов воды рассчитывали величину порядкового гистерезиса  $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$ , которая характеризует степень однородности поверхности [1]. Это позволило не только охарактеризовать исходные объекты, но и проследить кинетику формирования адсорбционных слоев. Разброс значений краевых тестовых жидкостей для большинства исследованных поверхностей сопоставим с точностью их определения и составляет  $\pm 1^\circ$ , для поверхностей, характеризующихся величиной  $\Delta\theta \geq 3^\circ$  коридор значений краевых углов несколько выше ( $\pm 2^\circ, \pm 3^\circ$  в зависимости от величины гистерезиса).

Степень заполнения поверхности модифицирующим слоем рассчитывали на основании теории смачивания гетерогенных поверхностей по уравнению Касси:

$$\cos \theta = X \cos \theta_1 + (1 - X) \cos \theta_2, \quad (2)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – краевые углы воды на однородных поверхностях типа 1 и 2;  $X$  и  $(1 - X)$  – доли площади,

занимаемой этими участками, соответственно [2, 7, 8].

Расчет поверхностной энергии модифицированных поверхностей ( $\sigma_{SV}$ ) с учетом вклада дисперсионной ( $\sigma_{SV}^d$ ) и полярной ( $\sigma_{SV}^p$ ) составляющих проводили по уравнениям молекулярной теории смачивания (двухжидкостной метод, приближение Оуэнса-Вендта-Кабли) [14]:

$$\sigma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sigma_{LV}^d \sigma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\sigma_{LV}^p \sigma_{SV}^p)^{1/2}, \quad (3)$$

где индексы “*d*” и “*p*” означают вклад дисперсионных и недисперсионных (полярных) взаимодействий, соответственно, в величину поверхностного натяжения жидкости  $\sigma_{LV}$  и поверхностную энергию твердого тела  $\sigma_{SV}$ . По Фоуксу,  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p$  [18]. В качестве тестовых жидкостей с известными значениями поверхностного натяжения использовали воду ( $H_2O$ ), этиленгликоль (ЭГ), йодистый метилен ( $CH_2I_2$ ), гексадекан (ГД) [19]. Точность определения величины  $\sigma_{SV}$  составляет  $0.7 \text{ мДж/м}^2$ .

Адсорбцию ( $\Gamma$ ) модификаторов на твердой поверхности определяли методом ПМ [15].

Количество адсорбированного вещества рассчитывали по уравнению:

$$G = \Delta m = -\Delta f / C_f = -1.76 \cdot \Delta f \cdot 10^{-8} \text{ [г/см}^2\text{]}, \quad (4)$$

где  $\Delta f$  – изменение частоты (Гц),  $\Delta m$  – изменение массы на единицу площади (г/см<sup>2</sup>) чувствительной части резонатора (поверхности электрода),  $C_f = 56.75 \cdot 10^6$  Гц·см<sup>2</sup>/г – коэффициент массовой чувствительности резонаторов с собственной частотой колебаний  $f_0 = 5$  МГц, использованных в данной работе [16]. Точность измерения  $f$  составляет 1 Гц.

При самоорганизации монослоя  $L_1$  на поверхности золота и его комплексообразовании с ионами  $Co(II)$  измерения адсорбции проводили в растворе (*in-situ*) в специальной тefлоновой ячейке на приборе QCM100 (Stanford Research Systems, США). Резонатор с золотым электродом выдерживали в растворителе в течение определенного времени. Затем растворитель удаляли, вводили в измерительную ячейку раствор лиганда и фиксировали изменение (сдвиг) частоты  $\Delta f$  колебаний сенсора во времени. После установления  $\Delta f = \text{const}$ , что соответствует завершению формирования монослоя, с модифицированной поверхности золота удаляли растворитель, измеряли краевые углы тестовых жидкостей и по уравнению (1) рассчитывали  $\sigma_{SV}$  монослоя. Затем резонатор, модифицированный лигандом, помещали в  $10^{-3}$  М раствор  $CoCl_2$  в этаноле и определяли сдвиг частоты при комплексообразовании. После завершения процесса комплексообразования рассчитывали количество ионов металла, которое связалось с монослоем

лиганда. Во всех остальных случаях датчики микровесов с серебряными электродами (с полимерной пленкой или без нее) выдерживали различное время в соответствующих растворах, промывали, высушивали и проводили измерения величины  $f$  в закрытой термостатированной камере. Частоту колебаний измеряли с помощью частотомера ЧЗ\_54 (Россия) с точностью  $\pm 1$  Гц. Точность определения адсорбции  $10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>. Все измерения проводили при 20°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Получение компактных катализаторов

Результаты по смачиванию пластинок золота, модифицированных СОМ лиганда  $L_1$ , демонстрируют увеличение гистерезиса краевых углов воды при времени контакта раствора модификатора с поверхностью  $t < 1$  мин. Дальнейшее уменьшение гистерезиса краевых углов  $\Delta\theta$  с увеличением времени модифицирования (табл. 2) свидетельствует о том, что монослой становится более однородным [1], при этом величины  $\sigma_{SV}^p$  возрастают, а  $\sigma_{SV}^d$  уменьшаются.

Рост величин полярных и уменьшение дисперсионных компонент поверхностной энергии указывает на увеличение количества полярных групп в монослое при его формировании на поверхности золота. Расчет по уравнению (2) показывает, что полное заполнение поверхности золота монослоем происходит через два часа после контакта подложки с раствором  $L_1$ . Поверхностная энергия монослоя составляет  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p = (9 + 36) =$

**Таблица 2.** Характеристики СОМ  $L_1$  на поверхности золота в зависимости от времени модифицирования  $t$

Время $t$ , мин	Краевые углы воды $\theta$ , град.			$\theta_{ЭГ}$ , град.	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>			X, %
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$		$\sigma_{SV}^d$	$\sigma_{SV}^p$	$\sigma_{SV}$	
0	80	76	4	—	—	—	—	
0.5	76	45	31	55	16.6	13.3	29.9	17
1	74	52	22	54	15.3	16.2	31.5	26
5	73	54	19	52	16.3	15.5	31.8	30
10	69	61	8	53	11.1	22.4	33.5	46
15	66	57	9	48	12.6	23.4	36.0	58
30	65	57	8	48	11.6	25.1	36.7	62
60	63	60	3	45	12.2	26.1	38.3	70
90	58	55	3	43	9.4	33.4	42.8	90
120	55	53	2	40	9.1	36.4	45.5	100
1440	55	54	1	40	9.1	36.4	45.5	100

= 45 (мДж/м<sup>2</sup>), что характерно, например, для полиимидов [7]. По данным ПМ (рис. 1), самоорганизация монослоя на золотом резонаторе происходит приблизительно в течение двух часов. Хорошее согласие времени формирования модифицирующих слоев, определенного методами ПМ и смачивания (рис. 1, табл. 2), демонстрирует корректность метода измерения краевых углов для исследования кинетики формирования СОМ.

После промывания модифицированного резонатора в метаноле и высушивания на его поверхности были измерены краевые углы воды и этиленгликоля (их значения составили 55° и 42°, соответственно) и рассчитана поверхностная энергия монослоя. Ее величина  $\sigma_{SV} = \sigma_{SV}^d + \sigma_{SV}^p = (8 + 38) = 46$  мДж/м<sup>2</sup> оказалась близка к значению, полученному для монослоя СОМ на поверхности золотых пластинок (табл. 2).

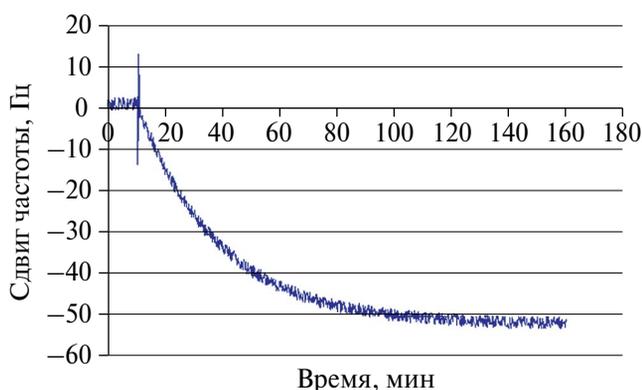


Рис. 1. Кинетика самоорганизации СОМ L<sub>1</sub> на поверхности золота.

Данные ПМ показывают, что процесс комплексообразования L<sub>1</sub> с ионами Со (II) завершается приблизительно в течение 1 часа (рис. 2), а соотношение L<sub>1</sub> : Ме в монослое составляет 1 : 1. Известно, что самоорганизация дисульфидов на поверхности золота сопровождается разрывом S-S-связи, поэтому с поверхностью подложки связываются два одинаковых фрагмента молекулы лиганда [5]. Таким образом, монослой имеет структуру типа “сэндвич”: две молекулы тиолята связаны с одним ионом Со (II).

Комплексообразование концевых групп алкантиолов и дисульфидов с ионами переходных металлов дает возможность получать металлокомплексные поверхности для использования их в катализе. Одной из привлекательных особенностей

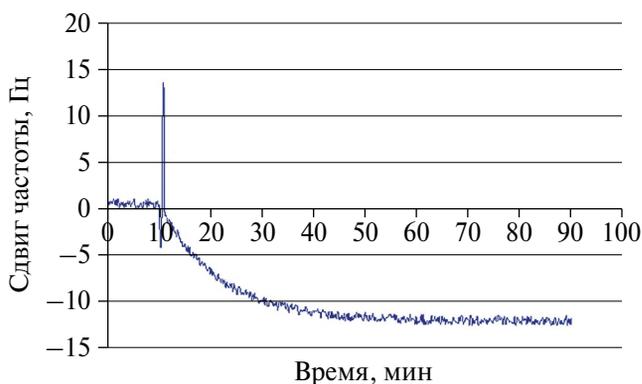


Рис. 2. Кинетика комплексообразования СОМ L<sub>1</sub> с ионами Со (II).

закрепленных катализаторов является легкость их отделения от реагентов и продуктов реакции, а также возможность их многократного использования [20, 21].

#### *Разработка эффективных носителей для доставки лекарственных веществ*

Адсорбция тиолов и дисульфидов на поверхности наночастиц благородных металлов является одним из способов направленной доставки и повышения биодоступности серосодержащих не растворимых в воде ЛВ [22–25]. Величина адсорбции определяет эффективность иммобилизации ЛВ на поверхности носителя. Поэтому изучение закономерностей формирования адсорбционных слоев таких ЛВ на поверхности благородных металлов является важной научной задачей. В данном разделе представлены результаты исследования адсорбции липоевой кислоты на поверхности серебра. Липоевая кислота (L<sub>2</sub>, табл. 1) — ЛВ, которое относится к группе метаболических средств, обладает антиоксидантным и антидепрессивным действием, однако характеризуется достаточно низкой биодоступностью (~ 30% при пероральном применении) [23]. Наличие в молекулах липоевой кислоты дисульфидных фрагментов обеспечивает возможность использования серебра в качестве твердого носителя данного ЛВ.

Зависимость адсорбции L<sub>2</sub> на поверхности серебра от времени контакта с раствором представлена на рис. 3. При  $t < 10$  мин заметной самоорганизации дисульфида на поверхности серебра не обнаружено (табл. 3): изменения частоты колебаний датчика микровесов не происходит. Таким образом, на начальном этапе адсорбции существует инкубационный период, в течение которого величина

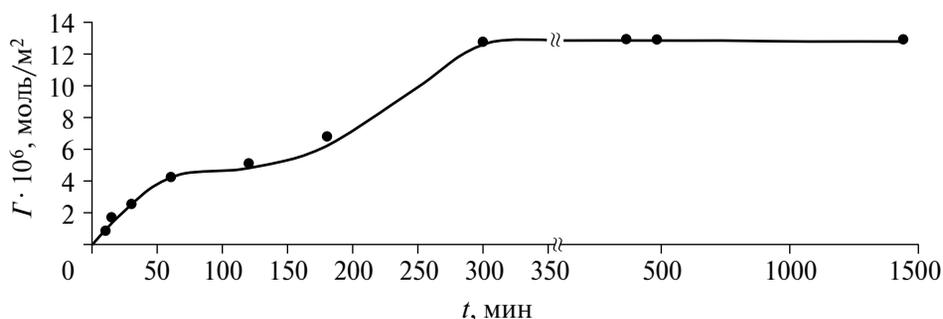
**Таблица 3.** Адсорбция  $L_2$  на поверхности серебра

$t$ , время	5 мин.	10 мин.	15 мин.	30 мин.	1 ч	2 ч	3 ч	5 ч	6 ч	8 ч	24 ч
$-\Delta f$ , Гц	-	1	2	3	5	6	8	15	15	15	15
$\Gamma \cdot 10^8$ , г/см <sup>2</sup>	-	1.8	3.5	5.3	8.8	10.6	14.1	26.4	26.4	26.4	26.4
$\Gamma \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	-	0.9	1.7	2.6	4.3	5.1	6.8	12.8	12.8	12.8	12.8

адсорбции  $L_2$  меньше предела чувствительности ПМ в условиях эксперимента.

При  $t \geq 10$  мин адсорбция  $L_2$  увеличивается, причем при  $t = 10-120$  мин. кинетическая кривая имеет вид, характерный для адсорбции Ленгмюра [1]. Среднему значению адсорбции при  $t = 1-2$  ч  $\Gamma = 4.7 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> соответствует площадь на молекулу в адсорбционном слое  $S_m = 1/(\Gamma \cdot N_A) = 0.35$  нм<sup>2</sup>, что несколько меньше, чем площадь дисульфидного цикла  $L_2$  при его планарном расположении на поверхности (0.45 нм<sup>2</sup>). При увеличении времени контакта серебра с раствором  $L_2$  ( $t > 2$  ч) снова наблюдается увеличение адсорбции с прохождением точки перегиба зависимости  $\Gamma = f(t)$  при  $t \sim 3$  ч и выходом на плато при  $t = 5$  ч, что свидетельствует о полислойном характере адсорбции (рис. 3, табл. 3). При  $t = 3$  ч величина адсорбции соответствует площади на молекулу в адсорбционном слое  $S_m = 0.25$  нм<sup>2</sup>, что близко к площади (S-S) группы.

Исследование кинетики формирования адсорбционных монослоев липоевой кислоты на поверхности серебра методом ПМ показывает, что оно происходит поэтапно: при  $t \leq 3$  ч происходит ковалентное связывание  $L_2$  с поверхностью за счет разрыва S-S связи в цикле дисульфида и образования связи Ag-S [5], а затем – упорядочивание монослоя (рис. 4). При этом при бислойном заполнении поверхности серебра величина адсорбции в 2 раза превышает значение адсорбции  $L_2$ , соответствующее монослойному заполнению подложки (табл. 3). Этот результат согласуется с представлениями о поэтапном формировании СОМ на поверхности благородных металлов, в соответствии с которыми продолжительность первого этапа может составлять от одной минуты до нескольких часов в зависимости от природы контактирующих веществ и условий эксперимента, а продолжительность второго этапа – десятки часов [26].



**Рис. 3.** Кинетика адсорбции  $L_2$  на поверхности серебра.

**Таблица 4.** Краевые углы воды на поверхности серебра, модифицированной СОМ  $L_2$

Время, $t$	Ag	10 мин.	15 мин.	30 мин.	1 ч	2 ч	3 ч
Краевые углы $\theta$ , град.							
$\theta_a$	70	67	58	52	45	32	15
$\theta_r$	68	55	51	47	42	30	14
$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$	2	12	7	5	3	2	1
$X$ , %	0	8	30	42	58	78	97

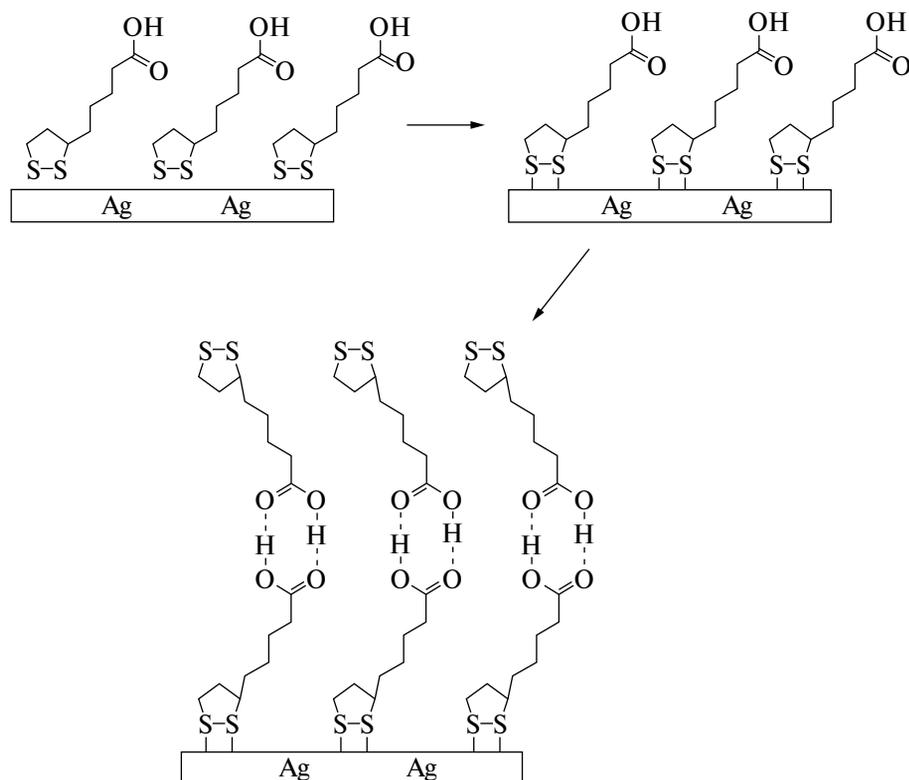


Рис. 4. Схема самоорганизации адсорбционных слоев  $L_2$  на поверхности серебра.

Данные ПМ согласуются с результатом расчета степени заполнения поверхности серебра дисульфидом с использованием значений краевых углов воды на исходной и модифицированной поверхности (табл. 4). При  $t = 3$  ч степень заполнения поверхности  $X = 97\%$ , что указывает на образование плотного моно слоя липоевой кислоты, внешняя часть которого образована полярными карбоксильными группами, которые хорошо смачиваются водой:  $\theta = 15^\circ$  (табл. 5).

Внешняя часть бислоя, формирование которого завершается при  $t = 5$  ч, образована SH-группами, которые смачиваются водой хуже, чем

карбоксильные группы: краевой угол воды составляет  $40^\circ$  (табл. 5). Эти результаты согласуются с данными работы [27], в которой формирование бислоев вследствие возникновения водородных связей установлено при самоорганизации тиолов с концевыми карбоксильными и аминогруппами на поверхности золота.

При времени контакта раствора модификатора с поверхностью серебра  $t < 10$  мин. адсорбция  $L_2$  не фиксируется методом ПМ, но тем не менее, она происходит. На это указывает увеличение гистерезиса смачивания  $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$  модифицированной поверхности (табл. 4). По мере увеличения

Таблица 5. Краевые углы тестовых жидкостей и поверхностная энергия моно- и бислоя  $L_2$  на поверхности серебра

Краевые углы $\theta$ , град.		
	МОНОСЛОЙ	БИСЛОЙ
$\theta$ ( $H_2O$ )	15	40
$\theta$ ( $CH_2I_2$ )	10	20
	Поверхностная энергия $\sigma_{SV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	
$\sigma_{SV}^d$	35.2	35.6
$\sigma_{SV}^p$	35.9	25.9
$\sigma_{SV}$	71.1	61.5

адсорбции (табл. 4) и степени заполнения поверхности серебра адсорбционным слоем (X) гистерезис краевых углов уменьшается до минимального значения при времени модифицирования  $t = 3$  ч (табл. 4) и более. Этот результат свидетельствует об увеличении степени однородности адсорбционных слоев  $L_2$  при самоорганизации на поверхности серебра.

Поверхностная энергия монослоя  $L_2$  больше, чем для бислоя за счет большей величины ее полярной составляющей (табл. 5). Тем не менее, как при моно-, так и при бислойном заполнении поверхности наблюдается значительное снижение удельной свободной поверхностной энергии серебра, которая составляет  $1140 \text{ мДж/м}^2$  [28]. Таким образом, поверхность серебра эффективно адсорбирует липовую кислоту, при этом в зависимости от времени контакта с раствором  $L_2$  реализуется монослойное или бислойное заполнение твердой поверхности.

С поверхностью серебра также необратимо могут связываться азотсодержащие молекулы ЛВ. Так, в работе [24] установлено эффективное связывание с поверхностью серебра другого лекарственного гипотензивного вещества – фелодипина. Этот результат открывает перспективы создания серебряных стентов в качестве носителей этого гипотензивного препарата в сосудистой хирургии. Стабилизированные полигексаметиленбигуанидом наночастицы серебра нашли применение в качестве действующего вещества при создании фунгицидов и бактерицидов в сельскохозяйственных препаратах [29]. Идея модифицирования наночастиц серебра мирамистином легла в основу рецептуры антисептического ветеринарного препарата “Аргумистин” [30].

Интересным примером адресной доставки лекарственных веществ является использование ферромагнитных наночастиц серебра типа ядро/оболочка [31, 32]. При помощи магнитного поля такие наночастицы с закрепленными на их поверхности молекулами лекарственного препарата могут быть направлены в определенные органы и ткани, а после высвобождения лекарства легко выведены из организма под действием внешних воздействий.

#### *Получение биосовместимых материалов*

Полимерные материалы широко используются в биомедицине при изготовлении имплантов (сосуды, органы), а также для других целей

(изготовление мембран, катетеров, контейнеров для хранения крови и т. п.). Материалы биомедицинского назначения должны быть биоинертными и биосовместимыми, то есть стабильно функционировать при длительном контакте с биологической средой без отрицательных последствий для живой системы. Исторически такие материалы отбирают на основе изучения их механических и поверхностных свойств. В качестве характеристики последних широко используются краевые углы натекания воды  $\theta$ . Показано, что в первом приближении материал пригоден для применения в медицинских целях, если  $\theta \approx 60^\circ$  [33]. В связи с этим широкое распространение получили разные способы гидрофилизации исходно гидрофобных поверхностей полимеров. Для рекомендации проведения дальнейших медико-биологических исследований материала этот критерий не является достаточным, т. к. при длительном контакте с биологической средой может происходить перестройка макромолекул приповерхностного слоя полимера и, соответственно, изменение значений краевых углов. Материалы, предназначенные для работы при контакте с кровью, принято рассматривать в аспекте гемосовместимости. Это многофакторное понятие, и с помощью физико-химических экспериментов можно предсказать один из ключевых факторов гемосовместимости – тромборезистентность. Е. Рукенштейном был разработан подход, в соответствии с которым поведение полимера в биологической среде определяет величина межфазной энергии полимер-вода, при этом полимер должен быть предварительно выдержан длительное время в воде из-за возможной лабильности поверхностных групп макромолекул приповерхностного слоя и, соответственно, изменения межфазного натяжения на границе с водой. В качестве критерия гемосовместимости было предложено использовать межфазное натяжение гидратированного полимера на границе с водой  $\sigma_{\text{SW(W)}}$  и эта величина должна быть близка к межфазному натяжению клетка-вода или клетка-плазма крови  $\approx 3 \text{ мДж/м}^2$  [34]. Е. Рукенштейном была разработана методика определения этой величины на основании измерения краевых углов натекания, оттекаания и избирательного смачивания [34, 35]. По предложенной методике определяют величину  $\sigma_{\text{SW(W)}}$  тестируемых на гемосовместимость полимеров, затем в соответствии с полученным значением  $\sigma_{\text{SW(W)}}$  рекомендуют их для дальнейших медико-биологических исследований.

В рамках подхода Е. Рукенштейна была исследована поверхность полистирола в связи с его использованием для изготовления материалов

**Таблица 6.** Краевые углы тестовых жидкостей ( $H_2O$  и  $CH_2I_2$ ) и энергетические характеристики полистирола после контакта с водой и растворами ПДАДМАХ (24 ч)

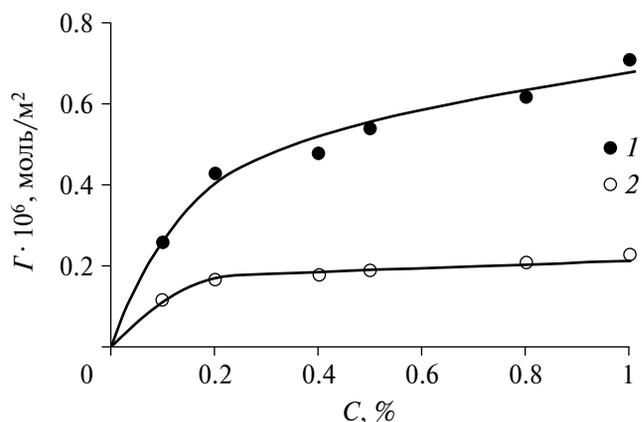
Поверхность	Краевые углы, $\theta$ , град.			Поверхностная энергия, $\sigma_{SV}$ , мДж/м <sup>2</sup>		
	$\theta_a$ , ( $H_2O$ )	$\theta_r$	$\theta_a$ , ( $CH_2I_2$ )	$\sigma_{SV}^d$	$\sigma_{SV}^p$	$\sigma_{SV}$
ПС	86	84	32	42.2	1.4	43.5
ПС + $H_2O$	83	80	30	42.1	2.1	44.2
ПС + ПДАДМАХ	68	65	25	40.1	8.1	48.2
ПС + ПДАДМАХ + $H_2O$	65	56	20	41.2	9.3	50.5

биомедицинского назначения. Величина поверхностной энергии полистирола, рассчитанная с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей ( $H_2O$  и  $CH_2I_2$ ), согласуется с литературными данными [19] и практически не изменяется после выдерживания пленок в воде в течение 24 часов (табл. 6); величина межфазного натяжения полистирол-вода составляет  $\sigma_{SW(w)} = 18.8$  мДж/м<sup>2</sup> [33].

Модифицирование поверхности ПС природным полиэлектролитом – сывороточным альбумином (САЧ) – не приводит к снижению этой величины, хотя из литературных данных известно, что адсорбция САЧ из крови промотирует гемосовместимость [33].

Эффективным модификатором для обеспечения гемосовместимости полистирола оказался ПДАДМАХ. Показано, что адсорбция ПДАДМАХ на поверхности ПС носит полислойный характер (табл. 7, рис. 5). Большое различие величин адсорбции ПДАДМАХ на пленках ПС до и после промывания в воде (табл. 7, рис. 5) свидетельствует об удалении значительной части модифицирующего слоя ПДАДМАХ с поверхности ПС при промывании.

Тем не менее молекулы ПДАДМАХ способны прочно закрепляться на поверхности ПС. На это



**Рис. 5.** Изотерма адсорбции ПДАДМАХ на поверхности полистирола до (1) и после (2) промывания в воде.

указывает сопоставление величин краевых углов воды на модифицированной до и после ее промывания в воде. Этот результат согласуется с известными представлениями о том, что макромолекулы первого слоя полиэлектролита способны необратимо адсорбироваться на полимерных поверхностях, сохраняя при этом конформационную лабильность [10, 11].

Величина адсорбции ПДАДМАХ при  $C > 0.1\%$  мало зависит от концентрации раствора, среднее значение адсорбции при монослойном заполнении

**Таблица 7.** Адсорбция ПДАДМАХ ( $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>) на поверхности полистирола и краевые углы  $\theta_a$  воды (град.) на модифицированной поверхности

Концентрация р-ра, $C$ , %	$-\Delta f$ , Гц	$\Gamma \cdot 10^6$	$\theta_a$	$-\Delta f$ , Гц	$\Gamma \cdot 10^6$	$\theta_a$
	До промывания			После промывания		
0.1	149	0.26	80	69	0.12	80
0.2	244	0.43	70	95	0.17	75
0.4	265	0.47	65	99	0.18	72
0.5	306	0.54	61	110	0.19	70
0.8	354	0.62	55	120	0.21	68
1.0	400	0.71	56	133	0.23	68

составляет  $\Gamma = 0.2 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>, что соответствует толщине адсорбционного слоя ПДАДМАХ  $\delta = 19.3$  нм. Эта величина свидетельствует о том, что на поверхности находятся “поджатые” в 2 раза по толщине клубки ПДАДМАХ.

Увеличение поверхностной энергии полистирола за счет увеличения ее полярной составляющей в результате модифицирования ПДАДМАХ указывает на то, что внешняя часть модифицирующего слоя обогащена полярными группами (табл. 6). Расчет по уравнению (2) с использованием  $\theta_1 = 0$  и  $\theta_2 = 105^\circ$  (характерного для парафина) показывает, что доля полярных участков на модифицированной поверхности составляет  $X = 0.58$ , т. е. 58% полярных групп поликатиона находятся во внешней части модифицирующего слоя.

Наличие монослоя ПДАДМАХ на поверхности ПС приводит к возрастанию величины  $\sigma_{SV}$ , а после контакта такой поверхности с водой и высушивания величина  $\sigma_{SV}$  немного увеличивается, вероятно, за счет включения воды в монослой (табл. 7). Монослои ПДАДМАХ прочно удерживаются на поверхности ПС, и при уравнивании модифицированной поверхности с водой достигается критерияльное значение  $\sigma_{SW(W)} \approx 3$  мДж/м<sup>2</sup> (табл. 8), что указывает на потенциальную гемосовместимость поверхности, которую можно рекомендовать для дальнейших исследований в качестве материала биомедицинского назначения.

Следует отметить, что для полимерных материалов, используемых в медицинской практике, величина  $\sigma_{SW(W)}$  может иметь более широкий коридор значений. Например, для силиконового эластомера  $\sigma_{SW(W)} = 5.8$  мДж/м<sup>2</sup>, для полиуретанов  $\sigma_{SW(W)} = 0.1-1.1$  мДж/м<sup>2</sup>, для силиконизированного стекла  $\sigma_{SW(W)} = 0.1-3.5$  мДж/м<sup>2</sup> [33, 35]. Значения величины  $\sigma_{SW(W)} < 1$  мДж/м<sup>2</sup> не исключают использование полимера в качестве гемосовместимого материала при условии, что не происходит заметного понижения его прочности при длительном контакте с биологической средой [33].

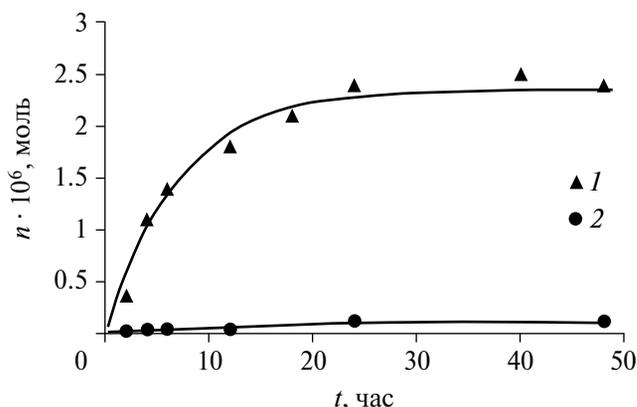
**Таблица 8.** Значения межфазной энергии полистирол – вода  $\sigma_{SW(W)}$  и величины краевых углов, использованные при ее расчете:  $\theta_a$  – угол натекания воды,  $\theta_{vw}$  и  $\theta_{ow}$  – углы пузырька воздуха и капли октана на поверхности, погруженной в воду, измеренные в соответствии с методикой [35]

Поверхность	Краевые углы $\theta$ , град			$\sigma_{SW(W)}$ , мДж/м <sup>2</sup>
	$\theta_a$	$\theta_{vw}$	$\theta_{ow}$	
Исходный полистирол	83	80	145	18.3
Модифицированный полистирол (ПДАДМАХ)	65	56	135	3.4

*Модифицирование Нафiona как способ повышения селективности мембран на его основе*

Модифицирование НФ адсорбционными слоями ПДАДМАХ является перспективным способом увеличения селективности мембран, функционирующих в жидких средах [36]. В то же время ПДАДМАХ может оказаться эффективным модификатором газоразделительных мембран для очистки газовых смесей от углекислого газа [37]. Контроль степени модифицирования НФ осложняется его набуханием в водных средах, поэтому разработка методик модифицирования, которые позволяют отслеживать течение процесса в зависимости от условий эксперимента, является актуальной задачей. Такая методика была разработана с использованием методов смачивания и ПМ. Существенно, что гравиметрические измерения и измерения краевых углов были проведены на одних и тех же образцах.

Содержание воды в мембране НФ достигает постоянного значения при  $t \geq 24$  ч (табл. 9, рис. 6, кривая 1). Значение  $W$ , рассчитанное по уравнению (1), составляет 44%, что согласуется с литературными данными [38].



**Рис. 6.** Кинетика сорбции воды (1) и ПДАДМАХ (2) пленкой НФ.

**Таблица 9.** Краевые углы тестовых жидкостей (воды и гексадекана, HD) на поверхности пленки нафiona, предварительно выдержанной 24 ч в воде, после контакта различное время ( $t$ ) с раствором ПДАДМАХ

Время $t$ , ч	Краевые углы $\theta$ , град.		Поверхностная энергия $\sigma_{SV}$ , мДж/м <sup>2</sup>		
	H <sub>2</sub> O	HD	$\sigma_{SV}^d$	$\sigma_{SV}^p$	$\sigma_{SV}$
2	52	18	23.3	23.7	50.0
6	52	18	23.3	23.7	50.0
12	52	15	26.7	23.5	50.2
24	53	15	26.7	22,8	49.5
24*	55	18	26.3	21.7	48.0

\*Без предварительного выдерживания в воде

Изучение кинетики сорбции ПДАДМАХ в насыщенные водой мембраны НФ показывает, что содержание поликатиона в мембране мало по сравнению с содержанием воды и практически не зависит от времени контакта мембраны с раствором ПДАДМАХ и принимает постоянное значение при  $t \geq 12$  ч (рис. 6, кривая 2). Контакт пленок НФ с водой приводит к насыщению полимера и поверхностного слоя мембраны водой, при этом удельная свободная энергия возрастает за счет увеличения полярной составляющей  $\sigma_{SV}^p$  (табл. 9).

Сопоставление краевых углов тестовых жидкостей на пленках нафiona, выдержанных в воде и растворах ПДАДМАХ, а также рассчитанных по уравнению (3) величин удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma_{SV}$  с учетом вклада дисперсионной  $\sigma_{SV}^d$  и недисперсионной  $\sigma_{SV}^p$  составляющих позволяет предположить отсутствие поликатиона на поверхности пленок (табл. 9). Это предположение качественно подтверждается и отсутствием синего окрашивания реактивом Брэдфорда модифицированной пленки НФ [39]. В отличие от полистирола, ПДАДМАХ не модифицирует поверхность нафiona, а включается в объем полимерной мембраны. При этом происходит блокировка отрицательно заряженных сульфоновых групп полимерной матрицы положительно заряженными клубками поликатиона, при этом размеры клубков сопоставимы с размерами пор НФ  $\approx 20$  нм [40]. Величина водопоглощения мембраны, модифицированной ПДАДМАХ, снижается до 19%. Блокировкой сульфоновых групп ПДАДМАХ авторы работы [36] объяснили увеличение ионной селективности мембран, перспективных для использования в электрохимических источниках тока.

Мембраны НФ, модифицированные таким образом, могут оказаться эффективными для очистки газовых смесей от углекислого газа за счет

специфического взаимодействия молекул CO<sub>2</sub> с клубками модификатора [37].

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарим с.н.с. кафедры коллоидной химии, к.х.н. О. В. Заборову за проведение измерений размера макромолекулы полиэлектролита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
2. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–688.
3. *Рибиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука. 1978. Т. 1.
4. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. Учебник. 5-е изд. М.: Высшая школа. 2007.
5. *Ulman A.* Formation and structure of self-assembled monolayers // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 4. P. 1533–1554.  
<https://doi.org/10.1021/cr9502357>

6. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Лисичкина Г.В. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003.
7. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976.
8. Genzer J., Efimenko K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review // *Biofouling*. 2006. V. 22. № 5. P. 339–360.  
<https://doi.org/10.1080/08927010600980223>
9. Крехова М.Г., Сумм Б.Д., Должикова В.Д. Строение адсорбционных слоев мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на границе водный раствор-полимер // *Коллоид. журн.* 1988. № 1. 665–671.
10. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Химия. 1988.
11. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. 2007.
12. Мусабегов К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. А.-А.: Наука, 1987.
13. Сергеева И.П., Соболев В.Д., Сафронова Е.А. Адсорбционные слои катионного полиэлектролита на гидрофильной и гидрофобной поверхностях // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 2. С. 224–229.
14. Vojtechovska J., Kvittek L. Surface energy – effects of physical and chemical surface properties // *Acta Univ. Palacky. Olomouc. Chemica* 44. 2005. P. 25–49.
15. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung // *Z. Physik*. 1959. V. 155. № 2. P. 206–222.  
<https://doi.org/10.1007/bf01337937>
16. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. Смачивающее действие водных растворов бинарных смесей катионного и неионогенного поверхностно-активных веществ // *Изв. АН. Сер.хим.* 2003. Т. 52. № 11. С. 2226–2232.
17. Xiangguo T., Jicui D., Jing S. Effects of different kinds of surfactants on Nafion membranes for all vanadium redox flow battery // *J. of Solid State Electrochem.* 2014. V. 19. № 4. P. 1091–1101.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-014-2713-7>
18. Fowkes F. M. Calculation of work of adhesion by pair potential summation // *J. of Colloid Int. Sci.* 1968. V. 28. № (3–4). P.493–505.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90082-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90082-9)
19. Carre A. Polar interactions at liquid/polymer interfaces // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. V. 21. № 10. P. 961–981.  
<https://doi.org/10.1163/156856107781393875>
20. Beloglazkina E. K., Kuznetsova O. Y., Majouga A. G., Moiseeva A. A., Zyk N. V. Copper(II) complex with (4Z,4Z')-1,1'-[disulfanediy]bis(ethane-2,1-diyl)-bis[2-methylthio-4-(pyridin-2-ylmethylidene)-1H-imidazol-5(4H)-one] onto a gold electrode surface – a catalyst of electrochemical reduction of nitrite in water solution // *Mend. Com.* 2014. V. 24. № 1. P. 37–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.12.012>
21. Morales Vásquez M. A., Suárez S. A., Doctorovich F. Gold and silver anchored cobalt porphyrins used for catalytic water splitting // *Mat. Chem. Phys.* 2015. № 159. P. 159–166.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.065>
22. Ali M. H., Kirby D. J., Mohammed A. R., Perrie Y. Solubilisation of drugs within liposomal bilayers: alternatives to cholesterol as a membrane stabilising agent // *J. of Pharm. and Pharm.* 2010. V. 62. № 11. P. 1646–1655.  
<https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2010.01090.x>
23. Deneshpour A., Griffin M., Collighan R., Perrie Y. Targeted delivery of a novel group of site-directed transglutaminase inhibitors to the liver using liposomes: a new approach for the potential treatment of liver fibrosis // *J. Drug Target.* 2011. V. 8. P. 624–631.  
<https://doi.org/10.3109/1061186X.2010.531731>
24. Задьмова Н.М., Должикова В.Д., Харлов А.Е. Адсорбция липофильного лекарственного вещества фелодипина на различных межфазных границах // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 4. С. 423–431
25. Abboud E. C., Settle J. C., Legare T. B., Marcet J. E., Barillo D. J., Sanchez J. E. Silver-based dressings for the reduction of surgical site infection: Review of current experience and recommendation for future studies // *Burns*. 2014. V. 40. P. 30–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.burns.2014.09.011>
26. Bain C. D., Troughton E. B., Tao Y. T., Evall J., Whitesides G. M., Nuzzo R. G. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold // *J A C S*. 1989. V. 111. № 1. P. 321–335.  
<https://doi.org/10.1021/ja00183a049>
27. Wang H., Chen S., Li L., Jiang, S. Improved method for the preparation of carboxylic acid and amine terminated self-assembled monolayers of alkanethiolates // *Langmuir*. 2005. V. 2. № 7. P. 2633–2636.  
<https://doi.org/10.1021/la046810w>
28. Wojciechowski K. F. Surface energy of metals: theory and experiment // *Surf. Sci.* 1999. V. 437. № 3. P. 285–288.  
[https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(99\)00741-4](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(99)00741-4)
29. Kudrinskiy A., Zherebin P., Gusev A., Shapoval O., Pyee J., Lisichkin G., Krutyakov Y. New relevant descriptor of linear qnar models for toxicity assessment of silver nanoparticles // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 8. 1459.  
<https://doi.org/10.3390/nano10081459>
30. Крутяков Ю.А., Симонов П.Г., Ханперский Ю.А., Виолин Б.В., Федотов С.В. Эффективность нового антибактериального препарата Аргумистин при хроническом эндометрите коров // *Ветеринария*. 2015. № 10. С. 42–45.

31. *Garza-Navarro M., Torres-Castro A., González V., Ortiz U., De la Rosa E.* Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior // *J. of Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 1. P. 99–104.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.10.019>
32. *Rudakovskaya P.G., Beloglazkina E.K., Majouga A.G., Zyk N.V.* Synthesis and characterization of terpyridine-type ligand-protected gold-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Mend. Com.* 2010. V. 20. № 3. P. 158–160.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.012>
33. *Ямпольская Г.П., Должикова В.Д.* Модифицирование поверхности полистирола комплексом бычий сывороточный альбумин–Твин-80 и прогнозирование биосовместимости // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2007. Т. 48. № 1. С. 33–37.
34. *Ruckenstein E., Gourisfinkar S.V.* Preparation and characterization of thin film surface coatings for biological environments // *Biomaterials.* 1986. V. 7. № 6. P. 403–422.  
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(86\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(86)90028-1)
35. *Ruckenstein E., Lee S.H.* Estimation of the equilibrium surface free energy components of restructuring solid surfaces // *J. Coll. Int. Sci.* 1987. V. 120. № 1. P. 153–161.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90334-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90334-1)
36. *Захарова Ю.А., Сергеев В.Г.* Модификация мембран Нафийон поликатионом в присутствии низших алифатических спиртов и соли // *Мембр. и мембр. техн.* 2023. Т. 13. № 3. С. 194–204.
37. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцева И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембр. и мембр. техн.* 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303.
38. *Грибов Е.Н., Кривобоков И.М., Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Спото Дж., Пармон В.Н.* Транспортные свойства нафийоновых мембран, модифицированных ионами тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола // *Электрохимия.* 2000. Т. 45. № 2. С. 211–220.
39. *Zakharova J. A., Zansokhova M. F., Karpushkin E. A., Sergeyev V. G.* Significant improving H<sup>+</sup>/VO<sup>2+</sup> permselectivity of Nafion membrane by modification with PDDA in aqueous isopropanol // *Mend. Commun.* 2021. V. 31. № 6. P. 839–841.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.023>
40. *Иванчев С.С.* Фторированные протонопроводящие мембраны типа Нафийон – прошлое и настоящее // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545

## MODIFICATION AS A METHOD OF REGULATION OF ENERGY CHARACTERISTICS AND FUNCTIONALIZATION OF SOLID SURFACES

Yu. G. Bogdanova, V. D. Dolzhikova

The surfaces of solids (gold, silver, polymers) were modified with adsorption layers of various compounds. Optimal modification conditions were determined using methods of contact angle measuring and quartz crystal microbalance. The degree of filling of surfaces with the adsorption layer was calculated and the data obtained were compared with the results of direct measurements of adsorption. The surface energy of the modifying layers was determined and the potential applications of modified solids as functional materials are demonstrated.

*Keywords:* wetting, adsorption layers, modification, surface energy, quartz crystal microbalance

УДК 677.494+544.722.132+544.725

## ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2024 г. И. И. Виноградов<sup>1</sup>, Н. А. Дрожжин<sup>1</sup>, Л. И. Кравец<sup>1,\*</sup>, А. Россоу<sup>1</sup>,  
Т. Н. Вершинина<sup>1</sup>, А. Н. Нечаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, д. 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

<sup>2</sup>Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

\*e-mail: [kravets@jinr.ru](mailto:kravets@jinr.ru)

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Разработан метод формирования гибридных мембран, состоящих из гидрофильной микропористой подложки и осажденного методом электроформования гидрофобного нановолоконного слоя полимера. В качестве гидрофильной микропористой подложки использовали трековую мембрану из полиэтилентерефталата, на поверхность которой для обеспечения адгезии нановолоконного слоя полимера методом магнетронного напыления наносили тонкий слой титана. Данный слой одновременно являлся электродом осадительного коллектора в процессе электроформования нановолоконного покрытия. Показано, что применение данного метода формирования полимерных покрытий при использовании в качестве исходного материала для образования нановолокон поливинилиденфторида позволяет получать слой, обладающий высокогидрофобными свойствами, угол смачивания поверхности которого в зависимости от плотности осаждения в среднем составляет  $143.3 \pm 1.3^\circ$ . Исследование морфологии нановолоконного покрытия показывает, что он имеет типичную для нетканых материалов микроструктуру. Кроме того, нановолокна, образующие пористую систему данного слоя, имеют широкий разброс по размерам. Изучение молекулярной структуры нановолоконного слоя методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показало, что в его структуре преобладает  $\beta$ -фаза, для которой характерен максимальный дипольный момент. Показано, что гибридные мембраны разработанного образца обеспечивают высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия с концентрацией 26.5 г/л методом мембранной дистилляции. Коэффициент солезадержания для мембран с плотностью нановолоконного слоя от  $20.7 \pm 0.2$  до  $27.6 \pm 0.2$  г/м<sup>2</sup> в исследованном режиме процесса мембранной дистилляции составляет 99.97–99.98%. Установлено, что использование высокогидрофобного нановолоконного слоя, обладающего развитой поровой структурой, в сочетании с гидрофильной микропористой основой позволяет повысить производительность процесса мембранной дистилляции. Значение максимального потока конденсата через мембраны при этом составляет в среднем 7.0 кг м<sup>2</sup>/ч, и его величина зависит от плотности осажденного нановолоконного слоя.

*Ключевые слова:* гидрофильная трековая мембрана, электроформование нановолокон, поливинилиденфторид, высокогидрофобный слой, гибридные мембраны, обессоливание воды

DOI: 10.31857/S0023291224050029 EDN: ABCVIX

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения питьевой воды в новом тысячелетии становится глобальной проблемой человечества. Растущий дефицит пресной воды может быть скомпенсирован опреснением морской воды. Для этого могут быть применены различные методы, например дистилляция, обратный осмос, электродиализ, ионный обмен и др. [1]. Одним из

перспективных методов обессоливания воды в настоящее время является метод мембранной дистилляции (МД), в основе которого лежит проницаемость микропористой мембраны для водяного пара при одновременной непроницаемости для воды [2–6]. Данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими процессами, 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°C), 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 таким мембранным процессом, 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 (МДМ). В настоящее время известны четыре основных варианта конфигураций модуля для реализации данного процесса: мембранный дистиллятор прямого контакта, мембранный дистиллятор с воздушным зазором, мембранный дистиллятор с газовой сдувкой конденсата и вакуумный мембранный дистиллятор [2, 3]. 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 [5, 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 (ПП), поливинилденфторида (ПВДФ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), ключевым свойством которых является низкая смачиваемость их поверхности для предотвращения проникновения воды в заполненные паром поры. Эти мембраны из-за значительной толщины имеют высокое сопротивление массопереносу и, вследствие этого, недостаточно высокую производительность. Для успешной реализации процессов опреснения соленых вод необходимо создание нового поколения высокопроизводительных мембран, эффективных в термоградиентных (протекающих под действием градиента температуры) процессах разделения, к которым относится метод мембранной дистилляции.

Актуальным подходом создания мембран для мембранной дистилляции является функционализация поверхности гидрофильных мембран, под которой понимают придание мембранам новых функциональных свойств путем частичного или полного изменения состава химических групп поверхностного слоя, а также путем изменения морфологии их поверхности [7–9]. Одним из методов функционализации мембран является осаждение на их поверхности тонких полимерных покрытий различной природы [10–14]. Такое модифицирование приводит к образованию композиционных мембран (КМ), состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного слоя полимера. Осаждение полимерного покрытия позволяет точно настроить химические и физические свойства образующихся композиционных мембран для улучшения эксплуатационных характеристик, включая смачиваемость их поверхности. Наибольший интерес для получения мембран, специально предназначенных для мембранной дистилляции, представляет разработка методов создания двухслойных композиционных мембран (ДКМ), в которых один из слоев имеет гидрофильную основу, а второй тонкий слой, определяющий функциональные свойства созданных мембран, обладает гидрофобными свойствами. Сочетание тонкого гидрофобного слоя с толстой гидрофильной основой позволяет увеличить поток пермеата через мембрану.

Для нанесения гидрофобных полимерных покрытий на поверхность мембран может быть использован целый ряд современных методов модифицирования. Наибольший интерес представляют методы формирования покрытий из активной газовой фазы [15]. Эта группа методов включает осаждение покрытий в результате протекания реакций полимеризации низкомолекулярных органических соединений, образованных в процессе диспергирования полимеров при воздействии на них лазерного излучения [16, 17], плазмы ВЧ-разряда [18, 19] или пучка ускоренных электронов [20–23]. Особенностью этого подхода является одновременное протекание двух основных стадий, а именно, стадии образования летучих низкомолекулярных продуктов и стадии их активации, под которой понимают процесс перехода в активное реакционноспособное состояние. Указанные методы являются высокотехнологичными и позволяют регулировать структуру и состав осаждаемых слоев, а также получать высоко- и супергидрофобные покрытия на поверхности твердых тел [21–23].

Так, в работе [23] было показано, что осаждение на поверхности трековой мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) 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 с супергидрофобными свойствами, угол смачивания которого составляет 155°. Полученные композиционные мембраны, по сравнению с исходной мембраной, показали 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. Дистиллят, получаемый в результате проведения процесса МД, соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах.

Вместе с этим в настоящее время в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды наряду с применением тонкослойных композиционных мембран широко используются нановолоконные мембраны, полученные методом электроформования [24–29]. Процесс получения мембран данного типа заключается в приложении статического электрического поля на струю раствора или расплава полимера, выходящую из фильеры малого размера, в результате чего струя полимера заряжается и диспергируется на струйки малого (вплоть до нанометрового диапазона) диаметра за счет электростатического отталкивания. Во время фазы полета струя высыхает, а образующиеся нановолокна при этом накапливаются на поверхности коллектора, образуя плоский лист [30, 31]. По сравнению с коммерческими гидрофобными микрофильтрационными мембранами нановолоконные мембраны из ПВДФ и ПТФЭ обладают более высокой степенью гидрофобности за счет развитой поровой структуры. Кроме того, они демонстрируют более значительную производительность

в процессах мембранной дистилляции при обессоливании воды благодаря высокой объемной пористости. Перечисленные плюсы перекрываются недостаточной механической прочностью мембран данного типа и, вследствие этого, необходимостью использования мембран значительной толщины, а также сложностью получения повторяющейся (одинаковой) поровой структуры.

В этой связи перспективным направлением создания полимерных мембран для мембранной дистилляции с целью обессоливания воды, на наш взгляд, может стать предложенный в работах [32–34] метод формирования гибридных мембран, который заключается в осаждении с помощью метода электроформования на поверхности трековой мембраны нановолоконного полимерного слоя из хитозана. Для обеспечения адгезии нановолоконного слоя к поверхности трековой мембраны служил тонкий слой предварительно напыленного титана, который в процессе электроформования одновременно являлся электродом осадительного коллектора [35]. Увеличение адгезии нановолоконного слоя хитозана к поверхности титана можно объяснить за счет ковалентного связывания пленки оксидов титана, покрывающей металл (наличие которой показано в работе [35]), и поверхностных функциональных групп хитозана [36]. Следует предположить, что использование комбинации из гидрофильной трековой мембраны и гидрофобного нановолоконного полимерного слоя, имеющих разнородную геометрию пор, позволит получить оптимальную структуру мембран для мембранной дистилляции с требуемой совокупностью свойств. Применение трековой мембраны в качестве пористой подложки, имеющей строго калиброванные поры цилиндрической формы, позволит не только контролировать проницаемость водяного пара, но и улучшить механические свойства гибридной мембраны в целом. Гидрофобный нановолоконный слой, имеющий высокую пористость, позволит существенно повысить производительность мембран данного типа.

Таким образом, целью данной работы являлось создание и исследование свойств гибридной мембраны, которая может быть применена в процессах мембранной дистилляции для обессоливания воды. В качестве гидрофильной пористой подложки нами использована двухслойная композиционная мембрана, состоящая из полиэтилентерефталатной трековой мембраны, на поверхность которой наносили тонкий слой титана. С целью формирования гидрофобного нановолоконного слоя использован

поливинилиденфторид. Для определения эффективности мембран разработанного образца применен процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 0.3 мкм, полученную на основе полимерной пленки Hostaphan RNK производства фирмы “Mitsubishi polyester film” (Германия) с номинальной толщиной 23.0 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  $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8$  см<sup>-2</sup>. Химическое травление облученной пленки для образования пор проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л по методике [37]. До начала травления для увеличения избирательности процесса травления треков облученную пленку подвергали воздействию УФ-излучения с максимумом интенсивности при 310–320 нм. В качестве образца сравнения при исследовании процесса мембранной дистилляции по обессоливанию воды была выбрана коммерческая гидрофобная мембрана из ПВДФ (Dugapore, Merck) с размером пор 0.45 мкм, изготовленная фазоинверсионным методом [38]. Мембрана данного типа обозначается далее как PVDF, Merck.

Напыление титана на поверхность мембраны осуществляли на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”) по методике, подробно описанной в [35]. Покрытие наносили с вертикально установленной мишени путем распыления титана чистотой 99.7% в атмосфере аргона (99.99%). Толщина осажденного слоя составила  $40 \pm 4$  нм. Мембрану с нанесенным слоем титана обозначали как ТМ (Ti).

Для получения нановолоконного покрытия на поверхности мембраны ТМ (Ti) готовили 8% формовочный раствор, используя ПВДФ со средней молекулярной массой  $6 \times 10^5$  г/моль (BLD Pharm, Китай). В качестве растворителя применяли смесь N,N-диметилформамида (ДМФА) со степенью чистоты 99.8% производства Sigma-Aldrich (Германия) и ацетона со степенью чистоты 99.9% производства PanReas AppliChem (Испания) в объемном соотношении 60 : 40.

Осаждение нановолоконного слоя из ПВДФ на поверхность мембраны ТМ (Ti) методом электроформования производили на установке Nanop – 01A (MECC Co. LTD, Япония). В качестве катода был выбран барабанный коллектор Ф90ХШ200 мм размером 29.7×21 см. Использовали следующий режим осаждения: напряжение – 25 кВ; скорость дозирования раствора – 1.4 мл/ч; размер фильеры – 0.7 мм; расстояние от фильеры до катода – 15 см; угол между фильерой и катодом – 90°; скорость вращения барабанного коллектора – 50 об/мин; скорость движения фильеры по оси X – 1 см/с; объем формовочного раствора составлял 5, 10, 15 и 20 мл. Плотность осажденного нановолоконного слоя на поверхности мембраны ТМ (Ti) составила  $\sim 6.9 \pm 0.2, 13.8 \pm 0.2, 20.7 \pm 0.2$  и  $27.6 \pm 0.2$  г/м<sup>2</sup> соответственно. Полученную таким образом серию образцов гибридных мембран обозначали далее как ТМ (Ti) + ПВДФ (V), где V – объем формовочного раствора, используемого для электроформования нановолокон.

Исследование структуры и свойств гибридных мембран проводили представленными ниже методами. Газопроницаемость мембран на образцах диаметром 25 мм определяли на порометре капиллярного потока POROLUX 1000 компании POROMETER. Рабочее давление газа составляло  $10^4$  Па.

Исследование микроструктуры и морфологии образцов мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения “HITACHI” S-3400N (Japan) с термоэмиссией в режиме вторичных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Полученные изображения обрабатывали в программной оболочке Gatan Digital Micrograph.

Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями статических углов смачивания водой, измеренными при комнатной температуре с помощью метода “сидячей капли” [39] на установке “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) с программным обеспечением Drop Shape Analysis V.4. Для этого каплю воды объемом 3 мкл наносили на поверхность мембраны с помощью микрошприца. Изображение капли записывали видеокамерой и оцифровывали после достижения равновесия, при котором дальнейшее растекание капли не происходило. Угол смачивания определяли, как угол между поверхностью смоченной мембраны и линией, касательной к изогнутой поверхности капли в точке трехфазного контакта. Для измерений использовали

деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученную с помощью установки Milli-Q Advantage A10 (Millipore, США). Среднее значение было получено по меньшей мере из пяти измерений для каждого образца мембраны.

Величину  $LEP_w$  (давление воды на входе мембраны) определяли по методике, изложенной в работе [40]. Для измерений использовали фильтрационную ячейку Millipore, на образцах мембран с эффективной площадью 17.34 см<sup>2</sup>. Емкость ячейки заполняли деионизированной водой, после чего на нее постепенно подавали давление из баллона с воздухом при температуре 23°C. Регистрировали минимальное давление (равное значению  $LEP_w$ ), при котором вода проникала в межволоконное пространство. Значение  $LEP_w$  для каждого образца мембраны находили усреднением по крайней мере трех измерений.

Анализ функциональных групп на поверхности проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки Smart iTX. Все измерения были выполнены с разрешением 4.0 см<sup>-1</sup>, количество сканирований составляло не менее 32. Полученные спектры обрабатывали в программной оболочке Origin 2017. Отнесение полос поглощения проводили согласно [41].

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на порошковом дифрактометре PANalytical EMPYREAN на Cu-K $\alpha$  излучении с длиной волны 1.5406 Å. Рентгенограммы снимались в угловом диапазоне  $2\theta = 5\div 60^\circ$  с шагом 0.026°. Определение фазового состава осуществлялось с использованием базы данных PDF-4.

Экспериментальные исследования по использованию мембран для опреснения водного раствора хлорида натрия проводили на лабораторной установке (рис. 1), которая содержала устанавливаемый вертикально мембранно-дистилляционный модуль (МДМ) с воздушным зазором. Материалом для изготовления МДМ служил Капролон (ТУ 2224-036-00203803-2012, Россия). Рабочая площадь мембраны составляла  $5 \times 10^{-3}$  м<sup>2</sup>. 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

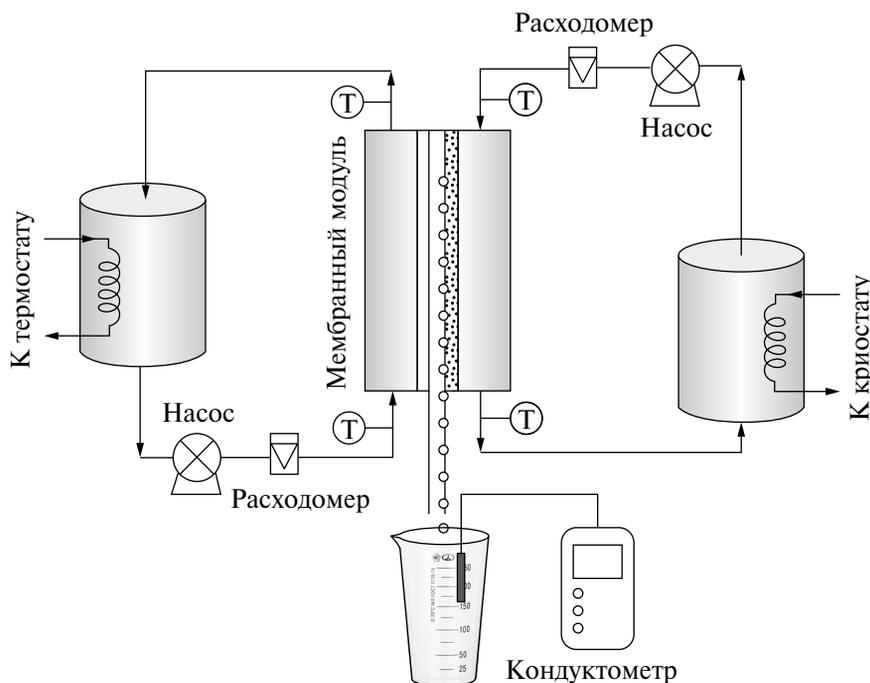


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения процесса мембранной дистилляции.

FT-211-25 (Россия), с помощью которого поддерживалась температура  $15^{\circ}\text{C}$ . Выбор температуры опресняемого раствора и воды, используемой для охлаждения сплошной перегородки, основывался на анализе литературных данных, наиболее полно изложенных в обзорах [2–6]. Температуру горячего и холодного потоков на входе и выходе МДМ контролировали электронными термометрами с ценой деления  $0.1^{\circ}\text{C}$ . Опресняемая вода, концентрация хлорида натрия в которой составляла  $26.5\text{ г/л}$ , и холодная вода термостатировались в специальных емкостях по принципу “водяной бани”. Перемещение горячего и холодного потоков осуществлялось насосами марки LOIP LS-301 (Россия). Расход потоков в камерах горячего раствора и холодной воды составляла  $600 \pm 5\text{ мл/мин}$ . 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. Использовался объемный метод измерения количества конденсата, получаемого за определенное время. Эффективность процесса мембранной дистилляции оценивали коэффициентом солеудержания, который определяли из соотношения:

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_x}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

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 (ОНАУС Co., China). Погрешность измерений составляла  $\pm 0.5\%$ . Для поддержания в ходе экспериментов постоянной концентрации хлорида натрия в емкость, содержащую опресняемый раствор каждые 30 мин добавляли деионизированную воду. Количество добавляемой воды соответствовало объему измеренного конденсата.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений характеристик мембраны ТМ (Ti), коммерческой из ПВДФ (Durapore, Merck) и гибридных мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (V) с разной плотностью нановолоконного слоя из ПВДФ, осажденного электроформованием, приведены в табл. 1. Из представленных данных следует, что осаждение нановолоконного слоя вызывает незначительное снижение удельной производительности по воздуху по отношению к мембране ТМ (Ti) вследствие частичного перекрытия пор на ее поверхности. Формирование нановолоконного слоя из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti) иллюстрирует рис. 2а, на котором приведено изображение поверхностного слоя мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (10), полученное с помощью РЭМ. Можно видеть, осажденный слой представляет собой хаотично расположенные нановолокна, т.е. он имеет типичную для нетканых материалов случайную

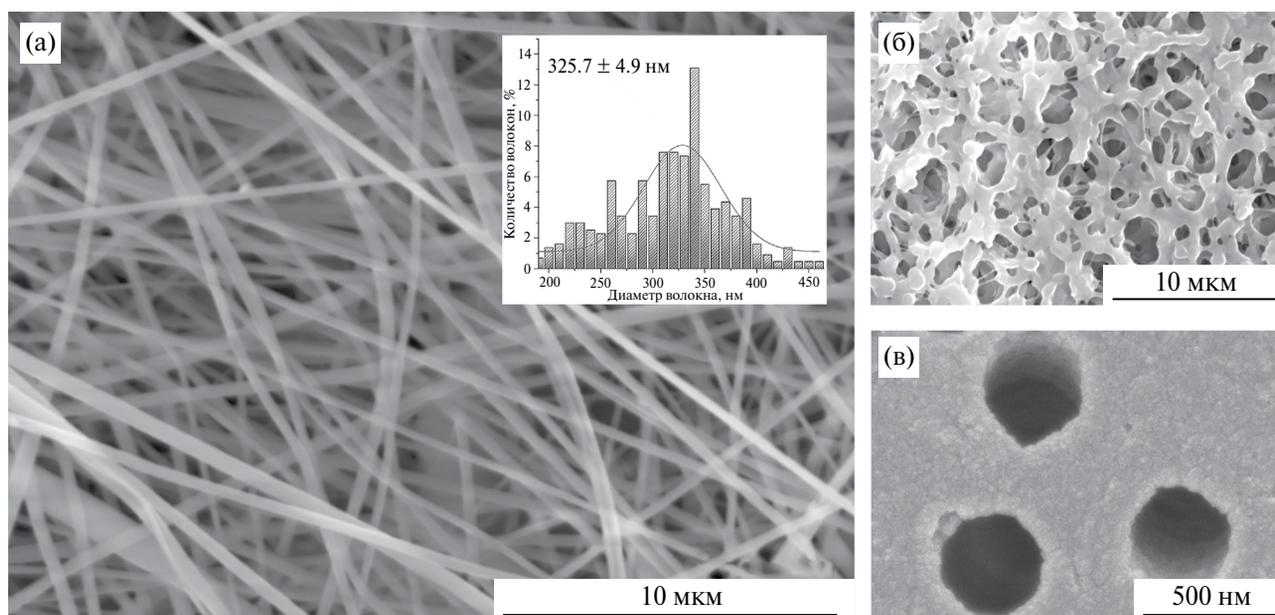


Рис. 2. Изображения поверхности образцов мембран, полученные с помощью РЭМ: а – ТМ (Ti) + ПВДФ (10); б – PVDF, Merck; в – ТМ (Ti).

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов мембран

Образец мембраны	Плотность нановолоконного слоя, г/м <sup>2</sup>	Поток воздуха при ΔP = 10 <sup>4</sup> Па, л/ч см <sup>2</sup>	Угол смачивания, град	LEP <sub>w</sub> , кПа
TM (Ti)	—	41.6 ± 0.3	39.9 ± 3.5	—
PVDF, Merck	—	43.9 ± 0.2	124.3 ± 0.5	120 ± 2
TM (Ti) + ПВДФ (5)	6.9 ± 0.2	41.2 ± 0.2	144.3 ± 1.2	25 ± 1
TM (Ti) + ПВДФ (10)	13.8 ± 0.2	40.6 ± 0.2	140.9 ± 1.3	27 ± 1
TM (Ti) + ПВДФ (15)	20.7 ± 0.2	33.0 ± 0.3	143.2 ± 1.4	27 ± 1
TM (Ti) + ПВДФ (20)	27.6 ± 0.2	32.0 ± 0.4	144.7 ± 1.2	27 ± 1

микроструктуру. Нановолокна, образующие пористую систему данного слоя, имеют широкий разброс по размерам. Гистограмма распределения нановолокон по диаметру, полученная на основе анализа микрофотографии, приведена на вкладке рис. 2а. Аппроксимируя полученные данные по функции Гаусса, был определен средний диаметр нановолокон, который составил 325.7 ± 4.9 нм. Образцы мембран TM (Ti) + ПВДФ (V) с различной плотностью осажденного нановолоконного слоя имеют практически одинаковую микроструктуру, поэтому мы не приводим микрофотографии других образцов.

На рис. 2 также представлены микрофотографии поверхности коммерческой мембраны из ПВДФ (Dugapore, Merck), используемой для сопоставления результатов в процессе мембранной дистилляции при обессоливании водного раствора хлорида натрия (рис. 2б), и мембраны TM (Ti), применяемой в качестве пористой подложки для осаждения нановолоконного слоя из ПВДФ (рис. 2в). Можно видеть, что последняя обладает типичной для трековых мембран структурой поверхности [42]. Осаждение слоя титана толщиной 40 ± 4 нм практически не изменяет диаметр пор на ее поверхности.

Для установления химической структуры осажденного нановолоконного слоя были произведены исследования методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Известно, что ПВДФ представляет собой полукристаллический материал с четырьмя возможными α-, β-, γ- и δ-фазами, различающимися конформациями макромолекулярных цепей [43–46]. Связи C–F являются полярными, и наибольший дипольный момент достигается при расположении всех диполей полимера в одном направлении, соответствующем β-фазе ПВДФ. Дипольные моменты α-кристаллитов ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к нулевой суммарной

поляризации. Методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием приставки Smart iTX были идентифицированы фазы нановолоконного слоя из ПВДФ, осажденного на поверхности мембраны TM (Ti), спектр которого представлен на рис. 3а. Можно видеть, в спектре присутствуют следующие полосы поглощения: полоса поглощения при 1430 см<sup>-1</sup>, соответствующая веерным колебаниям CH<sub>2</sub>-групп, полоса при 1400 см<sup>-1</sup>, соответствующая асимметричным валентным колебаниям CF<sub>2</sub>-групп, полоса поглощения при 1273 см<sup>-1</sup>, относящаяся к веерным колебаниям CH<sub>2</sub>-групп, полоса при 1171 см<sup>-1</sup>, характерная для симметричных валентных колебаний CF<sub>2</sub>-групп и полоса при 839 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям CF<sub>2</sub>-групп. Все эти полосы поглощения соответствуют β-фазе ПВДФ. В спектре также присутствует полоса поглощения при 874 см<sup>-1</sup>, относящаяся к маятниковым колебаниям CH<sub>2</sub>-групп и полоса при 761 см<sup>-1</sup>, характерная для скелетных колебаний CF<sub>2</sub>-групп. Последние две полосы соответствуют α-фазе ПВДФ.

Таким образом, можно отметить преобладающую интенсивность пиков, характерных для β-фазы, и незначительную интенсивность пиков, характерных для α-фазы. Доля β-фазы (F<sub>β</sub>) может быть рассчитана при помощи следующего уравнения [47]:

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{1.3 \cdot A_{\alpha} + A_{\beta}}, \quad (2)$$

где A<sub>α</sub> – поглощение при 761 см<sup>-1</sup>, а A<sub>β</sub> – поглощение при 840 см<sup>-1</sup>, точность определения которых составляла 0.1%. Расчеты, проведенные, согласно уравнению (2), показывают, что доля β-фазы в нановолоконном слое из ПВДФ составляет 74.2%. Анализ ИК-спектра поглощения позволяет сделать вывод о том, что доля β-фазы в образце, изготовленном методом электроформования, ПВДФ несколько выше, чем в образце, изготовленном методом литья из раствора, для которого доля β-фазы равна 64.4% [48].

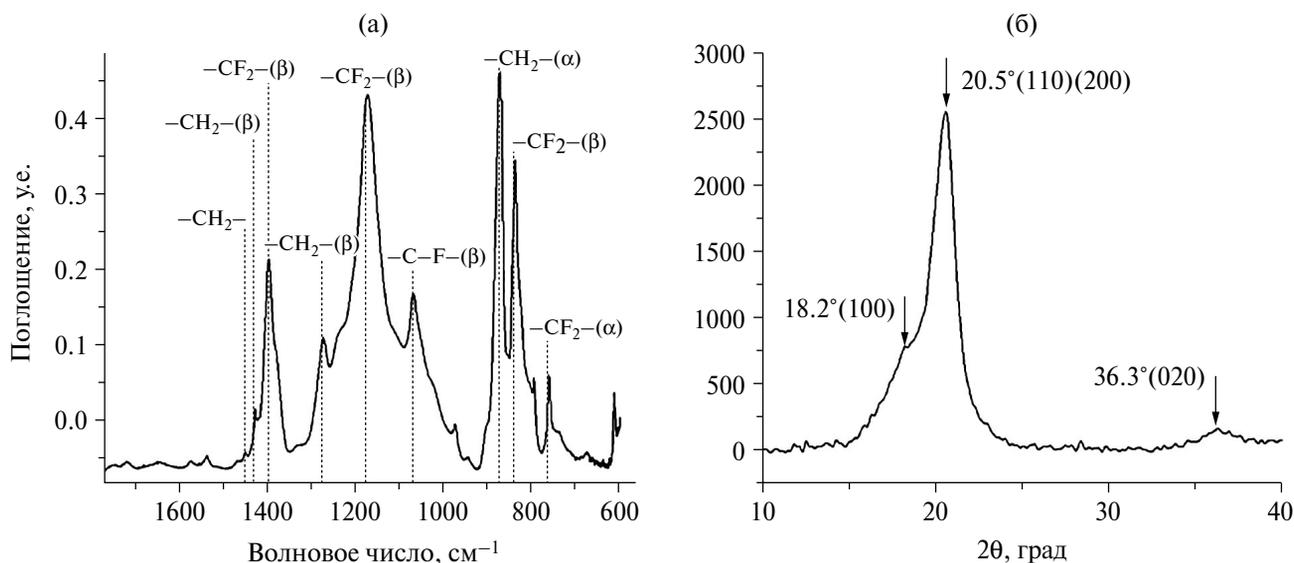


Рис. 3. ИК-Фурье спектр (а) и рентгенограмма (б) нановолоконного слоя из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti).

Методом РСА в составе нановолоконного слоя из ПВДФ было обнаружено присутствие как  $\beta$ -, так и  $\alpha$ -фазы (рис. 3б). Так, пик при  $2\theta = 18.2^\circ$  (100) обусловлен наличием  $\alpha$ -фазы. Широкий пик в районе угла  $20.6^\circ$  соответствует наложенным друг на друга дифракционным максимумам от плоскостей (110) и (200)  $\beta$ -фазы [47]. Пик на  $2\theta = 36.3^\circ$  также относится к  $\beta$ -фазе, а именно к кристаллографической плоскости (020) [48]. Соотношение интегральных интенсивностей, наблюдаемых на рентгенограммах дифракционных максимумов, подтверждают тот факт, что  $\beta$ -фаза в нановолоконном слое из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti) преобладает. Значительное содержание в нановолоконном слое из ПВДФ  $\beta$ -фазы с высоким дипольным моментом позволяет сделать заключение о том, что основным механизмом увеличения адгезии данного слоя к поверхности титана в этом случае является ион-дипольное взаимодействие.

Исследование поверхностных свойств гибридных мембран показывает, что осаждение нановолоконного слоя из ПВДФ, полученным электроформованием, приводит к существенной гидрофобизации поверхности мембраны ТМ (Ti) (рис. 4). Так, если поверхность ПЭТФ трековой мембраны после нанесения слоя титана характеризуется величиной угла смачивания водой ( $\Theta_w$ ), равной  $39.9 \pm 3.5^\circ$ , то для гибридных мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (V) краевой угол в среднем составляет  $143.3 \pm 1.3^\circ$  (табл. 1), т.е. данный тип мембран имеет высокогидрофобные свойства. Коммерческая мембрана из ПВДФ (Dugapore, Merck) имеет несколько

меньшее значение  $\Theta_w$ , равное  $124.3 \pm 0.5^\circ$ . Различие в смачиваемости поверхности исследуемых мембран, скорее всего, обусловлено более высоким уровнем шероховатости осажденного нановолоконного слоя, обладающего гидрофобными свойствами. Известно, что развитие шероховатости полимера или наличие глубоких пор на его поверхности, имеющего гидрофобные свойства, приводит к повышению угла смачивания [49, 50]. По-видимому, микроструктура поверхности нановолоконного слоя из ПВДФ организована таким образом, что обеспечивает более высокий угол смачивания, по сравнению с микрофильтрационной мембраной из ПВДФ (PVDF, Merck).

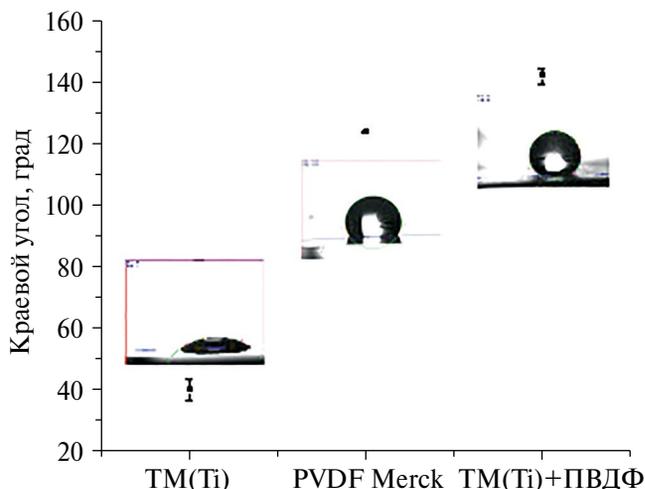


Рис. 4. Угол смачивания водой поверхности образцов мембран ТМ (Ti), PVDF Merck, ТМ (Ti) + ПВДФ (10).

Нанесение на поверхность мембраны ТМ (Ti) нановолоконного слоя из ПВДФ, полученным электроформованием, таким образом, приводит к образованию гибридных мембран, состоящих из трех слоев. Два из них составляют композицию из ПЭТФ трековой мембраны и слоя осажденно-го титана. Угол смачивания водой немодифицированной поверхности трековой мембраны равен  $72.0 \pm 1^\circ$ . Третий слой имеет высокогидрофобную природу. Величина угла смачивания этого слоя, в среднем составляет  $143.3 \pm 1.3^\circ$ .

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  $\Theta_w$  важным параметром является также величина  $LEP_w$  (давление жидкости на входе мембраны), представляющая собой значение минимально необходимого давления жидкости (в данном случае воды) для проникновения в поры мембраны. Чтобы предотвратить возникновение смачивания пор, значение  $LEP_w$  должно быть как можно выше. Величина  $LEP_w$  для гидрофобных мембран может быть рассчитана по уравнению Юнга-Лапласа [51]:

$$LEP_w = \frac{-2B \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta_w}{r_{max}}, \quad (3)$$

где  $B$  – геометрический фактор, определяемый структурой пор мембраны (в случае пор цилиндрической формы  $B = 1$ ),  $\gamma_L$  – поверхностное натяжение воды в н/м,  $r_{max}$  – максимальный размер пор мембраны,  $\Theta_w$  – угол смачивания водой поверхности мембраны. Согласно уравнению (3), величина  $LEP_w$  зависит от размера пор и гидрофобности мембраны. Это означает, что для получения высокого значения  $LEP_w$  следует использовать материалы для мембран, обладающие высокой гидрофобностью и, следовательно, низким уровнем поверхностной энергии, а также малым размером пор. Заметим, выбор мембран с незначительным размером пор может привести к снижению производительности процесса мембранной дистилляции вследствие их низкой проницаемости. Иными словами, для достижения высокой производительности процесса применяемые мембраны должны обладать высокой проницаемостью и высоким значением  $LEP_w$ . Однако определение геометрического фактора  $B$  для нановолоконного слоя гибридных мембран, имеющих поры произвольной конфигурации, не представляется возможным. Поэтому определение величины  $LEP_w$  проводили по

методике [40], изложенной в экспериментальной части работы.

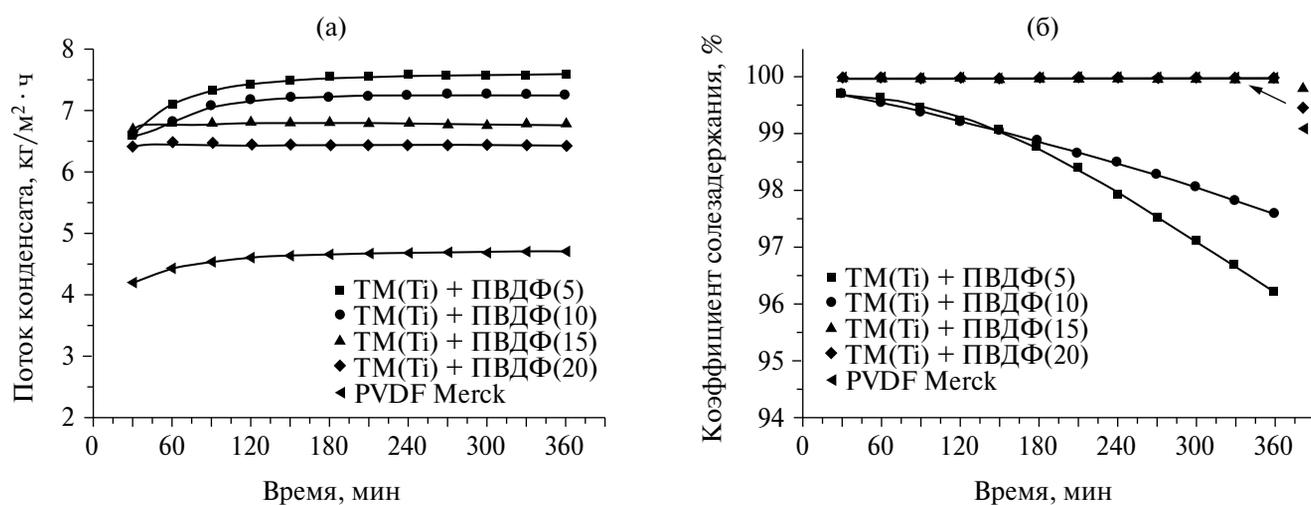
Значения  $LEP_w$  для гибридных мембран, сформированных осаждением на поверхности мембраны ТМ (Ti) нановолоконного слоя из ПВДФ различной плотности, приведены в табл. 1. Из представленных данных следует, что по сравнению с коммерческой мембраной из ПВДФ (DuraPore, Merck), для которой значение  $LEP_w$  составляет  $120 \pm 2$  кПа, гибридные мембраны, показали уменьшение  $LEP_w$  с  $27 \pm 1$  до  $25 \pm 1$  кПа. Это означает, что осажденный нановолоконный слой из ПВДФ не обладает достаточным сопротивлением смачиванию, т.е. для гибридных мембран требуется более низкое давление для проникновения воды в поры. Отсутствие изменений величины  $LEP_w$  при варьировании плотности осажденного нановолоконного слоя на поверхности мембраны ТМ (Ti) свидетельствует о том, что гибридные мембраны имеют идентичные средний диаметр пор и структуру развитого порового пространства, поскольку угол смачивания их поверхности практически не различается. Сопоставление полученных нами экспериментальных данных по величине  $LEP_w$  с литературными данными показывает, что мембраны разработанного образца практически не уступают нановолоконным мембранам из ПВДФ, применяемым для обессоливания воды методом мембранной дистилляции [24, 52]. Тем не менее, с целью повышения  $LEP_w$  для разработанных нами гибридных мембран, по-видимому, следует увеличить плотность осаждаемого нановолоконного слоя из ПВДФ повышением вязкости формовочного раствора или увеличением времени проведения процесса осаждения. Так, в работе [40] показано, что при увеличении времени проведения процесса электроформования ПВДФ от 1 до 6 часов  $LEP_w$  повышается с 62 до 110 кПа.

Для определения эффективности разделения водного раствора хлорида натрия исследуемыми мембранами был использован метод мембранной дистилляции с воздушным зазором. На рис. 5а приведены данные по изменению производительности мембран во времени. Можно видеть, в процессе эксплуатации для мембран ТМ (Ti)+ ПВДФ (5) и ТМ (Ti) + ПВДФ (10) на начальном этапе наблюдается возрастание потока конденсата до определенного максимального значения. При этом гибридная мембрана с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной  $6.9 \text{ г/м}^2$ , показала большее максимальное значение потока

конденсата –  $7.58 \pm 0.15$  кг/м<sup>2</sup> ч. При увеличении плотности слоя ПВДФ, осажденного на поверхности мембраны ТМ (Ti), величина максимального потока конденсата уменьшается. Так, максимальный поток конденсата через мембрану с плотностью осажденного слоя ПВДФ 13.8 г/м<sup>2</sup> равен  $7.27 \pm 0.15$  кг/м<sup>2</sup> ч. Из исследуемых мембран большей газопроницаемостью обладает мембрана с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 6.9 г/м<sup>2</sup>, а меньшей – с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 13.8 г/м<sup>2</sup>. Это позволяет сделать заключение о том, что эффективность работы мембран в процессе мембранной дистилляции в первую очередь определяется величиной их газопроницаемости, т.е. пористостью. Через два часа после начала испытаний после выхода кривых на максимальное значение мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (5) и ТМ (Ti) + ПВДФ (10) показали идентичную тенденцию к сохранению потока конденсата во времени. В противоположность этому, для мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (15) и ТМ (Ti) + ПВДФ (20) кривые изменения потока конденсата во времени выходят на максимальное значение в течение первых 30 мин после начала испытаний. Величина максимального потока конденсата в этом случае также зависит от плотности осажденного слоя ПВДФ – меньшее значение наблюдается для мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (20) с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 27.6 г/м<sup>2</sup>. Несколько большее значение максимального потока конденсата наблюдается для мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (15) с плотностью осажденного слоя ПВДФ, равной 20.7 г/м<sup>2</sup>

(табл. 2). Данный факт следует учитывать при выборе длительности процесса осаждения на поверхности мембраны ТМ (Ti) нановолоконного слоя ПВДФ.

Сравнение экспериментальных данных по производительности гибридных мембран с коммерческой мембраной из ПВДФ (Durapore, Merck) с размером пор 0.45 мкм, применяемой для обессоливания воды методом мембранной дистилляции показывает, что при проведении процесса в сходном режиме она существенно уступает мембранам разработанного нами образца (рис. 5а). Величина максимального потока конденсата, несмотря на несколько большее значение газопроницаемости по сравнению с гибридными мембранами, в 1.5 раза ниже среднего максимального потока через мембраны ТМ (Ti) + ПВДФ (V). Таким образом, гибридные мембраны, состоящие из гидрофильной основы, в качестве которой использована ПЭТФ ТМ с осажденным слоем титана, и высокогидрофобного нановолоконного слоя из ПВДФ показали более высокие значения потока конденсата, чем коммерческая мембрана из ПВДФ (Durapore, Merck), поскольку они обеспечивают более короткий путь прохождения пара через гидрофобный слой вследствие его меньшей толщины и более развитой поровой структуры. Другая часть мембран, которая является гидрофильной по природе, обеспечивает меньшее сопротивление массопереносу. Именно сочетание в составе гибридных мембран незначительного по толщине высокогидрофобного нановолоконного слоя, обладающего развитой



**Рис. 5.** Изменение потока конденсата во времени в процессе МД (а) и коэффициента солезадержания (б) при использовании образцов мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (V) с различной плотностью осажденного нановолоконного слоя и мембраны PVDF Merck.

**Таблица 2.** Сравнение мембран по производительности и селективности разделения в процессе мембранной дистилляции

Параметры	PVDF, Merck	Гибридные мембраны			
		ТМ (Ti) + ПВДФ (5)	ТМ (Ti) + ПВДФ (10)	ТМ (Ti) + ПВДФ (15)	ТМ (Ti) + ПВДФ (20)
Максимальный поток конденсата, кг/м <sup>2</sup> ч	4.68 ± 0.10	7.58 ± 0.15	7.27 ± 0.15	6.78 ± 0.12	6.45 ± 0.12
*Удельная электропроводность кон- денсата, мкСм/см	6.8 ± 0.5	1968 ± 10	1642 ± 10	5.3 ± 0.4	5.6 ± 0.5
*Концентрация соли в конденсате, мг/л	7.95 ± 0.05	934.6 ± 5.4	638.6 ± 3.2	7.96 ± 0.06	5.34 ± 0.05
*Коэффициент солезадержания, %	99.97	96.47	97.59	99.97	99.98

\*После проведения процесса в течение 6 ч.

поровой структурой, с гидрофильной микропори-  
стой основой приводит к повышению производи-  
тельности процесса мембранной дистилляции при  
опреснении водного раствора хлорида натрия.

Следует заметить, в работе [23] при исследова-  
нии процесса мембранной дистилляции с исполь-  
зованием композиционных мембран, состоящих  
из ПЭТФ трековой мембраны с диаметром пор  
0.25 мкм и покрытий, осажденных из активной га-  
зовой фазы, получаемой методом электронно-лу-  
чевого диспергирования ПТФЭ, мы наблюдали  
тенденцию к снижению потока конденсата во вре-  
мени. Потоки конденсата после достижения мак-  
симального значения начинали постепенно сни-  
жаться до окончания эксперимента. Так, уменьше-  
ние потока конденсата на 0.6% регистрировалось  
через 6 часов для композиционной мембраны с по-  
крытием из ПТФЭ толщиной 100 нм. Для мембра-  
ны с осажденным слоем ПТФЭ толщиной 300 нм  
это значение составляло 1.5%, а для мембраны с  
покрытием толщиной 500 нм – 1.7%. Для исход-  
ных трековых мембран из ПЭТФ и ПП наблюдали  
аналогичную зависимость изменения потока кон-  
денсата во времени. Для них также на начальном  
этапе происходило увеличение потока конденсата  
до определенного максимального значения, а за-  
тем величина потока начинала постепенно сни-  
жаться. Нами было высказано предположение, что  
основной причиной снижения производительности  
композиционных и исходных трековых мем-  
бран является, скорее всего, конструкция мем-  
бранно-разделительного модуля. После анализа  
экспериментальных данных мы пришли к выводу,  
что использование в работе [23] в качестве под-  
ложки для мембран, располагаемых в МДМ, по-  
ристого листа из Капролона с низким коэффици-  
ентом теплопроводности (0.35 Вт/м К), по-види-  
мому, приводило к конденсации водяного пара в

порах мембран. Это препятствовало массоперено-  
су на определенном этапе процесса МД и приво-  
дило к снижению производительности во време-  
ни. В данной работе при исследовании процесса  
мембранной дистилляции в качестве подложки  
для мембран, располагаемых в МДМ, мы приме-  
няли пористый лист из латуни, коэффициент те-  
плопроводности которого значительно выше –  
85.5 Вт/м К. В результате замены подложки зна-  
чительного переохлаждения мембран в МДМ не  
наблюдалось и, вероятно, конденсации водяного  
пара в порах не происходило.

Сравнение гибридных мембран по селективно-  
сти разделения при опреснении водного раствора  
хлорида натрия с концентрацией 26.5 г/л (удельная  
электропроводность 49.70 мСм/см) методом мем-  
бранной дистилляции приведено в табл. 2. В табли-  
це также представлены данные по селективности  
разделения для коммерческой мембраны из ПВДФ  
(DuraPore, Merck) с диаметром пор 0.45 мкм. Мож-  
но видеть, исследованные гибридные мембраны  
ТМ (Ti) + ПВДФ (15) и ТМ (Ti) + ПВДФ (20) обе-  
спечивают высокую селективность разделения,  
сопоставимую с селективностью коммерческой  
мембраны из ПВДФ (DuraPore, Merck). В резуль-  
тате проведения процесса мембранной дистилля-  
ции содержание соли в воде снижается в среднем  
более, чем в 4000 раз. Значение коэффициента со-  
лезадержания в исследованном режиме составляет  
99.97–99.98% в течение всего процесса (рис. 5б).  
Для мембран ТМ (Ti) + ПВДФ (5) и ТМ (Ti) +  
ПВДФ (10) наблюдается снижение коэффициен-  
та солезадержания в процессе мембранной дис-  
тилляции (рис. 5б), что, по-видимому, может быть  
объяснено возможным смачиванием поверхности  
нановолоконного слоя мембран вследствие низкой  
плотности осаждения, способствующего проник-  
новению соли в конденсат. Для сравнения укажем,

что исходная ПЭТФ ТМ, обладающая гидрофильными свойствами, имеет низкую селективностью разделения в процессе мембранной дистилляции. Коэффициент солезадержания при разделении водного раствора хлорида натрия с концентрацией 15.0 г/л, как было показано в работе [23], равен 53.45%, а содержание соли в конденсате по окончании проведения процесса составило 6.98 г/л.

Вопрос получения высокоэффективных гибридных мембран разработанного нами образца с целью их применения для обессоливания воды, таким образом, связан с установлением достаточной, но необходимой плотностью нановолоконного слоя из ПВДФ, осажденного на поверхности мембраны ТМ (Ti). С одной стороны, он связан с достаточной плотностью данного слоя, которая приводила бы к заметному повышению угла смачиваемости исходной мембраны (т.е. изготовленные гибридные мембраны обладали бы высокогидрофобными свойствами, но не происходило бы заметного снижения производительности процесса мембранной дистилляции). Эксперименты показали, что для этого достаточно осадить слой с плотностью 6.9 г/м<sup>2</sup>. В этом случае поверхность нановолоконного слоя будет иметь высокогидрофобные свойства. С другой стороны, необходимо выбирать плотность осажденного нановолоконного слоя, обеспечивающую получение высокого коэффициента солезадержания в процессе мембранной дистилляции. Выбор оптимальных значений плотности осажденного слоя ПВДФ, лежащих в диапазоне от  $20.7 \pm 0.2$  до  $27.6 \pm 0.2$  г/м<sup>2</sup> позволяет получать гибридные мембраны с высокогидрофобной поверхностью, обладающие достаточной производительностью и высоким коэффициентом солезадержания. Это делает возможным использование их в процессах мембранной дистилляции при обессоливании воды.

## ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Формирование нановолоконных покрытий из ПВДФ на поверхности мембраны ТМ (Ti) методом электроформования приводит к образованию гибридных мембран, состоящих из трех слоев. Два из них составляют композицию из ПЭТФ трековой мембраны и слоя осажденного титана. Угол смачивания водой немодифицированной поверхности трековой мембраны равен  $72.0 \pm 1^\circ$ . Третий слой, представляющий собой нановолокна из ПВДФ, имеет высокогидрофобные свойства. Угол смачивания этого слоя мало изменяется в зависимости от плотности осаждения и в среднем составляет  $143.3 \pm 1.3^\circ$ .

Изучение морфологии осажденного методом электроформования слоя из ПВДФ с помощью РЭМ показывает, что он представляет собой хаотично расположенные нановолокна, т.е. имеет типичную для нетканых материалов микроструктуру. Нановолокна, образующие пористую систему данного слоя, имеют широкий разброс по размерам. Исследование молекулярной структуры осажденного нановолоконного слоя методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показало, что в его структуре преобладает  $\beta$ -фаза, доля которой составляет 74.2%. Это несколько выше, чем в образце, изготовленном методом литья из раствора, для которого доля  $\beta$ -фазы равна 64.4%.

Гибридные мембраны разработанного образца обеспечивают высокую селективность разделения при обессоливании водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Коэффициент солезадержания в исследованном режиме процесса мембранной дистилляции составляет 99.97–99.98%. Кроме того, они показали более высокие значения потока конденсата, чем коммерческая мембрана из ПВДФ (Durapore, Merck), поскольку гибридные мембраны обеспечивают более короткий путь прохождения пара через высокогидрофобный слой вследствие его меньшей толщины и более развитой поровой структуры. Другая часть мембран, которая является гидрофильной по природе, обеспечивает меньшее сопротивление массопереносу. Именно сочетание в составе гибридных мембран незначительного по толщине высокогидрофобного слоя, обладающего развитой поровой структурой, с гидрофильной микропористой основой приводит к повышению производительности процесса мембранной дистилляции при опреснении водного раствора хлорида натрия. Получаемый в результате МД дистиллят соответствует требованиям к питьевой воде и к технологической воде во многих производствах.

Таким образом, функционализация гидрофильной микропористой мембраны ТМ (Ti) путем осаждения на ее поверхности нановолоконного слоя из ПВДФ позволяет точно настроить химические и физические свойства образующихся гибридных мембран, включая их смачиваемость. Формирование высокогидрофобного слоя из ПВДФ-нановолокон приводит к созданию мембран, обладающих высокой селективностью разделения водного раствора хлорида натрия в процессе мембранной дистилляции. Сочетание в составе гибридных мембран незначительного по толщине высокогидрофобного

нановолоконного слоя, обладающего развитой поровой структурой, с гидрофильной микропористой основой приводит, кроме того, к повышению производительности процесса мембранной дистилляции при обессоливании воды.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.Е. Лизунова и О.Л. Ореловича за проведение электронно-микроскопических исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Объединенного института ядерных исследований. Никаких дополнительных грантов на проведение данного исследования получено не было.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curto D., Franzitta V., Guercio A.* A review of the water desalination technologies // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 670. <https://doi.org/10.3390/app11020670>
2. *Брык М.Т., Нугматуллин П.П.* Мембранная дистилляция // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1114–1129.
3. *Drioli E., Ali A., Macedonio F.* Membrane distillation: Recent developments and perspectives // *Desalination.* 2015. V. 356. P. 56–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028>
4. *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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.028>
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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.016>
6. *Woo Yu.Ch., Tijjing 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.009>
7. *Ulbricht M.* Advanced functional polymer membranes // *Polymer.* 2006. V. 47. P. 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
8. *Blasco E., Sims M.B., Goldmann A.S., Sumerlin B.S., Barner-Kowollik C.* 50th Anniversary perspective: polymer functionalization // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 5215–5252. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00465>
9. *Makvandi P., Iftekhar S., Pizzetti F., Zarepour A., Zare E.N., Ashrafzadeh M., Agarwa T., Padil V.V.T., Mohammadinejad R., Sillanpaa M., Maiti T.K., Perale G., Zarrabi A., Rossi F.* Functionalization of polymers and nanomaterials for water treatment, food packaging, textile and biomedical applications: A review // *Envir. Chem. Lett.* 2021. V. 19. P. 583–611. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01089-4>
10. *Abegunde O.O., Akinlabi E.T., Oladijo O.Ph., Akinlabi S., Ude A.U.* Overview of thin film deposition techniques // *AIMS Materials Science.* 2019. V. 6. P. 174–199. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2019.2.174>
11. *Liu F., Wang L., Li D., Liu Q., Deng B.* A review: the effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification // *RCS Adv.* 2019. V. 9. P. 35417–35428. <https://doi.org/10.1039/c9ra07114h>
12. *Anis Sh. F., Hashaikeh R., Hilal N.* Functional materials in desalination: A review // *Desalination.* 2019. V. 468. P. 114077. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114077>
13. *Assad M. El Haj, Bani-Hanib E., Al-Sawafta I., Issa S., Hmida A., Gupta M., Atiqure R.S.M., Hidouri K.* Applications of nanotechnology in membrane distillation: A review study // *Desalination and Water Treatment.* 2020. V. 192. P. 61–77. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25821>
14. *Farahbakhsh J., Vatanpour V., Khoshnam M., Zargar M.* Recent advancements in the application of new monomers and membrane modification techniques for the fabrication of thin film composite membranes: A review // *Reactive and Functional Polymers.* 2021. V. 166. P. 105015. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105015>
15. *Кравец Л.И., Алтынов В.А., Ярмоленко М.А., Гайнутдинов П.В., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* Осаждение на поверхности трековых мембран гидрофобных полимерных покрытий из активной газовой фазы // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 2. С. 151–162. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020079>
16. *Fan W., Qian J., Bai F., Li Y., Wang C., Zhao Q.-Z.* A facile method to fabricate superamphiphobic polytetrafluoroethylene surface by femtosecond laser pulses // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 644. P. 261–266.

- <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.010>
17. Yong J., Chen F., Yang Q., Jiang Z., Hou X. A review of femtosecond-laser-induced underwater superoleophobic surfaces // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. V. 5. P. 1701370.  
<https://doi.org/10.1002/admi.201701370>
  18. 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.109>
  19. Ju Y., Ai L., Qi X., Li J., Song W. Review on hydrophobic thin films prepared using magnetron sputtering deposition // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3764.  
<https://doi.org/10.3390/ma16103764>
  20. Michels A.F., Soave P.A., Nardi J., Jardim P.L.G., Teixeira S.R., Weibel D.E., Horowitz F. Adjustable, (super)hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 1316–1323.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9449-3>
  21. Grytsenko K., Ksianzou V., Kolomzarov Y., Lytvyn P., Birgit Dietzel B., Schrader S. Fluoropolymer film formation by electron activated vacuum deposition // *Surfaces*. 2021. V. 4. P. 66–80.  
<https://doi.org/10.3390/surfaces4010009>
  22. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Гайнутдинов Р.В., Гильман А.Б., Алтынов В.А., Лизунов Н.Е. Формирование на поверхности трековых мембран супергидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме // *Перспективные материалы*. 2019. № 11. С. 59–74.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-11-59-74>
  23. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В., Гайнутдинов 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 // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 4. С. 433–452.  
<https://doi.org/10.31857/S0040357123040176>
  24. Khayet M., Garcia-Payo M.C., Garcia-Fernandez L., Contreras-Martinez J. Dual-layered electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation // *Desalination*. 2018. V. 426. P. 174–184.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.036>
  25. Huang Y., Huang Q.-L., Liu H., Zhang Ch.-X., You Y.-W., Li N.-N., Xiao Ch.-F. Preparation, characterization, and applications of electrospun ultrafine fibrous PTFE porous membranes // *J. Memb. Sci.* V. 523. P. 317–326.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.019>
  26. Tijing L.D., Choi J.S., Lee S., Kim S.H., Shon H.K. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 453. P. 435–462.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.022>
  27. Subrahmanya T.M., Arshad A.B., Lin P.T., Widakdo J., Makari H.K., Austria H.F.M., Hu Ch.-Ch., Lai J.Y., Hung W.-S. A review of recent progress in polymeric electrospun nanofiber membranes in addressing safe water global issues // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 9638–9663.  
<https://doi.org/10.1039/d1ra00060h>
  28. Nayl A.A., Abd-Elhamid A.I., Awwad N.S., Abdelgawad M.A., Wu J., Mo X., Gomha S.M., Aly A.A., Brase S. Review of the recent advances in electrospun nanofibers applications in water purification // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1594.  
<https://doi.org/10.3390/polym14081594>
  29. Khatri M., Francis L., Hilal N. Modified electrospun membranes using different nanomaterials for membrane distillation // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 338.  
<https://doi.org/10.3390/membranes13030338>
  30. Филатов Ю.Н. Электроформование волоконистых материалов (ЭФВ-Процесс). Москва. 2001, 297 с.
  31. Колобков А.С. Электроформование синтетических волокон и их применение (обзор) // *Наноиндустрия*. 2022. Т.15. № 2. С. 118–127.  
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.118.127>
  32. Виноградов И.И., Петрик Л., Серпионов Г.В., Нечаев А.Н. Композитная мембрана на основе трековой мембраны и нанокаркаса хитозана // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 6. С. 447–459.  
<https://doi.org/10.1134/S2218117221060092>
  33. Виноградов И.И., Андреев Е.В., Н. Юшин Н.С., Сохацкий А.С., Алтынов В.А., Густова М.В., Вершинина Т.Н., Зиньковская И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Гибридная мембрана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме // *Теоретические основы химической технологии*. 2023. Т. 57. № 4. С. 479–492.  
<https://doi.org/10.31857/S0040357123040176>
  34. Pereo O., Uche C., Bublikov P.S., Bode-Aluko C., Rossouw A., Vinogradov I.I., Nechaev A.N., Opeolu B., Petrik L. Chitosan/PEO nanofibers electrospun on metallized track-etched membranes: fabrication and characterization // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 20. P. 100416.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100416>
  35. Rossouw A., Olejniczak A., Olejniczak K., Gorberg B., Vinogradov I., Kristavchuk O., Nechaev A., Petrik L., Perold W., Dmitriev S. Ti and TiO<sub>2</sub> magnetron sputtering in roll-to-roll fabrication of hybrid membranes // *Surf. Interf.* 2022. V. 31. P. 101975.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101975>
  36. Demina T.S., Frolova A.A., Istomin A.V., Kotova S.L., Piskarev M.S., Bardakova K.N., Yablokov M.Y., Altynov V.A., Kravets L.I., Gilman A.B., Akopova N.A., Timashev P.S. Coating of polylactide films by chitosan: Comparison of methods // *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. V. 137. № 3. P. 48267.  
<https://doi.org/10.1002/app.48287>

37. *Apel P.Yu., Dmitriev S.N.* Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // *Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 2. P. 013002.  
<https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/013002>
38. *Almarzoqi F.A., Bilad M.R., Arafat H.A.* Development of PVDF membranes for membrane distillation via vapour induced crystallisation // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 77. P. 164–173.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.031>
39. *Huhtamäki T., Tian X., Korhonen J.T., Ras R.H.A.* Surface-wetting characterization using contact angle measurements // *Nature Protocols.* 2018. V. 13. P. 1521–1538.  
<https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
40. *Essalhi M., Khayet M.* Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 433. P. 167–179.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.056>
41. *Larkin P.J.* *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation.* Waltham: Elsevier. 2011, 228 p.
42. *Россоу А., Виноградов И.И., Серпионов Г.В., Горберг Б.Л., Молоканова Л.Г., Нечаев А.Н.* Композитная трековая мембрана, получаемая методом магнетронного напыления нанослоя титана // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 3. С. 200–213.  
<https://doi.org/10.31857/S2218117222030038>
43. *Lovinger A.J.* Poly(vinylidene fluoride). In *Developments in Crystalline Polymers* // Springer Dordr. 1982. P. 195–273.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-009-7343-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7343-5_5)
44. *Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.R.M., Li K.* Progress in the production and modification of PVDF membranes // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 375. P. 1–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
45. *Kang G.-D., Cao Y.-M.* Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 463. P. 145–165.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
46. *Martins P., Lopes A.C., Lancers-Mendez S.* Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 683–706.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>
47. *Kumarasinghe H.U., Bandara L.R.A.K., Bandara T.M.W.J., Senadeera G.K.R., Thotawatthage C.A.* Fabrication of  $\beta$ -phase poly(vinylidene fluoride) piezoelectric film by electrospinning for nanogenerator preparations // *Ceylon J. Sci.* 2021. V. 50. P. 357–363.  
<https://doi.org/10.4038/cjs.v50i5.7925>
48. *Lei T., Cai X., Wang X., Yu L., Hu X., Zheng G., Lv W., Wang L., Wu D., Sun D., Lin L.* Spectroscopic evidence for a high fraction of ferroelectric phase induced in electrospun polyvinylidene fluoride fibers // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 24952–24958.  
<https://doi.org/10.1039/c3ra42622j>
49. *Quere D.* Wetting and roughness // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>
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. *Racz G., Kerker S., Kovacs Z., Vatai G., Ebrahimi M., Czermak P.* Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes // *Per. Pol. Chem. Eng.* 2014. V. 58. № 2. P. 81–91.  
<https://doi.org/10.3311/PPCh.2179>
52. *Liao Y., Wang R., Tian M., Qiu Ch., Fane A.G.* Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 425–426. P. 30–39.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.023>

## FORMATION OF HYBRID MEMBRANES FOR WATER DESALINATION BY THE METHOD OF MEMBRANE DISTILLATION

I. I. Vinogradov, N. A. Drozhzhin, L. I. Kravets, A. Rossouw,  
T. N. Vershinina, A. N. Nechaev

A method has been developed for the formation of hybrid membranes consisting of a hydrophilic microporous substrate and a hydrophobic nanofiber polymer layer deposited by electroforming. A track-etched membrane made of polyethylene terephthalate was used as a hydrophilic microporous substrate, on the surface of which a thin layer of titanium was applied by magnetron sputtering to ensure adhesion of the nanofiber layer. Simultaneously, the titanium coating was used to make a conductive track-etched membrane that served as a collector electrode. It is shown that the application of this method for the formation of polymer coatings when used as a starting material for the formation of polyvinylidene fluoride nanofibers makes it possible to obtain a layer with highly hydrophobic properties, the water contact angle of the surface of which, depending on the deposition density, averages  $143.3 \pm 1.3^\circ$ . A study

of the morphology of the nanofiber coating shows that it has a microstructure typical of non-woven materials. The nanofibers forming the porous system of this layer have a wide range in size. The study of the molecular structure of the nanofiber layer by IR-Fourier spectroscopy and X-ray diffraction analysis showed that its structure is dominated by the  $\beta$ -phase, which is characterized by a maximum dipole moment. It is been shown that the hybrid membranes of the developed sample provide high separation selectivity when desalting an aqueous solution of sodium chloride with a concentration of 26.5 g/l by membrane distillation. The salt rejection coefficient for membranes with a nanofiber layer density from  $20.7 \pm 0.2$  to  $27.6 \pm 0.2$  g/m<sup>2</sup> in the studied mode of the membrane distillation process is 99.97–99.98%. It has been established that the use of a highly hydrophobic nanofiber layer with a developed pore structure in combination with a hydrophilic microporous base makes it possible to increase the productivity of the membrane distillation process. The value of the maximum condensate flow through the membranes is on average 7.0 kg m<sup>2</sup>/h and its depends on the density of the deposited nanofiber layer.

*Keywords:* hydrophilic track-etched membrane, electroforming of nanofibers, polyvinylidene fluoride, highly hydrophobic layer, hybrid membranes, water desalination

УДК 544.77:541.18

## УПРАВЛЕНИЕ СМАЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ

© 2024 г. Е. Н. Голубина\*, Н. Ф. Кизим

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева,  
ул. Дружбы, 8, Новомосковск, 301650 Россия

\*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 19.07.2024 г.

Показана возможность управления смачивающей способностью материала, синтезированного в межфазном слое гетерогенной системы жидкость/жидкость, локальным колебательным воздействием. Исследовано влияние природы органической кислоты, металла и разбавителя на краевой угол материала, адгезированного к различным подложкам. Установлено, что при локальном колебательном воздействии синтезируется материал более упорядоченной структуры, с более высокой шероховатостью и меньшим содержанием воды, и, как следствие, с более высоким значением краевого угла. На исследованных подложках получены гидрофобные покрытия с краевыми углами от 100 до 163°, сохраняющие в течение длительного времени свои водоотталкивающие свойства в атмосферных условиях.

*Ключевые слова:* краевой угол, гидрофобные покрытия, межфазный синтез, резонанс, самосборка  
**DOI:** 10.31857/S0023291224050033 **EDN:** AAZRPS

### ВВЕДЕНИЕ

Придание водоотталкивающих свойств защитным покрытиям различного назначения является одной из задач коллоидной химии. Гидрофобные покрытия защищают поверхности от обледенения и предотвращают коррозию металлических материалов [1–6]. Образование льда на поверхности технических устройств ухудшает эксплуатационные характеристики и может привести к нарушению соединения материалов, потере мощности, повреждению авиационного, телекоммуникационного, энергетического и транспортного оборудования [3]. Обледенение является одной из важнейших проблем авиации. Образование льда на передних кромках конструкций летательных аппаратов может привести к заметным изменениям их аэродинамических характеристик [3]. Кроме того, особого внимания заслуживает и проблема обледенения линий электропередач. Наличие льда толщиной 6–7 см на проводах приводит к их обрыву [4]. В строительстве применение гидрофобных материалов предотвратит проникновение воды в конструкцию. Это приведет к отсутствию трещин в бетоне и, в конечном счете, к локальному увеличению прочности конструкции

[5]. Создание гидрофобных материалов важно и для оборонных технологий, например, для пропитки палаток, повышения антикоррозионных свойств изделий, т. е., для улучшения эксплуатационных и технических характеристик различных средств вооружения [6, 7].

Водоотталкивающие покрытия необходимы для защиты от воздействия вредных водорастворимых веществ в окружающей среде [8–10].

Разработка способов получения гидрофобных покрытий находится в центре внимания исследователей. Методы их создания можно разделить на две группы: в первой в композицию вводят водоотталкивающие добавки; во второй осуществляют модифицирование материала уже готовым покрытием. Одним из методов, позволяющих получать покрытия, стабильные к изменениям pH и устойчивые к растворителям, является метод химической модификации поверхности. Гидрофобизация оксидных и металлических материалов методом химического модифицирования поверхности описана, в частности, в работе [11]. Установлено, что наиболее эффективные модификаторы представляют собой

соединения, содержащие алкильный или фторалкильный радикал и функциональную группу, способную к химическому взаимодействию с подложкой. Авторы [12] получили гидрофобное покрытие ( $141.8^\circ$ ) на основе смеси, содержащей модифицированные наночастицы и нефторированную акриловую смолу, модифицированную кремнием.

Одним из методов получения материалов с заданной смачиваемостью является межфазный синтез, сущность которого заключается во взаимодействии реагентов, растворенных в отдельных фазах двухфазной жидкостной системы. В межфазном синтезе реакция протекает на границе раздела фаз и образующийся в результате продукт реакции локализуется в одной из несмешивающихся жидкостей или на межфазной границе. Возможность получения межфазным синтезом гидрофобных покрытий на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов лантаноидов описана в работах [13–15]. В обзоре [13] обобщены результаты исследований в области межфазного синтеза материалов на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, рассмотрены механизмы формирования межфазных образований, описаны свойства материалов межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов лантаноидов, полученных как при локальном колебательном воздействии, так и при его отсутствии. Состояние материала на подложке может быть неустойчивым. Проявление неустойчивости состояния Касси-Бакстера и переход к состоянию Венцеля материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов лантаноидов, синтезированных как при локальном колебательном воздействии, так и при его отсутствии описан в работе [14]. Получение материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов металлов с заданной величиной краевого угла путем изменения природы растворителя, соли металла и числа нанесений показано в [15].

Кроме изменения химического состава, для получения гидрофобных покрытий необходимо создавать развитый рельеф поверхности с определенной шероховатостью. В работе [16] показано, что для получения химически стойких покрытий необходим подбор режима подготовки образцов для нанесения гидрофобизатора индивидуально для каждого материала. С использованием наносекундной лазерной обработки с последующим химическим осаждением фтороксисилана из паровой фазы авторам удалось получить супергидрофобные покрытия на поверхности вольфрама и сплава алюминия D16 с краевым углом более  $170^\circ$ .

Частичная или полная потеря гидрофобных свойств является основной проблемой при разработке водоотталкивающих покрытий. Разрушение топографических элементов поверхности, появление дефектов под влиянием термического или химического воздействия [17] являются причинами снижения гидрофобных свойств. Например, авторы работы [18] получили супергидрофобные покрытия на основе полидиметилсилоксана со значением краевого угла  $161^\circ$ , но не обладающие достаточной когезионной прочностью, вследствие наличия множественных трещин и пор. Каждый цикл заморозки-разморозки приводит к удалению гидрофобизирующей добавки или разрушению покрытия, и, как следствие, снижению гидрофобных свойств [19]. Поиск способов сохранности гидрофобности покрытия также находится во внимании исследователей.

Целью настоящей работы является иллюстрация возможности управления смачивающей способностью материалов межфазных образований на основе солей металлов органических кислот локальным колебательным воздействием в межфазном слое гетерогенной жидкостной системы через изменение структуры материала и шероховатости поверхности материала, перенесенного на подложку, а также оценка сохранности гидрофобных свойств покрытий.

На основании проведенных исследований впервые показано, что локальное колебательное воздействие в межфазном слое приводит к изменению структуры материала межфазных образований на основе стеаратов, миристов металлов и шероховатости поверхности в системах с органическими кислотами, позволяя получать материалы с заданной смачиваемостью. Впервые показано, что материал межфазных образований, адгезированный к различным подложкам, сохраняет свои гидрофобные свойства во времени.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использованы хлориды *f*-элементов: Pr(III) (CAS No. 10361-79-2), Nd(III) (CAS No. 10024-93-8), Ho(III) (CAS No. 14914-84-2), Yb(III) (CAS No. 19423-87-1) и *d*-элементов квалификации “х. ч.”: Zn(II) (ГОСТ 4529-78), органические растворители квалификации “х. ч.”: гептан (ТУ 2631-179-44493179-2014), толуол (ТУ 2631-02044493179-98), хлороформ (ТУ 2631-066-44493179-01), декан (ТУ 2631-154-44493179-13) и органические кислоты: стеариновая (CAS

№. 57-11-4), миристиновая (CAS No. 544-63-8) и ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) фирмы Aldrich (CAS No. 298-07-7).

Для изучения влияния механических колебаний на краевой угол использовали пластины из стекла, алюминиевого сплава (дюраль марки Д18), меди (марки М2), железа. Кроме того, материал наносили на алюминиевый и медный провод, хлопчатобумажную ткань и кожу. Перед нанесением материала межфазных образований подложки мыли под проточной водой от пыли и грязи, затем промывали дистиллированной водой, сушили и обезжировали этиловым спиртом.

Материал межфазных образований был получен следующим образом. В стеклянную ячейку цилиндрической формы с площадью межфазной поверхности  $14.18 \text{ см}^2$  наливали 8 мл жидкости, плотность которой выше (водный раствор соли или раствор органической кислоты в хлороформе). Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора жидкости, плотность которой ниже (раствор органической кислоты в гептане (декане) или водный раствор соли). В случае проведения экспериментов при наличии колебательного воздействия на межфазную поверхность воздух/раствор помещали виброэлемент, изготовленный из фторопласта в сечении в виде треугольной призмы размером  $8 \times 5 \times 5 \text{ мм}$ , высотой 4 мм. Виброэлемент устанавливали ребром на границу раздела в 5 мм от стенки ячейки и приводили в движение электродинамической головкой, напряжение на клеммы которой подавалось от генератора низкочастотных сигналов.

Перенесение материала межфазных образований на пластину проводили способом, подобным способу перенесения на носитель пленок Лэнгмюра-Блоджетт с межфазной поверхности жидкость-воздух. В случае нанесения одного слоя материала сначала устанавливали в ячейку пластинку размером  $24 \times 16 \times 2 \text{ мм}$ , затем приливали более легкую жидкость и через заданное время медленно извлекали пластинку. Для создания двухслойного покрытия ту же пластинку узким торцом вертикально с помощью микрометрической подачи (с постоянной скоростью  $\sim 1 \text{ мм/с}$ ) погружали через слой легкой жидкости и межфазную поверхность в тяжелую жидкость на глубину 10 мм. Выдерживали пластинку в течение 20 с в неподвижном состоянии, а затем медленно извлекали из системы. Извлеченный фрагмент материала межфазных образований промывали водой, органическим разбавителем и высушивали на воздухе.

Краевой угол определяли с помощью оптического анализатора контактного угла OCA 25 (DataPhysics Instruments GmbH, Германия). Объем выдавливаемой капли воды 3 мкл. Измерение краевого угла проводили через 20 с после нанесения капли воды при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха в лаборатории 35–40%.

Для построения рельефа модифицированной материалом межфазных образований поверхности и определения средней арифметической шероховатости ( $Ra$ ) использовали нанотехнологический комплекс NanoTutor (ООО “НТ-СПб”, Россия).

Для определения размера частиц, содержания воды, размерно-морфологических характеристик и структуры материала межфазных образований использовали сухие образцы, предварительно снятые с поверхности пластины.

Размерно-морфологические характеристики образцов материала межфазных образований изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-IT300LV (Jeol, Япония) с диаметром электронного зонда около 5 нм и током зонда менее 0.5 нА (рабочее напряжение 20 кВ). СЭМ-сканирование проводилось с использованием низкоэнергетических вторичных электронов и обратно рассеянных электронов в низком вакууме для устранения заряда. Подготовку образцов для СЭМ проводили следующим образом. Порошки материала межфазных образований наносили на углеродные двусторонние проводящие ленты. Размер структур, наблюдаемых на СЭМ-изображениях, измерялся как максимальный диаметр их сечения.

Для определения структуры материала межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке (источник рентгеновского излучения со следующими параметрами:  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , напряжение на электродах 30 кВ, сила тока 30 мА, углы  $2\theta$  в диапазоне  $3\text{--}50^\circ$ , шаг изменения угла  $0.02^\circ$  с экспозицией 0.6; скорость  $2^\circ/\text{мин}$ ; графитовый монохроматор перед детектором). Подготовку образцов для РФА проводили следующим образом. Материал межфазных образований измельчали в агатовой ступке и запрессовывали в кювету прибора. Размер кристаллита определяли по уравнению Селякова-Шеррера [21] с поправками на монохроматичность и режим

съемки; долю кристалличности с помощью программы, входящей в комплектацию прибора.

Для определения размера частиц сухие образцы диспергировали в соответствующем растворителе при ультразвуковом воздействии в течение 1 ч. Затем на приборе Nanoflex II (Colloid Metrix GmbH, Германия) записывали кривые распределения частиц по размерам диспергированного в соответствующем растворителе материала межфазных образований и фиксировали средний размер частиц с интенсивностью полного распределения (далее – средний радиус).

Для определения содержания воды в материале (титратор Фишера кулонометрический ПЭ-9210, Экрос, Россия) предварительно сухие образцы растворяли в толуоле. Эксперимент проводили следующим образом. На аналитических весах взвешивали пустой шприц и шприц с растворителем, по разности между значениями находили массу пробы, которую вводили в цифровое окно прибора. Закалывали растворитель в порт ввода пробы ячейки с диафрагмой и начинали титрование. По окончании процесса титрования введенной пробы содержание воды отображается в окне результатов измерения. Аналогично определяли содержание воды в исследуемом образце. По разнице между полученными значениями определяли содержание воды в составе материала межфазных образований.

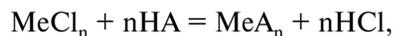
Для оценки стабильности полученных покрытий при резких изменениях температуры были проведены следующие эксперименты. В пластиковые кюветы, заполненные водой, помещали стеклянную, дюралевую, медную или железную пластинки, покрытые материалом межфазных образований. Систему охлаждали до  $-20^{\circ}\text{C}$  в морозильной камере и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов, чтобы гарантировать, что вода внутри кювет полностью замерзла. По истечении времени кюветы с образцами извлекали и выдерживали на воздухе при комнатной температуре  $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. Затем пластины извлекали, высушивали на воздухе и измеряли краевой угол, и цикл заморозки-разморозки повторяли вновь. Все эксперименты проводились при относительной влажности  $42 \pm 8\%$ .

Выбор составов исследуемых систем обусловлен рядом причин. Выбор солей металлов основывался на ранее опубликованных результатах [21] и предварительно выполненных нами исследованиях с солями бария, алюминия, железа (III)

с ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой, которые, будучи перенесенными на стеклянную подложку, придавали поверхности гидрофильность. Выбор органических кислот обусловлен их потенциальной пригодностью, доступностью, стоимостью, их физико-химических характеристиках (строение молекул) и двухфазных систем с ними (в частности, межфазного натяжения). Выбор растворителей органических кислот основывался на учете интенсивности развиваемой в системе спонтанной поверхностной конвекции, зависящей от энергетической неоднородности формирующейся поверхности, влияющей на рельеф поверхности материала, переносимого на подложку. По нашему мнению, выбранные составы систем являются представительными для отображения основных закономерностей формирования материала межфазных образований в системах с органическими кислотами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Межфазный синтез материала межфазных образований основан на протекании химической реакции между катионом металла, находящимся в водном растворе, и молекулами органической кислоты, растворенной в органическом растворителе



где HA – органическая кислота (стеариновая, миристиновая или ди-(2-этилгексил) фосфорная).

Соль органической кислоты, образующаяся в результате реакции, не растворима ни в водной, ни в органической фазах. Молекулы возникшей соли адсорбируются на межфазной поверхности, агрегируют, образуя в результате самосборки наночастицы. Поскольку рассматриваемые жирные кислоты являются поверхностно-активными веществами, они способны адсорбироваться на поверхности наночастиц. Образующийся структурно-механический барьер подавляет их дальнейший рост. В межфазном слое системы формируется визуально наблюдаемый материал межфазных образований. Такой представляется химическая картина процесса. Однако ситуация осложняется развитием в системе спонтанной поверхностной конвекции (СПК), возникающей ввиду энергетической неоднородности межфазной поверхности. СПК представляет собой спонтанное движение в области межфазного слоя гетерогенной жидкостной системы. Процесс самосборки наночастиц в данном случае является неуправляемым и, как следствие, свойства наноматериала могут

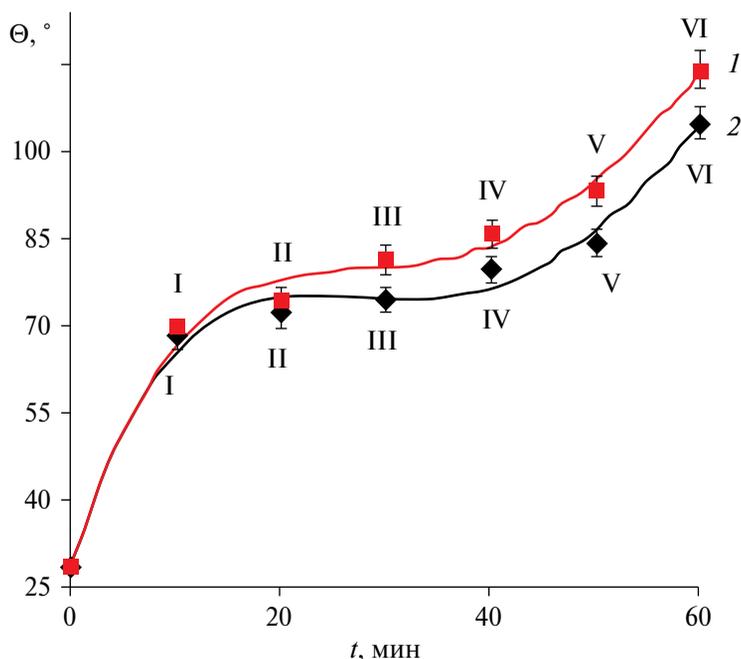
меняться. Воздействие силового поля увеличивает интенсивность движения наночастиц и создает условия для стабилизации, препятствующей их слипанию. Локальный подвод энергии к межфазному слою приводит к большому числу вариантов полученных функциональных наноструктурированных материалов, ввиду формирования структур с разной степенью порядка.

При наложении на систему локального колебательного воздействия в межфазном слое синтезируется материал с более высоким значением краевого угла (рис. 1).

Материал межфазных образований, синтезируемый в поле колебаний, содержит большее количество соли (ди-(2-этилгексил) фосфата, миристора

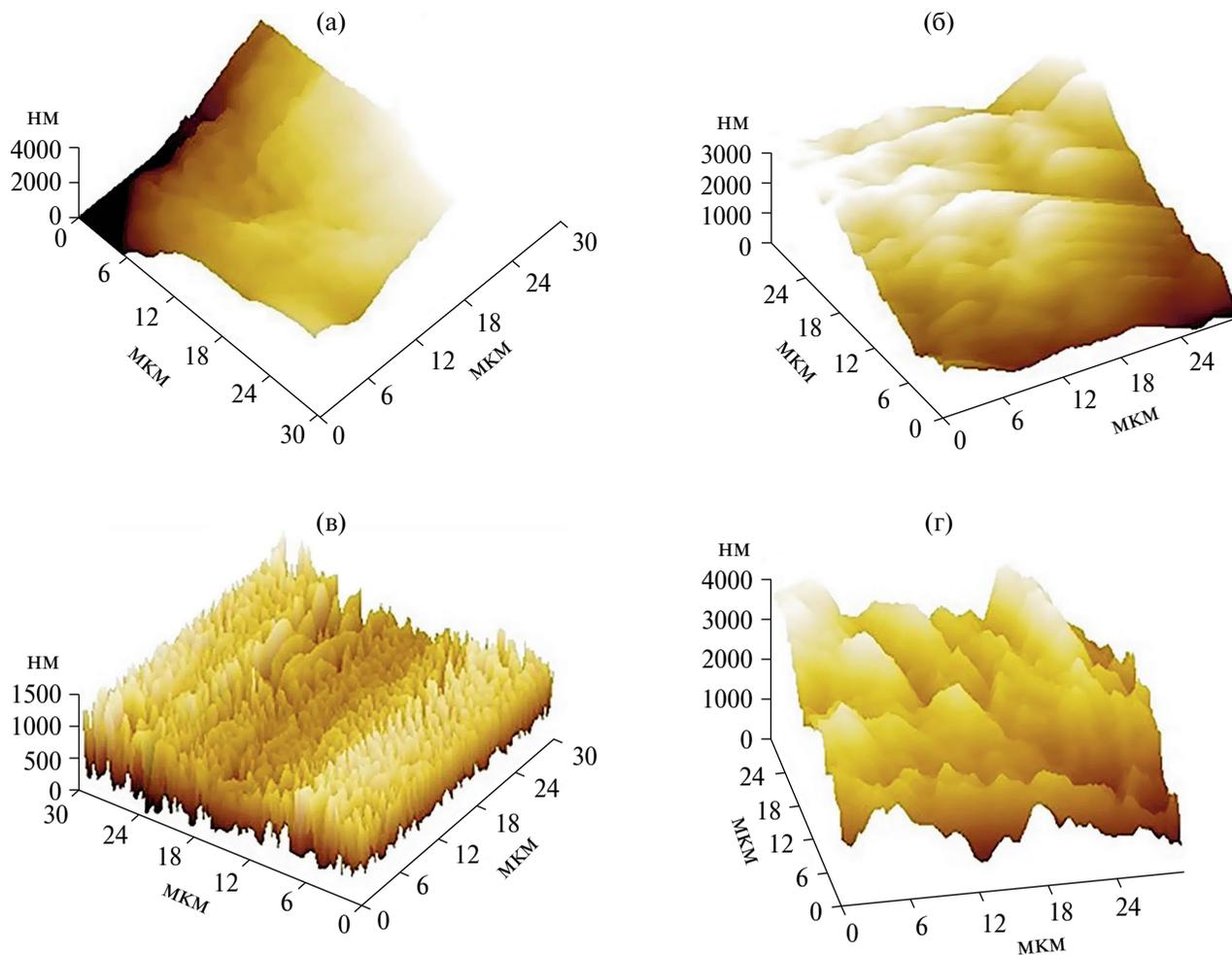
или стеарата) металла. Кроме того, он имеет более высокую шероховатость и долю кристалличности, а также в его составе меньше воды (табл. 1). Локальный подвод механической энергии приводит к изменению рельефа поверхности (рис. 2) и формированию в системе материала более упорядоченной структуры (рис. 3, 4).

Материал межфазных образований, полученный при локальном колебательном воздействии при межфазном синтезе, имеет индекс полидисперсности менее 0.1, что в соответствии с ISO 22412:2008, указывает на то, что наночастицы являются не агрегированными. Это подтверждает ранее высказанное предположение об усилении относительного движения частиц и подавления процесса их слипания.

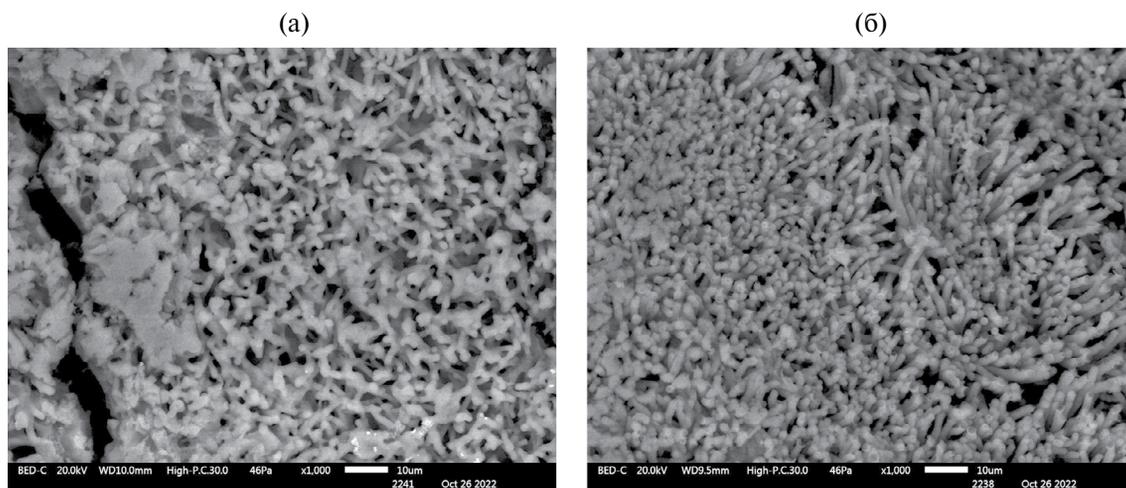


	I	II	III	IV	V	VI
Кривая 1						
Кривая 2						

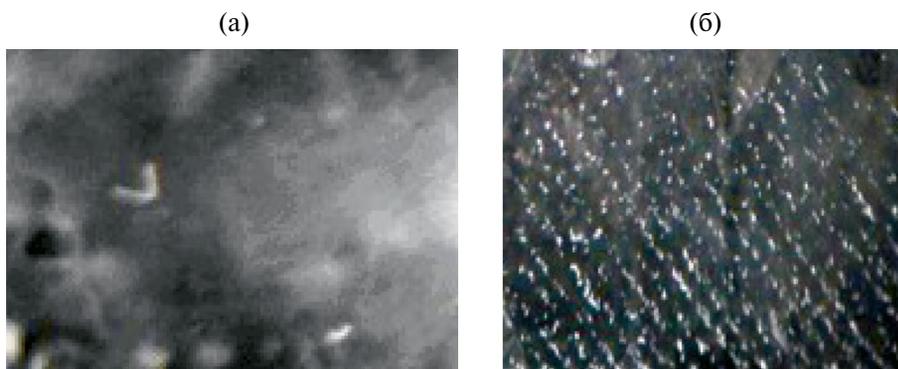
**Рис. 1.** Зависимость краевого угла материала, перенесенного на стеклянную пластинку, и изменение формы капли воды от времени синтеза в системе 0.10 М водный раствор  $\text{YbCl}_3$  / 0.05 М раствор стеариновой кислоты в хлороформе при наложении на систему локального колебательного воздействия (1) и его отсутствии (2). Резонансная частота 5.1 кГц.



**Рис. 2.** Рельеф поверхности материала межфазных образований на основе стеарата иттербия (а, б) или ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия (в, г), перенесенного на стеклянную пластинку, при наложении на систему механического воздействия (б, г) и его отсутствии (а, в). Система 0.10 М водный раствор  $\text{YbCl}_3$  / 0.05 М раствор стеариновой кислоты или Д2ЭГФК в гептане. Резонансная частота 6.6 кГц.



**Рис. 3.** СЭМ-изображения материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия, синтезированных при наложении механических колебаний (б) и их отсутствии (а). Система 0.10 М водный раствор  $\text{YbCl}_3$  / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Резонансная частота 6.6 кГц.



**Рис. 4.** Фотографические изображения материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфата неодима, адгезированного к стеклянной пластинке, синтезированного при наложении на систему локального колебательного воздействия (б) и его отсутствии (а). Система 0.10 М водный раствор  $\text{NdCl}_3$  / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Резонансная частота 6.6 кГц.

**Таблица 1.** Влияние колебательного воздействия на состав и структуру материала\*

Исследуемый параметр	Материал межфазных образований на основе стеарата иттербия		Материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия	
	без поля	в поле колебаний	без поля	в поле колебаний
Содержание Yb, %	$6.04 \pm 0.28$	$8.17 \pm 0.31$	$15.6 \pm 1.12$	$17.4 \pm 0.87$
Средняя арифметическая шероховатость ( $Ra$ ), нм	$176.6 \pm 23.5$	$251.9 \pm 27.4$	$317.3 \pm 21.3$	$486.2 \pm 22.9$
Содержание воды, %	$4.70 \pm 0.20$	$4.00 \pm 0.18$	$4.0 \pm 0.15$	$2.5 \pm 0.11$
Доля кристалличности, %	$12.7 \pm 0.5$	$17.4 \pm 0.4$	$29.2 \pm 0.5$	$31.3 \pm 0.5$
Средний радиус частиц, нм	51.0	32.5	15.5	9.9
Индекс полидисперсности	$0.23 \pm 0.02$	$0.08 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.02$	$0.07 \pm 0.01$
Краевой угол, °	$111.2 \pm 2$	$123.5 \pm 2$	$122.5 \pm 2$	$151.4 \pm 2$

\* Система 0.10 М водный раствор хлорида иттербия pH 5.3 / 0.05 М раствор кислоты в гептане. Резонансная частота 6.6 кГц.

Частоту колебаний виброэлемента, отвечающую точке максимума, на зависимости краевого угла поверхности материала межфазных образований, перенесенного на подложку, назовем “резонансной” (рис. 5). Она сложным образом зависит от свойств системы [21–23]. Величина краевого угла материала межфазных образований на основе стеаратов металлов практически не зависит от природы растворителя. Ранее в работе [23] было показано влияние природы растворителя на краевой угол в системах материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов металлов при колебательном воздействии.

В табл. 2, 3 показана возможность модифицирования материалом межфазных образований различных поверхностей. При сохранении одного и того же иона металла материал межфазных

образований на основе стеариновой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) имеет более высокие значения краевого угла по сравнению с таковым для миристиновой кислоты ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ), что, по-видимому, обусловлено более длинным углеводородным радикалом, в случае стеариновой кислоты и более высокой гидрофобностью поверхности. Материал межфазных образований на основе Д2ЭГФК ( $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$ ) содержит меньше воды (табл. 1) в составе, обладает более высокой шероховатостью и, как следствие, имеет более высокие значения краевого угла. Величина краевого угла материала межфазных образований на основе  $f$ -элементов выше по сравнению с  $d$ -элементами, что связано с большим количеством соли металла (ди-(2-этилгексил) фосфат, миристант или стеарат металла) и меньшим содержанием воды в составе материала. Кроме того, при использовании солей  $d$ -элементов

**Таблица 2.** Модифицирование различных поверхностей материалом межфазных образований, синтезируемым при отсутствии колебательного воздействия\*

Материал	Краевой угол ( $\theta$ ), °						
	без нанесения	при нанесении на поверхность материала на основе					
		стеарата цинка	стеарата иттербия	миристата цинка	миристата иттербия	ди-(2-этилгексил) фосфата цинка	ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия
Стекло	27	107 ± 2	112 ± 2	104 ± 2	110 ± 2	78 ± 2	135 ± 3
Медный провод	45	105 ± 2	108 ± 2	103 ± 2	108 ± 2	81 ± 2	115 ± 3
Хлопчатобумажная ткань	0	15 ± 2	20 ± 2	12 ± 2	18 ± 2	13 ± 2	28 ± 1
Алюминиевый сплав	48	104 ± 2	110 ± 2	100 ± 2	108 ± 2	85 ± 2	125 ± 3
Кожа	67	99 ± 2	107 ± 2	93 ± 3	100 ± 2	84 ± 2	115 ± 3
Железо	64	105 ± 2	107 ± 2	102 ± 2	108 ± 2	79 ± 2	112 ± 3

\* Система 0.10 М водный раствор хлорида металла / 0.05 М раствор кислоты в гептане.

**Таблица 3.** Модифицирование различных поверхностей материалом межфазных образований, синтезируемым при наложении колебательного воздействия резонансной частоты\*

Материал	Краевой угол ( $\theta$ ), °						
	без нанесения	при нанесении на поверхность материала на основе					
		стеарата цинка	стеарата иттербия	миристата цинка	миристата иттербия	ди-(2-этилгексил) фосфата цинка	ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия
Стекло	27	112 ± 2	118 ± 2	105 ± 2	112 ± 3	89 ± 2	163 ± 3
Медный провод	45	112 ± 2	121 ± 2	107 ± 2	110 ± 3	90 ± 2	121 ± 2
Хлопчатобумажная ткань	0	23 ± 2	32 ± 2	18 ± 2	28 ± 1	33 ± 2	40 ± 2
Алюминиевый сплав	48	110 ± 2	115 ± 2	105 ± 2	112 ± 3	89 ± 2	122 ± 2
Кожа	67	105 ± 2	110 ± 2	102 ± 3	111 ± 3	91 ± 2	122 ± 2
Железо	64	110 ± 2	117 ± 2	107 ± 2	114 ± 3	90 ± 2	130 ± 2

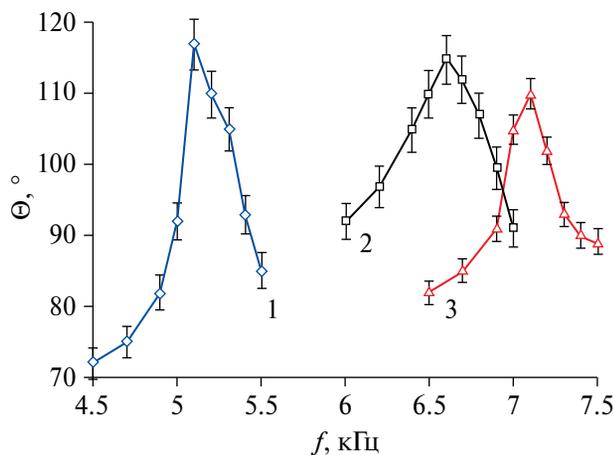
\* Система 0.10 М водный раствор хлорида металла / 0.05 М раствор кислоты в гептане. Резонансная частота 6.6 кГц.

формируется двумерная пленка, а при использовании солей  $f$ -элементов – трехмерная, которая является более прочной. Ранее нами [13] было показано, что при переходе от лантана к лютецию материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов лантаноидов приобретает более гидрофобные свойства, что обусловлено лантаноидным сжатием и, как следствие, более высокой вероятностью образования структуры и более высокой долей кристалличности.

В табл. 4 представлено влияние количества нанесений на величину краевого угла. Второе покрытие увеличивает гидрофобность модифицируемой поверхности, а четвертое – не изменяет значение краевого угла, поскольку ни рельеф поверхности, ни состав приповерхностного слоя после второго покрытия не изменяются.

После 20 циклов заморозки-разморозки значение краевого угла материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия, синтезированного при локальном колебательном воздействии, остались постоянными для модифицированной: стеклянной подложки  $160 \pm 8^\circ$ , дюралевой и медной  $118 \pm 7^\circ$ , железной  $127 \pm 5^\circ$ . В случае материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия, синтезированного при отсутствии локального колебательного воздействия, значение краевого угла уменьшилось для модифицированной: стеклянной подложки со  $135$  до  $118^\circ$ , дюралевой со  $125$  до  $108^\circ$ , медной со  $115$  до  $105^\circ$ , железной со  $112$  до  $105^\circ$ .

Для полученных покрытий проведен анализ сохранения гидрофобных свойств модифицированных



**Рис. 5.** Зависимость краевого угла материала, перенесенного на стеклянную пластинку, от частоты колебаний виброэлемента в период его межфазного синтеза в системе 0.10 М водный раствор  $\text{HoCl}_3$  / 0.05 М раствор стеариновой кислоты в хлороформе (1), гептане (2), декане (3).

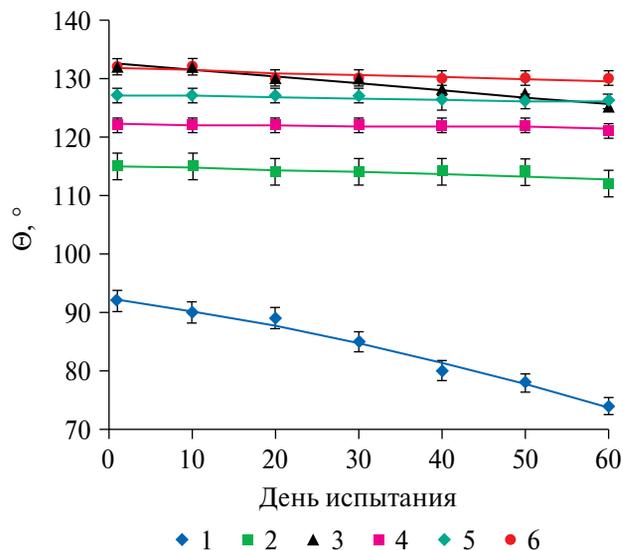
поверхностей и тканей. Материал, нанесенный на алюминиевый и медный провод, хорошо удерживается; гидрофобные свойства модифицированных поверхностей сохраняются в течение длительного времени (рис. 6).

Алюминиевый провод, покрытый тонкой пленкой материала межфазного образования, на открытом воздухе (диапазон температур от +10 до  $-20^\circ\text{C}$  и влажность от 60 до 98%) характеризуется постоянством свойств. Величина краевого угла в течение двух месяцев практически не изменилась, т. е. полученный материал межфазных образований является устойчивым к внешним воздействиям (осадки, солнечные лучи).

**Таблица 4.** Значения краевых углов материалов, перенесенных на стеклянную подложку, через 60 минут от начала опыта\*

Материал межфазных образований на основе	Число покрытий		
	1	2	4
	Краевой угол, °		
ди-(2-этилгексил) фосфата цинка	$72 \pm 2$	$78 \pm 2$	$78 \pm 2$
ди-(2-этилгексил) фосфата празеодима	$80 \pm 3$	$86 \pm 2$	$85 \pm 3$
ди-(2-этилгексил) фосфата гольмия	$117 \pm 2$	$128 \pm 3$	$127 \pm 4$
ди-(2-этилгексил) фосфата иттербия	$132 \pm 2$	$135 \pm 2$	$137 \pm 2$
стеарата цинка	$102 \pm 2$	$104 \pm 2$	$104 \pm 3$
стеарата празеодима	$104 \pm 2$	$107 \pm 2$	$108 \pm 2$
стеарата гольмия	$106 \pm 2$	$108 \pm 2$	$107 \pm 2$
стеарата иттербия	$107 \pm 2$	$110 \pm 2$	$111 \pm 3$

\* Система: 0.10 М водный раствор хлорида металла pH 5.3 / 0.05 М раствор кислоты в гептане.



**Рис. 6.** Изменение краевого угла алюминиевого сплава, модифицированного материалом межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов: цинка (1), празеодима (2), гольмия (3), стеаратов: цинка (4), празеодима (5), гольмия (6) от времени. Система 0.10 М водный раствор хлорида металла / 0.05 М раствор стеариновой кислоты или Д2ЭГФК в гептане.

Уменьшение краевого угла может быть следствием разрушения топографических элементов и/или вхождением воды в состав материала. Аналогичные данные были получены и для материала межфазных образований на основе стеарата иттербия.

Локальные механические колебания в межфазном слое гетерогенной системы двух несмешивающихся жидкостей оказывают влияние на процесс

формирования определенной структуры. Передача энергии вибратора вязкоупругой среде приводит к изменению гидродинамической обстановки в межфазном слое, позволяя создать в системе материал межфазных образований с более упорядоченной структурой и более высоким значением краевого угла. Локальный подвод энергии к межфазному слою разрушает слабые коагуляционные контакты между частицами стеаратов, миристов или ди-(2-этилгексил) фосфатов металлов. В системе на этой стадии структурообразования преобладают более мелкие наночастицы. Однако энергия механических колебаний недостаточно велика, чтобы воспрепятствовать слипанию более крупных наночастиц, поэтому в системе формируется материал с новой структурой.

Смачивающей способностью материала межфазных образований можно управлять, изменяя параметры внешнего силового поля, природу растворителя, органической кислоты и металла. Полученный межфазным синтезом материал можно использовать для модифицирования изделий, улучшая их функциональные и потребительские качества.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние локального колебательного воздействия на величину краевого угла материала межфазных образований, полученного методом межфазного синтеза и перенесенного на подложку. Установлено, что в поле колебаний материал межфазных образований является более гидрофобным, что обусловлено более высокой шероховатостью поверхности. В ряду исследуемых органических кислот более высокий краевой угол имеют покрытия на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы. На примере материала межфазных образований на основе стеаратов и ди-(2-этилгексил) фосфатов металлов показано, что растворители для синтеза материала межфазных образований должны быть разными. Материал межфазных образований на основе стеаратов металлов имеет наибольшие значения краевого угла при синтезе в системах с хлороформом, а на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов металлов – в системах с гептаном. Показана возможность модифицирования материалом межфазных образований различных поверхностей. Проведен анализ сохранности их гидрофобных свойств. Показано, что материал межфазных образований является устойчивым к внешним воздействиям.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023 г. и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта “Лаборатория “умных” материалов и технологий”, проект № FSSM-2024-0005.

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### 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.  
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEN003775>
2. *Емельяненко А.М.* Супергидрофобные материалы и покрытия: от фундаментальных исследований до практических приложений // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 4. С. 375–379.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291222040036>
3. *Piscitelli F., Chiariello A., Dabkowski D., Corrado G., Marra F., Di Palma L.* Superhydrophobic coatings as anti-icing systems for small aircraft // *Aerospace*. 2020. V. 7. № 1. P. 2.  
<https://doi.org/10.3390/aerospace7010002>
4. *Zhang Z., Xue F., Bai W., Shi X., Liu Ya., Feng L.* Superhydrophobic surface on Al alloy with robust durability and excellent self-healing performance // *Surface and Coatings Technology*. 2021. V. 410. № 3. P. 126952.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126952>
5. *Кожухова М.И., Флорес-Вивуан И., Рао С., Строкова В.В., Соболев К.Г.* Комплексное силиконовое покрытие для гидрофобизации бетонных поверхностей // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 26–30.
6. *Siengchin S.* A review on lightweight materials for defence applications: Present and future developments // *Defence Technology*. 2023. V. 24. P. 1–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.02.025>
7. *Gibson P.* Water-repellent treatment on military uniform fabrics: Physiological and comfort implications // *Journal of industrial textiles*. 2008. V. 38. № 1. P. 43–54.  
<https://doi.org/10.1177/1528083707087833>

8. *Du X.Q., Liu Y.W., Chen Y.* Enhancing the corrosion resistance of aluminum by superhydrophobic silane/graphene oxide coating // *Applied Physics A*. 2021. V. 127. № 8. P. 580.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04730-3>
9. *Chen Y., Liu Y.W., Xie Y., Zhang H.H., Zhang Z.* Preparation and anti-corrosion performance of superhydrophobic silane/graphene oxide composite coating on copper // *Surface and Coatings Technology*. 2021. V. 423. № 10. P. 127622.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127622>
10. *Zhe Li, Xinsheng Wang, Haoyu Bai, Moyuan Cao.* Advances in bioinspired superhydrophobic surfaces made from silicones: fabrication and application // *Polymers*. 2023. V. 15. № 3. P. 543.  
<https://doi.org/10.3390/polym15030543>
11. *Лусичкин Г.В., Оленин А.Ю.* Гидрофобизация неорганических материалов методом химического модифицирования поверхности // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. № 1. С. 5–19.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820010016>
12. *Bin Yu, Huicong Liu, Haining Chen, Weiping Li, Liqun Zhu, Weitao Liang* A wear and heat-resistant hydrophobic fluoride-free coating based on modified nanoparticles and waterborne-modified polyacrylic resin // *RSC Advance*. 2023. № 7. P. 4542–4552.  
<https://doi.org/10.1039/D2RA07237H>
13. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 508–528.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453721040075>
14. *Kizim N.F., Golubina E.N.* Interfacial synthesis of materials with specified hydrophobicity based on REE salts // *Surface Review and Letters*. 2023. V. 30. № 2. P. 2350004.  
<https://doi.org/10.1142/S0218625X2350004X>
15. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. № 3. С. 457–461.  
<https://doi.org/10.7868/S004445371803010X>
16. *Кузина Е.А., Омран Ф.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* О важности подбора режима гидрофобизации для получения стойких супергидрофобных покрытий // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 1. С. 63–70.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600614>
17. *Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E.* Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 250. P. 132–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.09.003>
18. *Arukalam I. O., Oguzie E. E., Li Y.* Nanostructured superhydrophobic polysiloxane coating for high barrier and anticorrosion applications in marine environment // *J. Colloid Interface Science*. 2018. V. 512. P. 674–685.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.089>
19. *Barthwal S., Lee B., Lim S.-H.* Fabrication of robust and durable slippery anti-icing coating on textured superhydrophobic aluminum surfaces with infused silicone oil // *Applied Surface Science*. 2019. V. 496. ID 143677.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143677>
20. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* Спонтанная поверхностная конвекция и скорость экстракции (реэкстракции) в системах с трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. № 7. С. 1005–1011.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820070117>
21. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* Практикум и задачник по нанохимии. Тула: Аквариус. 2018. 128 с.
22. *Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* Смачиваемость материалов на основе ди-(2-этилгексил) фосфатов металлов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. XXXII. № 10. С. 47–49.
23. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* От гидрофильности к гидрофобности поверхности. Варьирование смачиваемости материала на подложке за счет локального колебательного воздействия при межфазном синтезе материала // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 97. № 1. С. 75–80.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453723010107>

## **CONTROL OF THE WETTING ABILITY OF A MATERIAL BY LOCAL VIBRATION ON THE INTERFACIAL LAYER**

**E. N. Golubina, N. F. Kizim**

The possibility of controlling the wetting ability of a material synthesized in the interfacial layer of a heterogeneous liquid/liquid system by local vibration has been shown. The influence of the nature of the organic acid, metal and solvent on the contact angle of the interfacial layer material adhering to various substrates was studied. It has been established that with local vibration, a material with a more ordered structure, with higher roughness and lower water content, and, as a consequence, with a higher contact angle, is synthesized. On the studied substrates, hydrophobic coatings with contact angles of 100–163° were obtained, which retained their water-repellent properties under atmospheric conditions for a long time.

*Keywords:* contact angle, hydrophobic coatings, interfacial synthesis, resonance, self-assembly

УДК 544.354.5+544.623.032.73

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2024 г. С. И. Гращенко

Псковский государственный университет, пл. Ленина, 2, Псков, 180000 Россия

e-mail: grasi@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2024 г.

После доработки 21.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

На основе уравнения Пуассона-Больцмана рассматривается электростатическое взаимодействие двух заряженных диэлектрических сферических частиц в растворе симметричного электролита. Методом конечных элементов проведены расчеты сил взаимодействия между частицами одинакового радиуса при условии однородного распределения заряда на их поверхностях в отсутствие внешнего поля. Проведен анализ зависимости сил электростатического отталкивания частиц от величины этого заряда и диэлектрических проницаемостей веществ частиц и окружающей их среды.

*Ключевые слова:* уравнение Пуассона-Больцмана, две заряженные микрочастицы, постоянство заряда, коллоидные частицы

DOI: 10.31857/S0023291224050045 EDN: AAWFWX

### ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии коллоидной частицы с раствором электролита происходит ряд процессов, приводящих к появлению заряда на ее поверхности [1]. В случае симметричных электролитов распределение потенциала в окрестности частиц часто ищут исходя из уравнения Пуассона-Больцмана [2]:

$$\Delta u = k_D^2 \sinh u, \quad (1)$$

где  $u = \frac{\psi}{\psi_0}$ ,  $\psi$  – распределение потенциала в рассматриваемой области,  $\psi_0 = \frac{k_B T}{ie_0}$ ,  $k_B$  – постоянная

Больцмана,  $T$  – температура раствора,  $e_0$  – элементарный заряд,  $i$  – валентность ионов электролита,

$k_D = \frac{1}{\lambda_D}$  – постоянная экранирования,  $\lambda_D$  – дебаев-

ский радиус экранирования. В случае одновалентных ионов при 25 градусах Цельсия  $\psi_0 \approx 26$  мВ. Наличие заряда на поверхностях частиц приводит к возникновению электростатических сил взаимодействия между ними. Подробное обсуждение теоретических основ уравнения (1) и соответствующий исторический обзор, начиная с классических работ Гуи [3] и Дебая и Хюккеля [4], дан в работе [5]. Наличие заряда на

поверхностях частиц приводит к возникновению электростатических сил взаимодействия между ними. Расчетам сил электростатического взаимодействия двух сферических макрочастиц на основе уравнения (1) посвящено большое количество работ. В частности, учет сил электростатического взаимодействия совместно с силами Ван-дер-Ваальса лежит в основе известной теории Дерягина-Ландау-Вервея-Овербека [6]. Отметим, что величина сил отталкивания частиц зависит от распределения заряда на поверхности частиц, которое, в свою очередь, зависит от расстояния между ними, их размеров, скоростей и характерного времени релаксации поверхностного заряда. Поэтому при расчете сил взаимодействия достаточно часто ограничиваются двумя случаями: постоянного потенциала на поверхностях частиц и постоянного однородного поверхностного распределения заряда частиц. В первом случае на поверхностях частиц заданы однородные распределения потенциала, а на большом расстоянии от поверхности частиц он полагается равным нулю. Во втором случае для каждой из частиц полагается, что их сближение не приводит к изменению поверхностного распределения заряда частицы и граничные условия на поверхности каждой из них имеют вид [7]:

$$(\nabla u)_e \mathbf{n}_e + \frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} (\nabla u)_i \mathbf{n}_i = \frac{\sigma}{\psi_0 \epsilon_e \epsilon_0}, \quad (2)$$

где индекс “ $e$ ” указывает, что выражение вычисляется по значениям величин вне частиц, “ $i$ ” – внутри частиц,  $\epsilon_i$  – диэлектрическая проницаемость вещества частиц,  $\epsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость окружающей их среды,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\mathbf{n}_e$  – единичный вектор нормали к элементу поверхности, направленный от частицы,  $\mathbf{n}_i$  – единичный вектор нормали к элементу поверхности, направленный внутрь частицы,  $\sigma$  – поверхностная плотность зарядов. Это условие позволяет совместно с условием постоянства потенциала на поверхностях частиц определить интервал значений, в котором могут лежать значения силы электростатического отталкивания частиц. В связи со сложностью нахождения распределения потенциала в окрестности частиц на основе уравнения (1) основная масса работ, связанных с нахождением сил их взаимодействия, посвящена нахождению тех или иных асимптотических решений, или решений, использующих упрощение уравнений (1), (2), или общего выражения для силы электростатического взаимодействия частиц, которое имеет вид [8]:

$$\mathbf{F} = \oint_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (3)$$

где интегрирование ведется по любой замкнутой поверхности, охватывающей частицу,  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к этой поверхности, направленный внутрь области, охватываемой этой поверхностью. Здесь  $\mathbf{T}$  – тензор напряжений,

$$\mathbf{T} = (\Pi + \frac{1}{2} \epsilon_e \epsilon_0 E^2) \mathbf{I} - \epsilon_e \epsilon_0 \mathbf{E} \otimes \mathbf{E}, \quad (4)$$

где  $S$  – площадь поверхности тела,  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля в данной точке среды,  $\mathbf{I}$  – единичный тензор,  $\Pi$  – гидростатическое давление, обусловленное разностью между локальным и объемным осмотическими давлениями

$$\Pi = \epsilon_e \epsilon_0 \psi_0^2 k_D^2 (\cosh(u) - 1).$$

В частности, при  $k_D a \gg 1$  и  $a \gg h$  взаимодействие частиц может быть описано на основе часто используемого приближения Дерягина. Здесь  $a$  – радиус частиц, а  $h$  – расстояние между их поверхностями. При  $u < 1$  расчеты можно проводить на основе линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана или уравнения Дебая-Хюккеля [9]

$$\Delta u - k^2 u = 0, \quad (5)$$

где  $k = k_D a$ . Для случая, когда диэлектрическая проницаемость электролита много больше

диэлектрической проницаемости вещества частицы, вместо граничного условия (2) используется уравнение [8]

$$(\nabla u)_e \cdot \mathbf{n}_e = \frac{\sigma}{\psi_0 \epsilon_e \epsilon_0}. \quad (6)$$

При  $k \ll 1$  и  $u < 1$  расчет силы на основе (2), (5) с интегрированием в (3) по поверхности частицы иногда проводят без учета  $\Pi$  в (3) [10]. Отметим, что здесь речь не идет о ситуации, когда используется условие постоянства потенциала и сила рассчитывается по поверхности, совпадающей с поверхностью частицы [11, 12]. В этом случае вклад, обусловленный учетом  $\Pi$ , становится нулевым вследствие экvipотенциальности указанной поверхности.

Несмотря на большое количество работ, посвященных расчету электростатического взаимодействия двух частиц в неограниченной среде на основе уравнения Пуассона-Больцмана, число работ, в которых используется именно это уравнение (1), а не уравнение (5), или не рассматриваются асимптотические решения, невелико. Рассмотрим их подробнее. В работах [13, 14, 15] рассматривалось взаимодействие двух одинаковых заряженных сферических частиц как при условии постоянства потенциала на их границах, так и при использовании граничного условия (6). При этом в [13] уравнение (1) не решалось непосредственно, а использовалось его приближенное решение, полученное в работе [16]. В работе [14] решения проводились на основе сеточного метода коллокаций. В работе [15] использовался метод конечных объемов для частиц с различающимися потенциалами и зарядами. В работе [17, 18] для случая постоянных потенциалов на поверхности частиц расчет сил проводился методом конечных элементов, а в статье [19] для этих целей используется конечно-разностная схема. В работе [20] изложенный в [21] метод конечных элементов с использованием граничного условия (6) применялся для сравнения экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов. В работе [22] с использованием конечно-разностной схемы изучалось взаимодействие двух одинаковых частиц или частицы с плоской поверхностью. В ней рассматривались как частицы с постоянным потенциалом на их поверхностях, так и частицы с однородным распределением заряда на их поверхностях на основе граничного условия (2). Однако проводился расчет только энергии взаимодействия при одном единственном заданном значении потенциала на поверхности частиц, соответствующего бесконечно большому расстоянию

между ними, одном единственном значении  $\epsilon_e$  и единственном значении  $\epsilon_i$ . Таким образом, анализ на основе уравнения Пуассона-Больцмана того, каким образом сила электростатического отталкивания сферических частиц в симметричном электролите с заданным распределением заряда на их поверхностях зависит от величины этого заряда и диэлектрических проницаемостей веществ частиц и окружающей их среды до настоящего времени не проводился. Целью данной статьи является проведение такого анализа для частиц одинакового радиуса  $a$  с одинаковым однородным распределением поверхностного заряда.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе для исследования электростатического взаимодействия макрочастиц применяется метод конечных элементов. В этом методе область, в которой ищется распределение той или иной величины, разбивается на множество под областей. В результате получается расчетная сетка, на основе которой генерируется набор базисных функций, используемых для аппроксимации искомого распределения. Таким образом, распределение ищется в виде разложений в ряд по этим функциям с неизвестными коэффициентами. В настоящее время имеется ряд компьютерных программ, позволяющих методом конечных элементов находить численное решение дифференциального уравнения по его слабой форме. Слабая форма уравнения (1), позволяющая учесть разрыв градиента потенциала на границе двух сред при условии неразрывности потенциала на этой границе, приведена в работе [23]. С учетом (2) эту форму можно представить в виде.

$$\int_{\Omega_i} \epsilon \tilde{\nabla} u \cdot \tilde{\nabla} \phi d\tilde{V} + \int_{\Omega_e} \tilde{\nabla} u \cdot \tilde{\nabla} \phi d\tilde{V} + \int_{\Omega_c} \phi k^2 \sinh u d\tilde{V} = \int_{\Gamma_N} f \phi d\tilde{S} \quad (7)$$

где  $\epsilon = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_0}$ ,  $k = k_D a$ ,  $f = \frac{\sigma}{\sigma_0}$ ,  $\sigma_0 = \frac{\Psi_0 \epsilon_e \epsilon_0}{a}$ .

Здесь и далее использование тильды над операторами и выражаемыми через координаты величинами указывают, что координаты нормированы на радиус  $a$  частиц,  $\Omega_i$  – конечная область, содержащая вещество частиц,  $\Omega_e$  – конечная область, содержащая вещество, окружающее частицы,  $\tilde{V}$  – нормированный объем,  $\Gamma_N$  – граница, соответствующая поверхностям частиц,  $S$  – площадь этих поверхностей,  $\phi$  – тестовая функция. Последовательная подстановка тестовых функций в уравнение (7) позволяет получить систему уравнений для

расчета указанных выше неизвестных коэффициентов. Отметим, что вследствие симметрии задачи расчет распределения потенциала достаточно провести в полупространстве, содержащем лишь одну из частиц. Кроме того, если искомые распределения осесимметричны, как это имеет место в данном случае, трехмерную задачу можно свести к двумерной, перейдя к цилиндрическим координатам, в которой все распределения зависят только от полярного радиуса  $\rho$  и аппликаты  $z$  цилиндрической системы координат. Именно этот подход используется в данной работе. Структура исходной расчетной области отображена на рис. 1.

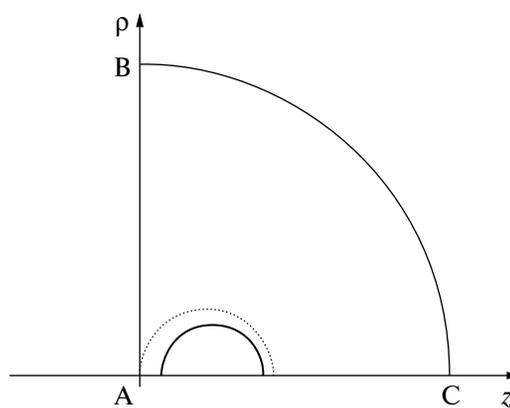


Рис. 1. Структура исходной расчетной области.

Толстой линией показана граница, соответствующая поверхности частицы. Пунктирной – вспомогательная граница (см. ниже). Линия AC соответствует оси симметрии задачи, проходящей через центры частиц. Линия AB соответствует плоскости симметрии задачи, находящейся на одинаковом расстоянии от центров частиц. Линия BC соответствует внешней границе системы. Потенциал на этой границе полагается равным нулю. Ее радиус выбирается таким, чтобы потенциал на ней при решении уравнения (1) в неограниченной области был бы как минимум в  $5 \cdot 10^3$  раз меньше, чем потенциал на поверхности частиц. Этот радиус находится численным решением уравнения

$$h_{mc} = 10^4 \exp(k(1 - h_{mc})), \quad (8)$$

где  $h_{mc}$  – минимальное расстояние от центра частицы до указанной границы. Данное уравнение получено на основе приближения Дебая-Хюккеля для одиночной частицы [24]. Как показали расчеты на основе уравнения (1), с ростом  $u$  на поверхности частиц увеличивается быстрота убывания  $u$

при удалении от частицы. Поэтому  $h_{mc}$ , найденное на основе решения (2), тем более удовлетворяет требуемому условию при нахождении распределения потенциала на основе уравнения (1). Если в процессе решения уравнения (8)  $h_{mc}$  получалось меньше  $3a$  (при  $k \gg 1$ ), то  $h_{mc}$  полагалось равным  $3a$ . На линиях АВ и АС никаких условий явным образом не задается, что при использовании слабой формы соответствует неявному заданию условия равенства нулю нормальных составляющих градиента потенциала на этих границах [23]. Для расчетов использовался свободно распространяемый пакет NGSolve [25]. Этот пакет представляет набор библиотек, предназначенных для построения соответствующих базисных функций, к которым можно обращаться из скриптов, написанных на языке Python. Для этого используется модуль с названием ngsolve. Для построения сеток используется модуль netgen. В результате на языке Python можно полностью описать требуемую расчетную процедуру. Соответствующая документация, включая способы установки указанных модулей в различных операционных системах, имеется на сайте ngsolve.org, а исходные коды содержатся в репозитории <https://github.com/NGSolve/ngsolve>. Пакет NGSolve позволяет использовать иерархические базисные функции, которые делятся на функции, связанные с ячейками сетки и с ребрами этих ячеек. Более подробные пояснения можно найти в документации пакета или в работе [12]. В данной работе расчет производился с использованием связанных с ячейками расчетной сетки полиномов четвертой степени и полиномов, ассоциированных с ребрами, десятой степени. Кроме того, для увеличения точности расчетов использовалась процедура  $h$ -адаптации расчетной сетки. Под  $h$ -адаптацией понимают итерационный процесс изменения расчетной сетки, ведущий к уточнению искомого результата. Процедура  $h$ -адаптации, используемая в данной работе, полностью совпадает с процедурой, описанной в [12], и здесь не приводится. Метод конечных элементов позволяет численно решать линейные дифференциальные уравнения, а уравнение (1) является нелинейным. Для численного решения таких уравнений используются различные итерационные методы, которые позволяют сводить решение нелинейных уравнений к последовательному решению линейных уравнений. При использовании метода конечных элементов стандартным итерационным методом является метод Ньютона. Именно он и используется в данной работе. В пакете NGSolve для этого имеется соответствующая библиотечная процедура, а в документации к пакету приведено соответствующее описание метода.

Отметим, что процедура  $h$ -адаптации также является итерационной, и на каждом шаге этой итерации в данной работе проводится нахождение распределения  $u$ , исходя из уравнения (7) с использованием метода Ньютона. Очевидно, что при таком подходе необходим критерий, позволяющий оценить достигнутую точность вычисления сил. Подчеркнем, что критериев, позволяющих оценить погрешность вычисления  $u$ , для этого недостаточно. Поясним сказанное. Метод конечных элементов по своей сути является приближенным. Поэтому вследствие ошибок вычисления получаемое распределение потенциала флуктуирует около некоторого истинного распределения. А так как градиенты потенциала вычисляются численно, то при малых размерах ячеек расчетной сетки флуктуации градиентов потенциала могут быть достаточно большими для того, чтобы при вычислении поверхностных интегралов, содержащих эти градиенты, в результате накопления этих флуктуаций значения таких интегралов вычислялись со значительной погрешностью. Из сказанного видно, что утверждать о достаточной точности расчета сил на основе какого-либо сеточного метода, особенно при использовании грубой сетки, только на основании сходимости итерационной процедуры на основе метода Ньютона, как это, например, делается в работе [14], нельзя. В данной работе для оценки точности расчета сил используют тот факт, что при отсутствии погрешностей значение силы не должно зависеть от выбора поверхности, охватывающей частицу, по которой ведется интегрирование выражения (2), и поэтому оценить погрешность можно произведя расчет силы по двум разным поверхностям [18]. В данной работе в качестве таких поверхностей использовалась поверхность, обозначенная на рис. 1 пунктирной линией, и поверхность, соответствующая линиям АВ и ВС. Поверхность, соответствующая пунктирной линии, представляет собой сферу, минимальное расстояние до которой от поверхности частицы равно  $0.1a$ . Обратим внимание на то, что любой критерий выхода из итерационного процесса в методе Ньютона основан на сравнении искомого распределений на текущем и предыдущем шаге итераций, и процесс завершается, когда отличие между этими распределениями мало. И хотя при любом числе ячеек расчетной сетки мы можем достичь требуемой малости отличий распределений, точность расчета, определяемая по отличию сил, рассчитанным по разным поверхностям, уменьшается лишь при параллельном увеличении числа ячеек в результате  $h$ -адаптации. Отметим, что хотя точность аппроксимации  $u$  с увеличением числа ячеек растет, точность расчета

градиентов  $u$ , начиная с некоторого размера ячеек при их дальнейшем уменьшении, может начать уменьшаться. Поэтому в общем случае при  $h$ -адаптации сетки погрешность расчета сил в начале уменьшается, а начиная с некоторого шага, увеличивается. В итерационном же процессе на основе метода Ньютона погрешность монотонно уменьшается, достигая минимального значения, зависящего от структуры решетки на данном шаге  $h$ -адаптации. Отметим, что точность расчетов падает с увеличением расстояния между частицами. Это обстоятельство накладывает ограничение на максимальные значения этой величины. Максимальное число шагов  $h$ -адаптации ограничивалось заданием максимального числа степеней свободы, понимаемого в данном случае как общее количество неизвестных в разложении искомого решения по базисным функциям. Максимальное значение числа степеней свободы полагалось равным  $10^6$ . Время расчета силы взаимодействия между макрочастицами с использованием процессора Intel(R) Core(TM) i9-10980XE могло достигать 25 минут. Для всех представленных в данной работе результатов погрешность расчета сил не превышала  $10^{-3}\%$ .

Приведем теперь результаты некоторых расчетов, проведенных для тестирования описанного алгоритма. Для оценки корректности выбора размера расчетной области проводились вычисления для различных ситуаций при  $h_{mc}$ , найденного по уравнению (8), и при увеличении указанного размера вдвое. При увеличении указанного размера погрешность расчета сил изменялась максимум на  $10^{-4}\%$ . Таким образом, использование уравнения (8) для расчета размера расчетной области является корректным. В работе [14] на основе выражений для распределения потенциала, полученных в работе [26], исследовалось взаимодействие одинаковых частиц с однородным распределением поверхностного заряда на их поверхностях при условии применимости уравнения Дебая-Хюккеля (5). В указанной статье при  $k = 0.5$  и  $h \geq 0.4a$  вычислялись силы взаимодействия частиц при  $\epsilon$  от 0 до 1. Расчеты, проведенные при  $f = 0.01$ , показали полное совпадение нормированных значений сил, полученных в работе [14], со значениями этих сил, рассчитанных на основе слабой формы (7), что указывает на корректность учета этой формой граничного условия (2). Отметим, что указанное малое значение  $f$  не соответствует какой-либо реальной ситуации и использовалось лишь для гарантии применимости уравнения (5). Анализ же того, при каких максимальных значениях  $f$  уравнение (5)

остается применимым, будет сделан ниже. В работе [27] взаимодействие частиц исследовалось с использованием метода линейной суперпозиции. Метод основан на предположении, что при большом расстоянии между частицами распределение потенциала между ними можно представить в виде суперпозиции распределений, получаемых для одиночных частиц с однородным распределением заряда на их поверхностях. С использованием этого приближения при условии применимости уравнения Дебая-Хюккеля (5) выражение для силы  $F_{LS}$  взаимодействия между одинаковыми частицами можно представить в виде:

$$F_{LS} = F_0 f^2 4\pi \frac{1}{(1+k)^2} \frac{1 + \tilde{h}_c k}{\tilde{h}_c^2} \exp(-k\tilde{h}), \quad (9)$$

где  $F_0 = \epsilon_c \epsilon_0 \Psi_0^2$ ,  $\tilde{h} = h/a$ .

В дальнейшем выражение (9) мы будем называть LS-приближением. Отметим, что при условиях применимости уравнения Дебая-Хюккеля (см. ниже), а значит, и LS-приближения, значение нормированного потенциала  $u_\infty$  на поверхности оди-

ночной частицы можно найти при помощи выражения

$$u_\infty = \frac{f}{(1+k)}. \quad (10)$$

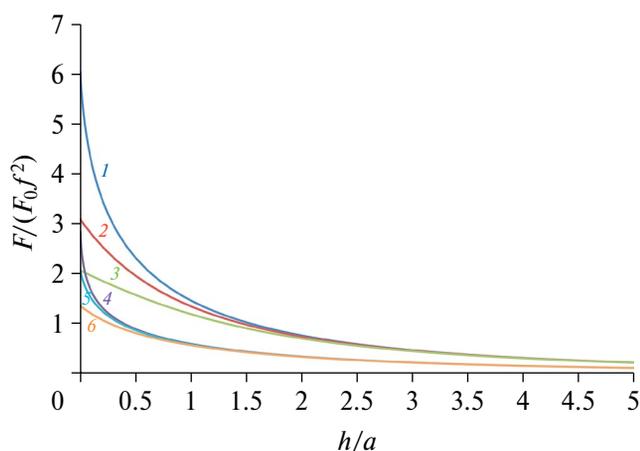
В случае, если уравнение Дебая-Хюккеля неприменимо, то, как показали расчеты, при используемых в данной работе значениях  $f$  значение  $u_\infty$  можно оценить по формуле (10) с точностью не менее 25%. С формальной точки зрения представленные распределения потенциала в окрестности частиц в виде суперпозиции распределений, получаемых для одиночных частиц, эквивалентно предположению об отсутствии их поляризации, т.е.  $\epsilon = 1$ , и поэтому именно для этого случая оно должно давать наиболее точный результат. Т.к. в пределе  $k = 0$  выражение (9) переходит в закон Кулона, то с уменьшением  $k$  должны уменьшаться значения  $h/a$ , при которых применимо уравнение (9). Как показали описываемые ниже расчеты при  $\epsilon = 1$ ,  $k \leq 0.1$  и  $f \leq 1$  результаты вычислений на основе представленного в данной работе метода отличаются от полученных на основе выражения (9) не более чем 0.4% при всех используемых в данной работе расстояниях между частицами ( $h/a \geq 0.01$ ). Этот результат также свидетельствует о корректности использования учета граничного условия (2) в выражении (7). При  $\epsilon = 1$ ,  $k = 1$ , и  $f \leq 1$  выражение (9) позволяет рассчитывать

значения сил с погрешностью менее 1% при  $h/a \geq 2$ , а при  $k = 10$  при  $h/a \geq 0.35$ . Данные результаты также указывают на корректность определения размера расчетной области. Корректность же учета нелинейности уравнения (1) вытекает из монотонности уменьшения погрешности силы взаимодействия между частицами с увеличением числа итераций в методе Ньютона. Для значений  $f$ , значительно превышающих 10, сходящееся решение при помощи метода Ньютона получить не удалось, поэтому максимальное значение  $f$ , используемое в данной работе, равно 10.

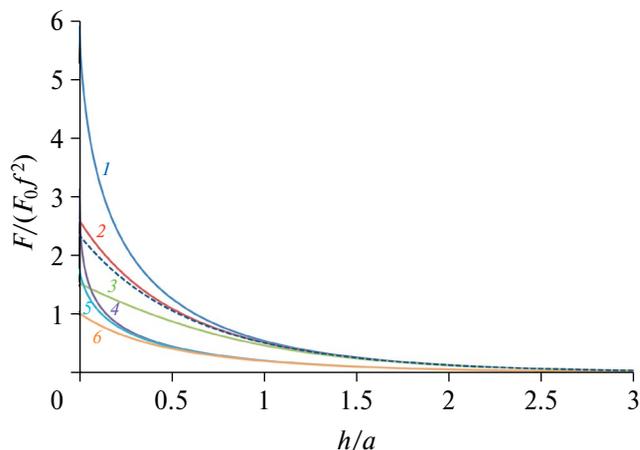
### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 2–4 показаны зависимости нормированных сил отталкивания, действующих на частицы шарообразной формы, от нормированного расстояния между их поверхностями при разных значениях  $k$ ,  $f$  и  $\varepsilon$ . С ростом расстояния между поверхностями частиц их поляризация уменьшается. Поэтому, как и следовало ожидать, значения сил при разных значениях  $\varepsilon$  с ростом расстояния между частицами стремятся друг к другу.

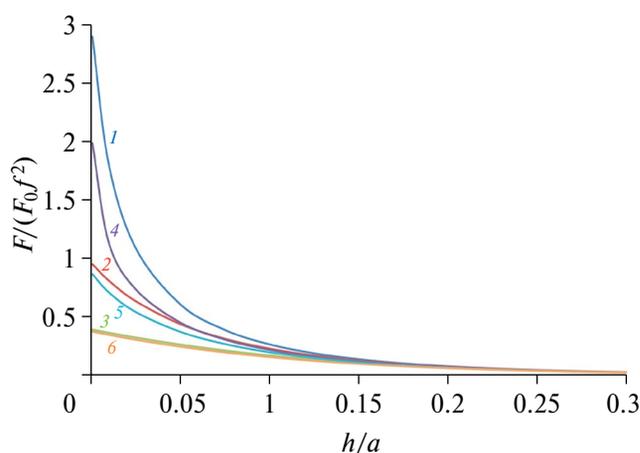
При этом расстояние, начиная с которого можно не учитывать зависимость сил от  $\varepsilon$ , уменьшается как с ростом  $f$ , так и с ростом  $k$ . Кроме того, как показывает сравнение кривых 3, 6 на рис. 4, при больших  $\varepsilon$  и  $k$  относительная разница между нормированными силами при разных  $f$  может уменьшаться с уменьшением расстояния между частицами. Например, при  $k = 10$  и  $\varepsilon = 10$ , начиная



**Рис. 2.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц при  $k = 0.1$ : 1 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 3 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 10$ ; 4 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 6 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 10$ .



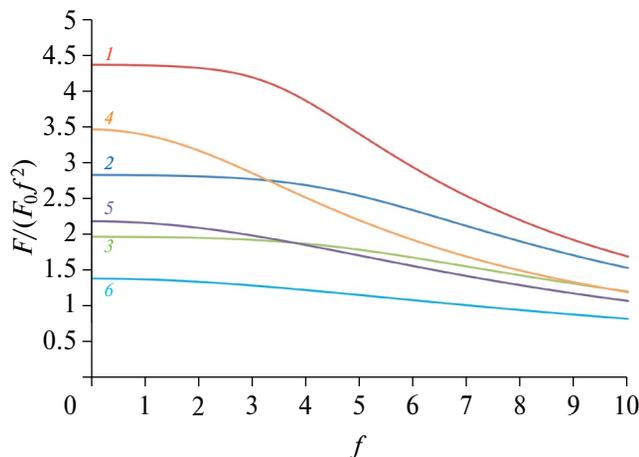
**Рис. 3.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц при  $k = 1$ : 1 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 3 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 10$ ; 4 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 6 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 10$ ; пунктирная линия – LS приближение.



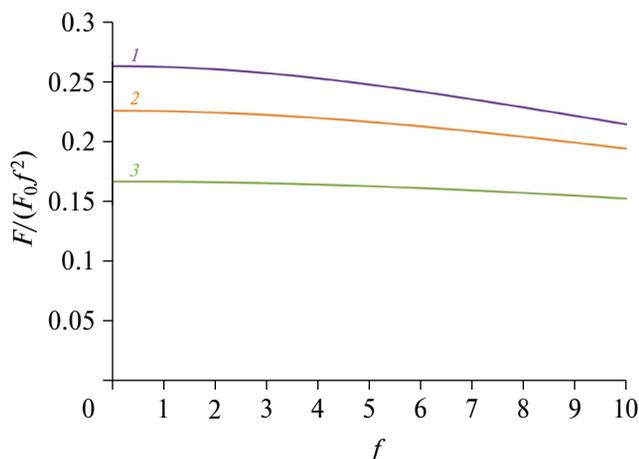
**Рис. 4.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от нормированного расстояния между поверхностями частиц при  $k = 10$ : 1 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 2 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 3 –  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 10$ ; 4 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ; 5 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 1$ ; 6 –  $f = 10$ ,  $\varepsilon = 10$ .

с расстояния между частицами в два дебаевских радиуса экранирования, т. е. с  $h = 0.2a$ , разница между нормированными силами при  $f = 1$  и  $f = 10$  уменьшается с 9% до 5% при  $h = 0.01a$ . При превышении  $h = 0.2a$  эта разница медленно уменьшается с ростом  $h$  и при  $h = 1a$  составляет 8%. Об изменении зависимости нормированных сил от  $f$  при изменении  $\varepsilon$  и  $k$  при малых и больших  $h$  можно судить также по рис. 5–7.

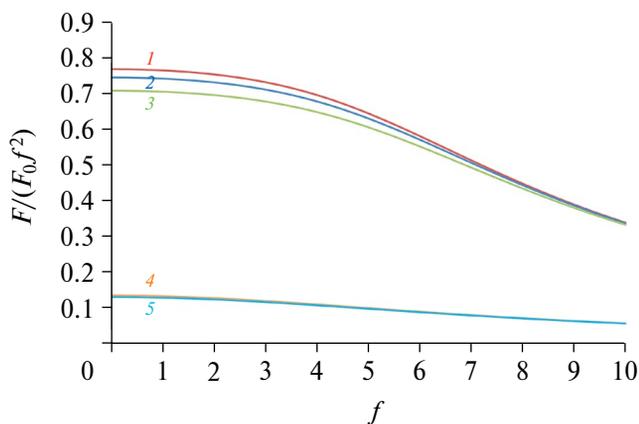
Т.к. в литературе при малых потенциалах на поверхностях частиц часто используется анализ их



**Рис. 5.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от  $f$  при  $h/a = 0.1$ : 1 –  $k = 0.1, \epsilon = 0.1$ ; 2 –  $k = 0.1, \epsilon = 1$ ; 3 –  $k = 0.1, \epsilon = 10$ ; 4 –  $k = 1, \epsilon = 0.1$ ; 5 –  $k = 1, \epsilon = 1$ ; 6 –  $k = 1, \epsilon = 10$ .



**Рис. 6.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от  $f$  при  $h/a = 0.1$  и  $k = 10$ : 1 –  $\epsilon = 0.1$ ; 2 –  $\epsilon = 1$ ; 3 –  $\epsilon = 10$ .



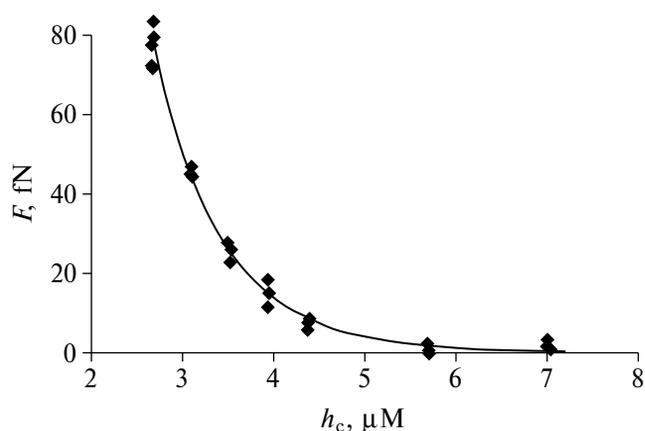
**Рис. 7.** Зависимость нормированной силы электростатического взаимодействия частиц от  $f$  при  $h/a = 2$ : 1 –  $k = 0.1, \epsilon = 0.1$ ; 2 –  $k = 0.1, \epsilon = 1$ ; 3 –  $k = 0.1, \epsilon = 10$ ; 4 –  $k = 1, \epsilon = 0.1$ ; 5 –  $k = 1, \epsilon = 10$ .

взаимодействия на основе уравнения Дебая-Хюккеля или различных асимптотических формул, получаемых из него, то имеет смысл оценить области значений  $f$ , при которых это уравнение применимо в тех или иных ситуациях. В случае применимости уравнения Дебая-Хюккеля нормированные значения сил не должны зависеть от  $f$  и соответствующий участок зависимости на рис. 5–7 должен быть близок к горизонтальному. Как видно из этих рисунков, с уменьшением  $\epsilon$  уменьшаются значения заряда частиц, при которых применимо уравнение Дебая-Хюккеля. В результате, как видно из хода кривой 4 на рис. 5, при  $k$ , близких к единице, и диэлектрической проницаемости среды, много большей диэлектрической проницаемости вещества частиц, уравнение Дебая-Хюккеля с условием (2) или (6) практически не применимо для анализа взаимодействия частиц на достаточно близком расстоянии между ними. Анализ же кривых на рис. 7 показывает, что при достаточно больших  $h/a$  уравнение Дебая-Хюккеля можно использовать для вычисления сил с точностью до 5% при условии, что  $f$  не превышает 2 при  $k = 1$  и 3 при  $k = 0.1$ . Это ограничение, очевидно, распространяется и на асимптотические выражения, вытекающие из уравнения Дебая-Хюккеля, в том числе, и на LS-приближение.

В ряде работ проводились измерения сил отталкивания между частицами микронных размеров в растворах электролита. Анализ результатов в этих работах, как правило, производился на основе подгонки к экспериментальным данным теоретической кривой, полученной на основе того или иного из рассмотренных выше приближений. Полученные в данной работе результаты позволяют оценивать корректность используемых приближений в тех или иных случаях. Для примера проведем анализ результатов некоторых из таких работ. В работе [28] проводилось измерение сил электростатического взаимодействия сферических частиц полиметилметакрилата в растворе поверхностно-активного вещества (NaAOT) в неполярном растворителе (гексадекане). В работе [10] представлен метод расчета сил взаимодействия частиц на основе решения приближения Дебая-Хюккеля (5) с использованием граничного условия (2) и для проверки применимости этого метода полученные в [28] данные аппроксимировались подбором значений  $k$  и  $f$ . Рассматривались частицы диаметром 1.2 мкм, а расстояние между их поверхностями было не меньше 2 мкм. При концентрации электролита 1 мМ найдены значение модуля заряда  $Z$  частицы, нормированного на элементарный заряд,  $Z = 63$ , и

значение  $k = 0.086$ . Учитывая, что для рассматриваемых частиц и раствора  $\epsilon = 1.26$  [10] описываемая ситуация близка к отображаемой на рис. 7 кривой 2. Т. к. значение  $Z$  для частиц рассматриваемого радиуса соответствует  $f = 2.86$ , то, учитывая проведенный выше анализ кривых на этом рисунке, мы приходим к выводу, что используемое в данном случае приближение применимо. Сравнение кривой, представленной на графике, приведенном в работе [10], с кривой, полученной на основе уравнения (1) при помощи разработанного в данной работе метода, показывает, что это действительно так. Дополнительные расчеты с указанными значениями  $f$ ,  $k$  и  $\epsilon$  показали, что использование уравнения (5) вместо уравнения (1) приводит к увеличению значения силы не более чем на 3.5%. В работе [10] подбирались также значения  $Z$  и  $k$  при концентрации электролита 10 мМ. В результате были получены значения  $Z = 60$  и  $k = 0.214$ . Из приведенного выше анализа кривых на рис. 7 можно сделать вывод, что увеличение  $k$  в этом случае должно приводить к увеличению погрешности, обусловленной использованием уравнения (5). Расчеты показали, что использование уравнения (5) вместо уравнения (1) приводит к увеличению значения силы более чем на 8%. Отметим, что к такой же погрешности приводит и использование LS-приближения. В более поздней работе [20] те же авторы, что в работе [28], провели новую серию экспериментов и пришли к другим результатам измерений сил. Нормированные расстояния  $h/a$  между поверхностями частиц в [20] превышали 2.3. Анализ полученных результатов в этой работе проводился при помощи подгонки к экспериментальным данным кривых, полученных на основе различных приближений, учитывающих нелинейность уравнения Пуассона-Больцмана (1), в том числе и на основе решения этого уравнения с использованием граничного условия (6). В результате авторы работы [20] получили значения  $k = 0.58 \pm 0.03$  и  $u_\infty = 3.67 \pm 0.07$  при концентрации электролита 10 мМ. На рис. 8 проведено сравнение результатов, полученных в работе [20], с результатами расчетов, полученными на основе разработанного в данной работе метода при  $k = 0.59$ ,  $f = 7.8$ ,  $\epsilon = 1.26$ . Полученное значение  $u_\infty = 4.05$ .

Как видно из рис. 7, в рассматриваемой ситуации нелинейностью уравнения (1) пренебрегать нельзя. В то же время из рис. 2, 3 видно, что при данных расстояниях между частицами можно не учитывать зависимость силы от  $\epsilon$ . Расчеты показали, что переход от граничного условия (2) к граничному условию (6) изменяет значения сил при



**Рис. 8.** Зависимость силы электростатического взаимодействия частиц от расстояния между центрами частиц при  $k = 0.59$ ,  $f = 7.8$ ,  $\epsilon = 1.26$ . Ромбами представлены экспериментальные данные [20].

рассматриваемых расстояниях между частицами не более чем на 0.7%. Поэтому проведенный в работе [20] анализ с использованием данного приближения корректен. В работе [29] исследовалось взаимодействие частиц диаметром 4.9 мкм в смесях органических растворителей – циклогексилбромида и н-декана. Для подгонки кривых использовалось LS-приближение (которое в этой работе называлось экранированной кулоновской формой). При объемной доле циклогексилбромида 0.7,  $h/a > 0.4$  и  $\epsilon = 0.38$  были получены значения  $f = 7.1$  и  $k = 0.22$ . Как видно из рис. 7, при указанных значениях  $f$  и  $k$  уравнение Дебая-Хюккеля неприменимо, а следовательно, неприменимо и LS-приближение. Расчеты, проведенные с указанными параметрами, показывают, что завышение рассчитываемой силы при использовании этого приближения достигает 86%. Приведенные примеры показывают, что анализ экспериментальных данных по взаимодействию частиц микронных размеров в растворах электролитов должен, как правило, проводиться с учетом нелинейности уравнения (1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе на основе уравнения Пуассона-Больцмана рассматривалось взаимодействие частиц с однородным распределением заряда на их поверхностях в растворе электролита. Исследовано влияние отношения диэлектрических проницаемостей веществ частиц и окружающей среды на характеры зависимостей сил электростатического отталкивания частиц от расстояния между ними и от величины их заряда. Расчеты выполнены с использованием метода конечных элементов.

Исследованы условия применимости некоторых используемых при решении уравнения Пуассона-Больцмана приближений, и проведен анализ корректности их использования для обработки экспериментальных данных по исследованию сил электростатического взаимодействия между частицами микронных размеров. Рассмотренные примеры обработки результатов экспериментов показывают, что в ситуациях, когда дебаевский радиус экранирования меньше десяти радиусов частиц, использование уравнения Дебая-Хюккеля или любого приближения на его основе для анализа результатов таких экспериментов является некорректным. Также показано, что даже при малых потенциалах в окрестности частиц отсутствует область практической применимости уравнения Дебая-Хюккеля для анализа взаимодействия частиц с постоянным зарядом на их поверхностях в случае, когда диэлектрическая проницаемость среды значительно превышает диэлектрическую проницаемость вещества частиц, а их радиус близок к дебаевскому радиусу экранирования. Установлено, что рост заряда частиц приводит к сближению значений сил, рассчитанных при разных отношениях диэлектрических проницаемостей среды и вещества частиц и, как следствие, к уменьшению расстояния, начиная с которого значение этого отношения можно не учитывать.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Israelachvili J. N.* Intermolecular and surface forces. San Diego: Academic press, 2011
2. *Ledbetter J.E., Croxton T.L., McQuarrie D.A.* The interaction of two charged spheres in the Poisson–Boltzmann equation // *Can. J. Chem.* 1981. V. 59. № 13. P. 1860–1864. <https://doi.org/10.1139/v81-277>
3. *Gouy M.* Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte // *J. Phys. Theor. Appl.* 1910. V. 9. №. 1. P. 457–468. <https://hal.science/jpa-00241565/document> (accessed on March 06, 2024)
4. *Huckel E., Debye P.* Zur theorie der elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen // *Phys. Z.* 1923. V. 24. S. 185–206.
5. *Lamm G.* The Poisson–Boltzmann equation // *Reviews in computational chemistry.* 2003. V. 19. P. 147–365. <https://doi.org/10.1002/0471466638.ch4>
6. *Derjaguin B., Landau L.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes // *Progress in Surface Science.* 1993. V. 43. P. 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
7. *Ether D. S. et al.* Double-layer force suppression between charged microspheres // *Physical Review E.* 2018. V. 97. №. 2 P. 022611. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.022611>
8. *Schnitzer O., Morozov M.* A generalized Derjaguin approximation for electrical-double-layer interactions at arbitrary separations // *The Journal of Chemical Physics.* 2015. V. 142. №. 24. P. 244102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922546>
9. *Derjaguin B.* On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobe sols // *Transactions of the Faraday Society.* 1940. V. 35. P. 203–215. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90011-J](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90011-J)
10. *Derbenev I. N. et al.* Electrostatic interactions between charged dielectric particles in an electrolyte solution // *The Journal of chemical physics.* 2016. V. 145. №. 8. P. 084103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4961091>
11. *Filippov A. V., Starov V.* Interaction of nanoparticles in electrolyte solutions // *The Journal of Physical Chemistry B.* 2023. V. 127. № 29. P. 6562–6572. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01220>
12. *Гращенков С.И.* О силе электростатического взаимодействия двух сфероидальных макрочастиц в модели Пуассона-Больцмана // *Журнал технической физики.* 2022. Т. 92. № 12. С. 1770–1775. <http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2022.12.53742.145-22>
13. *Ledbetter J.E., Croxton T.L., McQuarrie D.A.* The interaction of two charged spheres in the Poisson–Boltzmann equation // *Canadian Journal of Chemistry.* 1981. V. 59. №. 13. P. 1860–1864. <https://doi.org/10.1139/v81-277>
14. *Carnie S. L., Chan D. Y. C., Stankovich J.* Computation of forces between spherical colloidal particles: nonlinear Poisson–Boltzmann theory // *Journal of colloid and interface science.* 1994. V. 165. № 1. P. 116–128. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1212>
15. *Lima E.R.A., Tavares F.W., Biscaia Jr.E.C.* Finite volume solution of the modified Poisson–Boltzmann equation for two colloidal particles // *Physical Chemistry*

- Chemical Physics. 2007. V. 9. № 24. P. 3174–3180. <https://doi.org/10.1039/b701170a>
16. Brenner S.L., Roberts R.E. Variational solution of the Poisson-Boltzmann Equation for a spherical colloidal particle // The Journal of Physical Chemistry. 1973. V. 77. № 20. P. 23672370. <https://doi.org/10.1021/j100639a001>
  17. Chan D.Y.C., BKC C. Electrical double-layer interaction between spherical colloidal particles: An exact solution Journal of Colloid and Interface Science. 1983. V. 92. № 1. P 281283. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90143-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90143-1)
  18. Dyshlovenko P. Adaptive mesh enrichment for the Poisson-Boltzmann equation // Journal of Computational Physics. 2001. V. 172. № 1. P. 198–208. <https://doi.org/10.1006/jcph.2001.6820>
  19. Qiao Z., Li Z., Tang T. A finite difference scheme for solving the nonlinear Poisson-Boltzmann equation modeling charged spheres // Journal of Computational Mathematics. 2006. № 3. P. 252–264.
  20. Merrill J.W., Sainis S.K., Dufresne E.R. Many-body electrostatic forces between colloidal particles at vanishing ionic strength // Physical review letters. 2009. V. 103. № 13. P. 138301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.138301>
  21. Russ C. et al. Three-body forces between charged colloidal particles // Physical Review E. 2002. V. 66. № 1. P. 011402 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.138301>
  22. Warszyński P., Adamczyk Z. Calculations of double-layer electrostatic interactions for the sphere/plane geometry // Journal of colloid and interface science. 1997. V. 187. № 2. P. 283–295. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4671>
  23. Lu B. Finite element modeling of biomolecular systems in ionic solution // Image-Based Geometric Modeling and Mesh Generation. Dordrecht: Springer Netherlands. 2013. P. 271–301. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4255-0\\_14](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4255-0_14)
  24. Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Ф. Пылевая плазма. // Успехи физических наук. 2004, V. 174. № 5. P. 495–544. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200405b.0495>
  25. Gangl P. et al. Fully and semi-automated shape differentiation in NGSolve // Structural and multidisciplinary optimization. 2021. V. 63. №. 3. P. 1579–1607. <https://doi.org/10.1007/s00158-020-02742-w>
  26. Carnie S.L., Chan D.Y.C. Interaction free energy between identical spherical colloidal particles: The linearized Poisson-Boltzmann theory // Journal of colloid and interface science. 1993. V. 155. №. 2. P. 297–312. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1039>
  27. Bell G.M., Levine S., McCartney L.N. Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres // Journal of Colloid and Interface Science. 1970. V. 33. №. 3. P. 335–359. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(70\)90228-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90228-6)
  28. Sainis S.K., Merrill J.W., Dufresne E.R. Electrostatic interactions of colloidal particles at vanishing ionic strength // Langmuir. 2008. V. 24. № 23. P. 13334–13337.
  29. Choi K.H. et al. Direct measurement of electrostatic interactions between poly (methyl methacrylate) microspheres with optical laser tweezers // Soft matter. 2019. V. 15. № 40. P. 8051–8058. <https://doi.org/10.1039/c9sm01374a>

## ELECTROSTATIC INTERACTION OF DIELECTRIC PARTICLES IN ELECTROLYTIC SOLUTION

S. I. Grashchenkov

On the basis of the Poisson-Boltzmann equation the electrostatic interaction between two charged dielectric spherical particles in a symmetric electrolyte solution is considered. The interaction forces between particles of the same radius under the condition of uniform charge distribution on their surfaces in the absence of an external field have been calculated by the finite element method. The dependence of the electrostatic repulsion forces between the particles on the magnitude of the particle charges and the dielectric permittivities of the particle materials and the surrounding medium has been analyzed.

*Keywords:* Poisson-Boltzmann equation, two charged microparticles, charge constant, colloidal particles

УДК 532.64.08:621.316.95

## СОЗДАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТОЙКОСТИ К ФАКТОРАМ, СОПРОВОЖДАЮЩИМ КОРОННЫЙ РАЗРЯД

© 2024 г. К. А. Емельяненко\*, О. А. Рябкова, Н. Денман

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

\*e-mail: emelyanenko.kirill@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

Современная электроэнергетика широко использует для транспортировки электроэнергии воздушные линии высокого напряжения, для которых характерны проблемы коронного разряда и токов утечки, особенно в условиях дождя и снега. Одним из подходов по решению этих проблем является создание защитных покрытий, которые могут снизить коронирование в неблагоприятных погодных условиях. В данной работе представлено исследование гидрофильного кремнийорганического покрытия на основе аминопропилтриэтоксисилана и полиэтиленгликоля-400 для алюминиевых проводов. Проведенные исследования по оценке устойчивости покрытия к длительному контакту с водой, УФ-излучению и насыщенной озоном атмосфере показали, что гидрофильность покрытия увеличивается при этих воздействиях, что улучшает его противокоронные свойства. Таким образом, разработанное покрытие обладает перспективами для применения в энергетике, поскольку проявляет стойкость в эксплуатационных условиях.

*Ключевые слова:* гидрофильность, кремнийорганические покрытия, стойкость к озону, противокоронные покрытия

DOI: 10.31857/S0023291224050054 EDN: AAVRBR

### ВВЕДЕНИЕ

Современная электроэнергетика во многих странах мира использует воздушные линии электропередач высокого напряжения для транспортировки электроэнергии. Однако при эксплуатации сетей высокого напряжения, которая оправдана экономически, возникает ряд проблем, связанных с потерями на коронный разряд [1, 2] и токами утечки [3]. Эти потери возрастают в разы в условиях дождя или снега [4–6], вызывая необходимость постоянного наблюдения и снижения напряжения и пропускной способности сети при неблагоприятных погодных условиях [7].

В этой связи усилия многих исследователей, работающих в области создания специальных защитных покрытий, направлены на создание новых функциональных материалов, которые могут смягчить последствия неблагоприятных погодных условий и снизить потери при транспортировке электроэнергии. В серии недавних работ нашей лаборатории было показано, что нанесение

полифункциональных покрытий с экстремальной смачиваемостью на поверхности электрического провода приводит к снижению потерь на коронный разряд при высоких напряжениях сети [8, 9]. Длительная выдержка таких покрытий в короне в условиях дождя показала большую перспективность для многолетнего использования именно супергидрофильных проводов. Анализ механизмов, приводящих к снижению потерь при коронном разряде, показал, что основным источником потерь являются вызывающие неоднородность напряженности электрического поля и формирование коронных разрядов выступающие элементы на поверхности провода, роль которых играют капли дождя или инея, оседающие на поверхности [10]. Для супергидрофобных проводов с малыми углами скатывания (углы меньше  $10^\circ$ ) капли воды на поверхности не удерживаются и самопроизвольно удаляются. Для высокогидрофильных и супергидрофильных проводов плоская форма капель, оседающих на поверхность провода, снижает напряженность поля у поверхности и тем самым подавляет формирование коронных разрядов. До настоящего

времени внимание исследователей привлекало создание супергидрофобных и гидрофобных покрытий [11–15]. Однако при длительной эксплуатации провода возможна некоторая деградация супергидрофобного состояния под действием УФ-излучения [16] или образования озона, сопровождающих коронный разряд [17, 18]. Напротив, для супергидрофильных и гидрофильных покрытий эти же факторы способствуют улучшению смачивания. В связи с вышесказанным, представляется более перспективной дальнейшая разработка гидрофильных и супергидрофильных покрытий для снижения потерь на коронный разряд. Одним из простейших видов обработки, приводящей к достижению супергидрофильного состояния поверхности, является обработка провода импульсным лазерным излучением [19]. Однако в этом случае при эксплуатации провода в открытых атмосферных условиях, при которых происходит периодический контакт с атмосферными осадками, для алюминиевых проводов имеет место изменение состава поверхностного слоя провода, которое ухудшает его механические характеристики [20].

В этой связи представляется целесообразным наносить на гидрофильный алюминиевый провод защитное покрытие с гидрофильными свойствами, позволяющее не только понижать потери на коронный разряд, но и защищать поверхностный слой материала от коррозии и деградации механических свойств. В данной работе мы предложили метод получения гидрофильного кремнийорганического покрытия, которое при нанесении на гладкую алюминиевую поверхность позволяет получать гидрофильное состояние провода. Было исследовано изменение смачивания полученных покрытий при их длительном контакте с водой, при УФ-облучении поверхности и при выдержке в атмосфере, насыщенной озоном. Анализ результатов исследований позволил сделать выводы о возможности применения покрытий для снижения потерь на коронный разряд.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Изготовление покрытий*

Образцы для исследования представляли собой плоские пластины размером 15×20 мм и толщиной 2 мм из алюминиевого сплава Д16Т (ООО “Продизком”, Россия). Большую часть сплава составляет алюминий – до 94.7%, остальное приходится на медь (3.8–4.9%), магний (1.2–1.8%) и другие примеси (Mn – 0.3–0.9%, Fe – до 0.5%,

Si – до 0.5%, Zn – до 0.25%, Ti – до 0.25%, Cr – до 0.1%).

Первым этапом производили ультразвуковую очистку пластин, погруженных сначала в ацетон (“Компонент-Реактив”, Россия, ОСЧ, содержание основного вещества 99.8%), затем в дистиллированную воду. Далее алюминиевые пластины помещали в кислородную плазму Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай) с давлением кислорода 20–30 Па на 5 минут для формирования на поверхности металла активных центров хемосорбции, обеспечивающих химическое связывание покрытия с подложкой. Для нанесения гидрофильного покрытия на одну из сторон использовали раствор следующего состава: дистиллированная вода (300 масс. ч.), полиэтиленгликоль-400 (1800 масс. ч, “Sigma Aldrich”, США, содержание основного вещества не менее 91%), изопропиловый спирт (6000 масс. ч., “Компонент-Реактив”, Россия, ОСЧ, содержание основного вещества 99.8%) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (600 масс. ч., “Силан”, Россия, содержание основного вещества 98.97%). Все реагенты использовались без дополнительной очистки. Воду, полиэтиленгликоль-400 и изопропиловый спирт смешивали в указанных соотношениях и перемешивали, затем добавляли 3-аминопропилтриэтоксисилан, чтобы он, являясь наиболее реакционноспособным компонентом, как можно меньшее время контактировал с воздухом и растворителем.

При получении покрытий методом дип-коутинга алюминиевые пластины помещали вертикально в стакан объемом 50 мл, на дне которого была выложена сетка с отверстием посередине для удаления остатков жидкости с нижнего торца образца. В стакан заливался раствор для формирования покрытия для полного погружения образца и после 1 минуты пропитки включали перистальтический насос со скоростью 60 мл/мин для обеспечения плавного снижения уровня жидкости вдоль всей подложки так, чтобы покрытие получилось равномерным по всей площади. После этого образцы аккуратно доставали сухим пинцетом из емкости и проводили их термообработку при 200°C в течение двух часов. После термической обработки все пластины охлаждали до комнатной температуры.

### *Исследование смачивания*

Состояние поверхности покрытия после приготовления и в процессе различных внешних воздействий характеризовалось углами смачивания водой

и величиной поверхностного натяжения воды, контактирующей с покрытием. Для определения указанных величин использовали метод “поджато-го” пузырька. С этой целью образец с покрытием помещали на подставку внутри оптической кюветы и добавляли необходимое количество воды так, чтобы образец был полностью погружен в жидкость. С помощью иглы, находящейся в кювете под образцом, выдували пузырек воздуха и подводили его к поверхности покрытия (рис. 1). Для устранения искажений формы поверхности пузырька в гравитационном поле, возникающих при наклонном расположении подложки, подставка, на которую помещалась подложка, выставилась в трех плоскостях с помощью микрометрических винтов. Экспериментальная установка для регистрации оптических изображений подложки с пузырьком в воде включала телескопическую линзу Edmund Optics (Германия), черно-белую цифровую камеру PixeLink PL-A641 (Канада) и светодиодный осветитель. С применением описанной оптической системы на чувствительной зоне видеокамеры формировали оптическое изображение пузырька. Анализ формы пузырька проводился методом цифровой обработки изображения и последующим описанием формы пузырька уравнением Лапласа с учетом гравитационного члена. Разработанное в лаборатории программное обеспечение позволяет описать экспериментальные точки, отвечающие поверхности пузырька, кривой Лапласа и найти такие параметры уравнения Лапласа, как отношение поверхностного натяжения жидкость/пар к плотности жидкости, угол смачивания подложки паровой средой, объем пузырька и его площадь поверхности [21]. В этой работе изменение состояния покрытия оценивалось по средним значениям углов смачивания, определенных для пяти различных участков поверхности каждого образца.

#### *Выдержка покрытий в насыщенной озонной атмосфере*

Испытание на стойкость покрытий к воздействию озона проводили с помощью озоногенератора “Ozonbox Air-30” (Россия). Этот генератор производит озон из атмосферного кислорода. Озон генерируется в кварцевых разрядниках и поступает в емкость, в которой размещались исследуемые образцы. Концентрация озона составляла  $0.1 \text{ г/м}^3$  и оставалась постоянной в течение всей серии экспериментов. Для определения накопления озона в покрытие и деградации покрытия во времени в процессе контакта с насыщенной озонной атмосферой сразу после извлечения образца из емкости

с атмосферой, обогащенной озоном, измерялись углы смачивания водой.

#### *УФ-облучение покрытий*

Для исследования устойчивости покрытий к УФ-излучению использовали диодную сборку (10 Вт High Power LED UV Light Chip,  $\lambda = 365 \pm 5 \text{ нм}$ ), включающую 9 светодиодов общей мощностью 10 Вт, прикрепленную к радиатору охлаждения. Поверхность исследуемого образца была параллельна поверхности диодной сборки и располагалась на расстоянии 2 мм так, чтобы площадь поперечного сечения расходящегося пучка лучей светодиодов совпадала с площадью образца. При такой взаимной ориентации излучателя и образца плотность мощности, падающего на образец УФ-излучения, составила  $10 \text{ Вт/см}^2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим вначале взаимодействие компонентов смеси в процессе формирования покрытий.

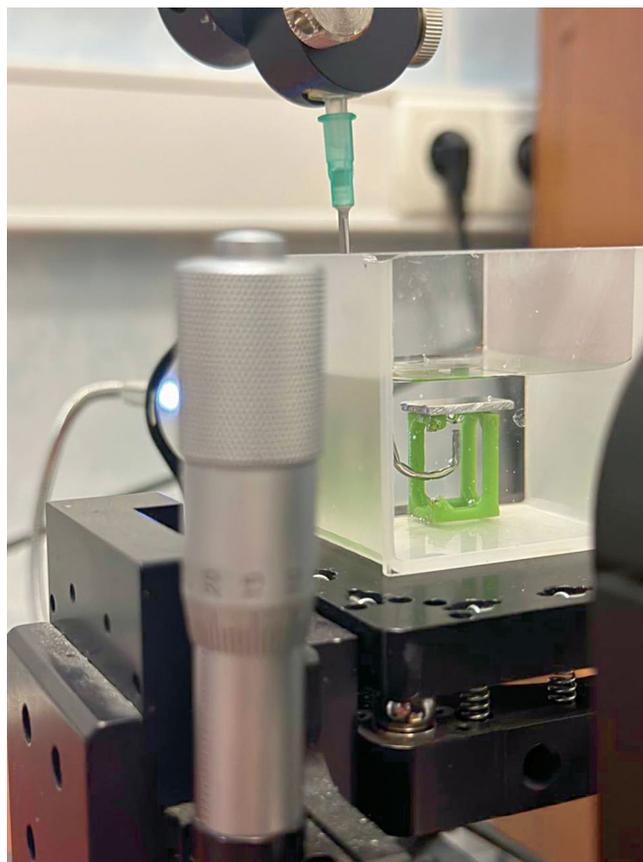


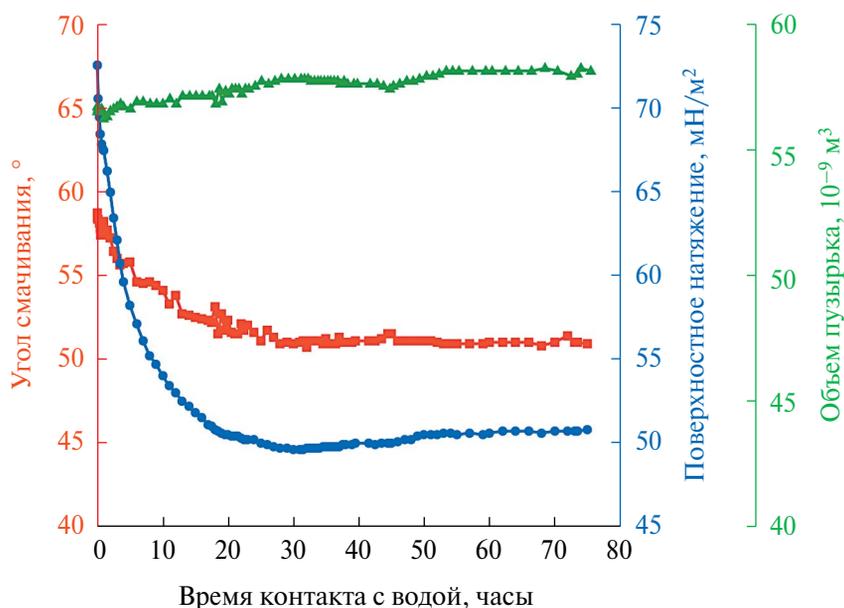
Рис. 1. Фотографии экспериментальной установки для исследования эволюции угла смачивания.

Гидролиз 3-аминопропилтриэтоксисилана в присутствии воды с заменой этоксигрупп силана на –ОН-группы приводит к образованию концевых силанольных групп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Поликонденсация молекул с силанольными группами ведет к образованию силоксановой связи и образованию полимерной пленки. Кроме того, часть концевых силанольных групп образует водородную связь с атомами кислорода ПЭГ-400, который встраивается в полимерную силоксановую сетку [22]. При этом часть молекул ПЭГ остается в несвязанном состоянии внутри полимера, формирующегося в процессе поликонденсации. Результатом таких процессов является образование гибридной полимерной сетки с частично связанными и частично свободными молекулами полиэтиленгликоля. При термическом отжиге пленок свободные молекулы ПЭГ-400 не полностью удаляются из полимерной матрицы [22]. При дальнейшем нанесении смеси на подложку, содержащую хемосорбционно-активные гидроксильные и карбоксильные группы, адгезия пленки к подложке обеспечивается водородными связями, образующимися между этими центрами и концевыми силанольными группами силоксановой матрицы и полиэтиленоксида. При контакте покрытия с сильными окислительными средами, например, насыщенной озоном атмосферой, или длительном контакте с водой водородные связи молекул полиэтиленгликоля между собой и с силоксановой сеткой могут разрушаться, приводя к деградации пленки.

Для исследования стабильности полученных гибридных полимерных пленок на первом этапе исследовалась эволюция угла смачивания и поверхностного натяжения поджатого газопарового пузырька при погружении покрытия в воду. Эволюция обоих параметров при увеличении времени контакта покрытия с водой представлена на рис. 2. Для лучшего понимания процессов, происходящих при контакте пузырька с подложкой в окружении воды, также определяли эволюцию объема пузырька (рис. 2).

Представленные на рис. 2 данные указывают на очень медленный рост объема пузырька. Этот рост в течение 32 ч сопровождается падением угла смачивания водой от  $\theta = 58.7^\circ$  до  $\theta = 51.1^\circ$  и поверхностного натяжения пузырька с 72.5 до 49.6 мН/м. Дальнейший контакт пузырька с подложкой до 75 ч также показывает рост объема пузырька, но значительно меньший, чем на первом этапе. Угол смачивания на этом, втором этапе, выходит на плато, соответствующее значению угла смачивания водой  $\theta \approx 51^\circ$ .

При этом на втором этапе экспозиции поверхностное натяжение возрастает до значения  $50.7 \pm 0.1$  мН/м. Наблюдаемое поведение хорошо согласуется с взаимодействием связанных фрагментов ПЭГ-400 с водой, с одновременным удалением из гибридной полимерной пленки слабо связанных с ней поверхностно-активных



**Рис. 2.** Эволюция угла смачивания (красные квадратики, правая ось), поверхностного натяжения (синие кружки, первая левая ось) и объема пузырька (зеленые треугольники, вторая левая ось) от времени непрерывного контакта поверхности с поджатым пузырьком под водой.

компонентов. Удаляющиеся из пленки поверхностно-активные фрагменты гибридной матрицы диффундируют на границу пузырек/вода, снижая ее поверхностное натяжение. При этом граница пленка/вода становится более гидрофильной. Однако тот факт, что угол смачивания покрытия водой выходит на постоянное значение, указывает на достаточно высокую стабильность покрытия. Наблюдающийся рост поверхностного натяжения пузырька, по-видимому, связан с ростом площади поверхности растущего в объеме пузырька при сохранении количества ПАВ на границе.

Рассмотрим теперь изменение свойств покрытия при длительном контакте с насыщенной озоном атмосферой. На рис. 3 представлено изменение угла смачивания со временем экспозиции. Представленные данные указывают на падение угла смачивания покрытия водой от  $50.0 \pm 1.3^\circ$  до  $29.9 \pm 2.6^\circ$  за 11 ч воздействия озона. При этом наблюдается увеличение разброса углов смачивания. Описанное поведение согласуется с данными, полученными ранее для супергидрофобного покрытия на алюминии [17], что указывает на близость механизмов гидрофилизации поверхности в обоих случаях. В основе наблюдаемого поведения могут лежать следующие два механизма. Во-первых, это разрушение и частичное удаление полимерной пленки под воздействием молекул сильного окислителя с одновременным окислением поверхности алюминиевой подложки. Здесь нужно отметить, что выбранная концентрация озона в воздухе значительно превышает ПДК и выше типичных концентраций озона, накапливающихся в воздухе вблизи линии электропередач в условиях коронирования провода [9]. Второй возможный механизм повышения смачиваемости водой может быть связан с адсорбцией озона, которая тем больше, чем гидрофильнее подложка, что было показано методами ИК-спектроскопии ранее [17]. Эффект гидрофилизации в последнем случае связан с тем, что молекулы озона, адсорбированные на поверхности, легко гидратируются.

Для разделения вклада этих двух механизмов в повышение гидрофильности покрытия под действием озона, в ходе эксперимента, данные которого представлены на рис. 3, нами было исследовано изменение смачивания при длительном перерыве в контакте с обогащенной озоном атмосферой. На рис. 3 по оси абсцисс отложено время нахождения образца в атмосфере озона, синими символами показаны результаты измерения углов смачивания сразу после контакта с озоном, а красным — углы,

измеренные после выдержки образца на воздухе под бумажным фильтром, после соответствующего периода контакта с озоном. Отметим, что бумажный фильтр защищает от адсорбции на поверхность углеводородных загрязнений из атмосферы, а длительная выдержка после контакта с озоном приводит к десорбции с поверхности и разложению озона. Анализ полученных данных показывает, что если после 180 и 300 минут экспозиции в озоне последующая выдержка образца на воздухе в течение 10–20 минут сопровождается восстановлением угла смачивания практически до начального значения, то после 600 минут суммарного контакта с озоном, самовосстановление смачивания происходит лишь частично. Такое поведение позволяет заключить, что гидрофилизация покрытия на начальных этапах контакта с озоном определяется, в основном, адсорбцией озона. Однако после длительной экспозиции в озоне основной вклад в снижение угла смачивания вносят уже разрушение и окисление пленки и подложки. Увеличение разброса углов смачивания и нарушение в ряде случаев осевой симметрии пузырька согласуются с представленной здесь интерпретацией механизмов воздействия озона. В то же время следует подчеркнуть, что при использованных больших временах экспозиции и очень больших концентрациях озона эффект деградации пленки не очень значительный. При этом он способствует гидрофилизации пленки, что улучшает ее противокоррозионные свойства.

Рассмотрим теперь, как влияет длительное УФ-облучение на состояние поверхности

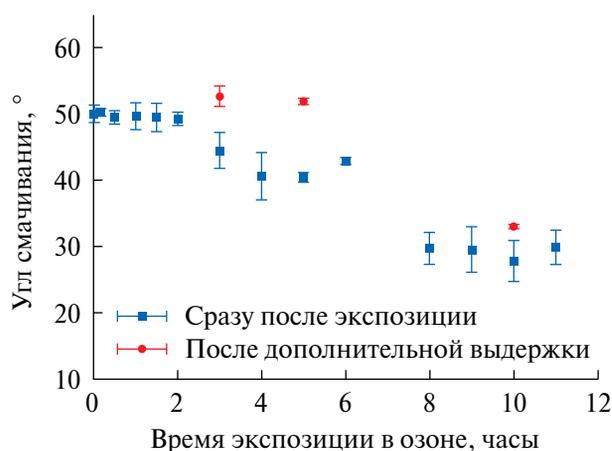
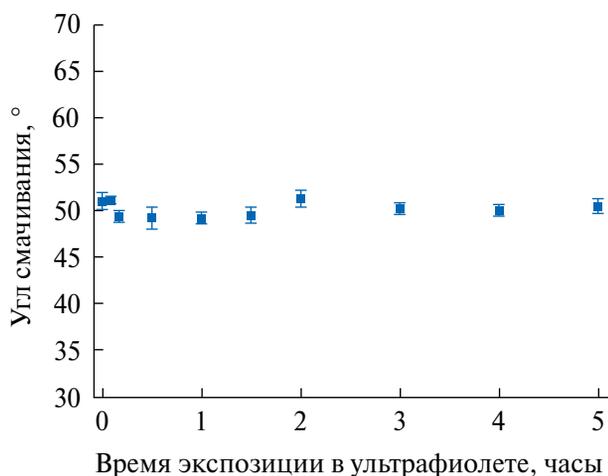


Рис. 3. Изменение угла смачивания покрытий в процессе экспозиции в озоне. Синими квадратиками отмечены углы смачивания непосредственно после экспозиции, красными кружками после дополнительной выдержки в воздушной атмосфере в течение 14 часов.



**Рис. 4.** Изменение угла смачивания покрытий в процессе экспозиции в ультрафиолете с интенсивностью  $10 \text{ Вт/см}^2$ .

полученной нами гибридной полимерной пленки. На рис. 4 показаны значения углов смачивания покрытия после длительного облучения излучением с длиной волны 365 нм.

Практически постоянное значение углов смачивания в течение всего эксперимента при больших использованных мощностях излучения и длительных временах облучения указывает на высокую устойчивость полученного покрытия к разрушению под действием ультрафиолета.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было синтезировано гидрофильное кремнийорганическое покрытие на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана и полиэтиленгликоля-400 для нанесения на поверхность алюминиевых электрических проводов с целью снижения потерь на коронный разряд. Серия лабораторных экспериментов по исследованию поведения разработанного покрытия при длительном контакте с водой, насыщенной озоном атмосферой и достаточно мощным УФ-излучением показало, что в условиях эксплуатации при развитии коронного разряда и выпадении осадков гидрофильность покрытия, необходимая для снижения потерь на корону, даже возрастает. Таким образом, результаты выполненных в данной работе исследований позволяют рассматривать разработанное нами покрытие как перспективное для использования в электроэнергетике при транспортировке энергии по линиям электропередач.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-73-10283, <https://rscf.ru/project/21-73-10283/>.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят академика РАН Л.Б. Бойнович за обсуждение этой работы.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакай Е.О. Экономико-статистический анализ потерь при передаче электроэнергии по высоковольтным проводам в России // Вестник ЮУрГУ. Серия "Экономика и менеджмент". 2017. Т. 11. № 4. С. 117–125. <https://doi.org/10.14529/em170416>
2. Sollerqvist F.J., Maxwell A., Rouden K., Ohnstad T.M. Evaluation, verification and operational supervision of corona losses in Sweden // IEEE Transactions on Power Delivery. 2007. V. 22. № 2. P.1210–1217. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2006.881598>
3. Boinovich L.B., Emel'yanenko A.M., Pashinin A.S. Interactions of silicone rubbers designed for electrical engineering applications with aqueous media // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 1. P. 89–94. <https://doi.org/10.1134/S2070205109010146>
4. Chen L., Bian X., Wang L., Guan Z. Effect of rain drops on corona discharge in alternating current transmission lines with a corona cage // Japanese Journal of Applied Physics. 2012. V. 51. № 9. P. 09MG02. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.09MG02>
5. Yin F., Farzaneh M., Jiang X. Electrical characteristics of an energized conductor under various weather conditions // High Voltage. 2017. V. 2. № 2. P. 102–109. <https://doi.org/10.1049/hve.2016.0094>
6. Yin F., Farzaneh M., Jiang X. Laboratory investigation of AC corona loss and corona onset voltage on a conductor under icing conditions // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2016. V. 23, № 3. P. 1862–1871. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2016.005626>

7. Мороз А.С., Ковалева В.Д., Морозов А.Г. Способ снижения потерь электроэнергии в ЛЭП 500 кВ и выше с учетом влияния погодных условий на коронный разряд // Актуальные проблемы энергетики. СНТК-74. 2018. P. 369–370.
8. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser nanoengineered coatings for efficient energy transportation through corona discharge suppression // Optics & Laser Technology. 2024. V. 171. P. 110394.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110394>
9. Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Platonov P.S., Kochenkov P.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The durability of superhydrophobic and slippery liquid infused porous surface coatings under corona discharge characteristic of the operation of high voltage power transmission lines // Energy Reports. 2022. V. 8. № 9. P. 6837–6844.  
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.05.035>
10. Bousiou E.I., Mikropoulos P.N., Zagkanas V.N. Corona inception field of typical overhead line conductors under variable atmospheric conditions // Electric Power Systems Research. 2020. V. 178. P. 106032.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsr.2019.106032>
11. Amin M., Akbar M., Amin S. Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation (an overview) // Reviews on Advanced Materials Science. 2007. V. 16. P. 10–26.
12. Xu P., Hedtke S., Zhang B., Pfeiffer M., Franck C.M., He J. HVAC corona current characteristics and audible noise during rain // IEEE Transactions on Power Delivery. 2020. V. 36, № 1. P. 331–338.  
<http://dx.doi.org/10.1109/TPWRD.2020.2975803>
13. Schultz T., Pfeiffer M., Franck C.M. Optical investigation methods for determining the impact of rain drops on HVDC corona // Journal of Electrostatics. V. 77. P. 13–20.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2015.06.007>
14. Zhang X., Plaengpraphan C., Lian C., Li W., Han Q., Rowland S.M., Cotton I., Li Q. Degradation of superhydrophobic aluminium overhead line conductor surfaces // High Voltage. 2024. P. hve2.12455,  
<https://doi.org/10.1049/hve2.12455>.
15. Lian C., Emersic C., Rajab F.H., Cotton I., Zhang X., Lowndes R., Li L. Assessing the superhydrophobic performance of laser micropatterned aluminium overhead line conductor material // IEEE Transactions on Power Delivery. 2021. P. 1–1.  
<https://doi.org/10.1109/TPWRD.2021.3074946>.
16. Lian C., Zhang X., Emersic C., Lowndes R., Cotton I. Long-term durability of stearic acid silicon dioxide nanoparticle superhydrophobic coating on aluminium alloy overhead line conductors // 2019 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) 2019 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). – Calgary, AB, Canada: IEEE. 2019. P. 238–241.
17. Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The influence of prolonged high concentration ozone exposure on superhydrophobic coatings in static and high-speed flow atmosphere // Materials. 2022. V. 15. № 16. P. 5725.  
<https://doi.org/10.3390/ma15165725>
18. Montes Ruiz-Cabello F.J., Ibañez-Ibañez P., Paz-Gomez G., Cabrerizo-Vilchez M., Rodriguez-Valverde M.A. Fabrication of superhydrophobic metal surfaces for anti-icing applications // Journal of Visualized Experiments. 2018. № 138. P. 57635.  
<https://doi.org/10.3791/57635>.
19. 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. P. 7059–7066.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01317>
20. Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Evolution of superhydrophilic aluminum alloy properties in contact with water during cyclic variation in temperature // Materials. 2022. V. 15. № 7. P. 2447.  
<https://doi.org/10.3390/ma15072447>
21. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Application of dynamic thresholding of video images for measuring the interfacial tension of liquids and contact angles // Instruments and Experimental Techniques. 2002. V. 25. № 1. P. 44–49.  
<https://doi.org/10.1023/A:1014544124713>
22. Ramanauskaitė L., Snitka V. The synthesis of controlled shape nanoplasmonic silver-silica structures by combining sol-gel technique and direct silver reduction // Nanoscale Research Letters. 2015. V. 10. № 1. P. 133.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0839-x>

## **FABRICATION OF HYDROPHILIC ORGANOSILICON COATINGS AND STUDY OF THEIR RESISTANCE TO FACTORS ACCOMPANYING CORONA DISCHARGE**

**K. A. Emelyanenko, O. A. Ryabkova, N. Denman**

Modern power industry widely uses high-voltage overhead lines to transport electricity, which are characterized by problems of corona discharge and leakage currents, especially in rain and snow conditions. One approach to solve these problems is to create protective coatings that can reduce corona in adverse weather conditions. This paper presents a study of a hydrophilic organosilicon coating based on aminopropyltriethoxysilane and PEG-400 for aluminum wires. Studies conducted to assess the resistance of the coating to prolonged contact with water, UV radiation and an ozone-saturated atmosphere have shown that the hydrophilicity of the coating increases under effect of these factors, which improves its anti-corona properties. Thus, durability under operating conditions open prospects for use of the developed coating in the energy sector.

*Keywords:* hydrophilicity, silicone coatings, ozone resistance, anticorona coatings

УДК 544.773.43

## СТАБИЛЬНОСТЬ ИОНОГЕЛЕЙ ПРИ КОНТАКТЕ С ВОДОЙ: ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И РАСТВОРИМОСТИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. С. Ю. Котцов<sup>1</sup>, А. О. Бадулина<sup>1,2</sup>, Э. А. Труфанова<sup>1,3</sup>, Г. С. Таран<sup>1</sup>,  
А. Е. Баранчиков<sup>1,\*</sup>, А. В. Нелюбин<sup>1</sup>, А. Н. Малкова<sup>4</sup>, М. Е. Никифорова<sup>1</sup>,  
С. А. Лермонтов<sup>4</sup>, В. К. Иванов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31,  
Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Воробьевы горы, 1, с. 73, Москва, 199991 Россия

<sup>3</sup>Факультет химии, НИУ Высшая школа экономики, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

<sup>4</sup>Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической  
физики и медицинской химии, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Получены новые композитные материалы (ионогели) на основе высокопористых полимеров – полиамида-6,6 и полиэтилена высокого давления – и имидазолиевых ионных жидкостей. Предложен способ определения скорости удаления ионной жидкости из ионогеля, находящегося в контакте с водой, основанный на непрерывных измерениях проводимости водной фазы. Результаты кондуктометрических измерений подтверждены данными высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что стабильность ионогелей при их контакте с водой определяется как гидрофобностью полимерной матрицы, так и растворимостью ионной жидкости в воде. Максимальная степень вымывания ионной жидкости (более 80%) наблюдается для композитов на основе пористого полиамида-6,6 (гидрофильная матрица) и дицианимида 1-бутил-3-метилимидазолия (неограниченно смешивается с водой). Наибольшую стабильность (степень удаления не более 53% за 1 сутки) продемонстрировали ионогели на основе полиэтилена высокого давления (гидрофобная матрица) и бис-(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия (низкая, <1 масс. %, растворимость в воде). Предложенный метод анализа скорости растворения ионных жидкостей в воде использован для обсуждения механизма этого процесса.

**Ключевые слова:** аэрогели, пористость, краевого угол смачивания, поверхность, гидрофобность, ионогели

DOI: 10.31857/S0023291224050063 EDN: AASQJC

### ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой соли, содержащие объемные органические катионы с разветвленной структурой, благодаря чему они остаются жидкими при относительно низких температурах – до 100°C [1] или уже при комнатной температуре [2] (в зависимости от используемого определения). К уникальным свойствам ионных жидкостей относится сочетание высокой ионной проводимости ( $10^{-5}$ – $10$  мСм/см), пренебрежимо малого давления насыщенных паров,

высокой термической (до 400°C), химической и электрохимической стабильности, и высокой растворяющей способности по отношению к веществам, имеющим молекулярное или ионное строение [3, 4]. Совокупность свойств ионных жидкостей обуславливает широкие возможности их практического применения для экстракции и разделения неорганических и органических соединений [5], в качестве растворителей при осуществлении тонкого органического синтеза [6], каталитических процессов [7], электрохимического осаждения [8], для создания химических

источников тока [9], энергоемких материалов [10], смазок [11] и др.

Существующие области практического применения ионных жидкостей зачастую подразумевают их непосредственный контакт с водной фазой. Ионные жидкости могут очень хорошо растворяться в воде (вплоть до полного смешения), однако при направленном изменении их структуры (например, введении в состав катионов длинных углеводородных цепочек и неполярных фрагментов) их растворимость в воде существенно снижается [12–14] (например, растворимость бис(трифторометилсульфонил)имида (TFSI) 3-метил-1-октилимидазолия составляет 16 мг/л [15]). Было показано, что растворимость ионных жидкостей на основе 1-алкилзамещенного-3-метилимидазолия ( $C_n$ MIM) в воде определяется особенностями формирования водородных связей между катионами и молекулами воды с последующей сольватацией [16]. При высоких концентрациях малорастворимые в воде ионные жидкости ведут себя подобно поверхностно-активным веществам, способны формировать мицеллы [17, 18] и жидкие кристаллы [19, 20].

Иммобилизация ионных жидкостей в твердофазных пористых матрицах приводит к получению композитных материалов, называемых ионогелями [21–23]. Ключевым преимуществом ионогелей перед ионными жидкостями является способность сохранять определенную форму, что расширяет спектр возможных применений таких материалов. Как правило, материалы на основе ионогелей не меняют своих характеристик в течение длительного времени [24–29], они зачастую обладают высокой упругостью и эластичностью [30, 31] в сочетании со способностью к самозалечиванию [32]. В то же время наиболее перспективные области применения ионогелей (компоненты носимой электроники [33, 34] и микрофлюидных устройств [35–38], материалы для экстракции и разделения [25, 39], очистки воды [40, 41] и ее опреснения [39], подводных датчиков [42–44]) подразумевают их непосредственный контакт с парами воды или погружение в водную фазу. Такой контакт может приводить к вымыванию ионных жидкостей (даже имеющих крайне низкую растворимость в воде) из объема ионогелей и тем самым к существенному изменению их физико-химических и функциональных свойств. Несмотря на высокую вероятность такого процесса, особенности его протекания остаются практически неизученными.

К настоящему времени известны лишь единичные работы, посвященные анализу факторов, определяющих стабильность ионогелей при контакте с водной фазой. Существенное вымывание ионных жидкостей наблюдалось для ионогелей, созданных на основе пористого диоксида кремния [45, 46] и пористых полимерных материалов [44, 47–49]. В то же время отмечалось, что иммобилизация ионных жидкостей в пористой матрице может приводить к снижению их растворимости в водной фазе по сравнению с чистыми ионными жидкостями. Например, растворимость дицианимида тетрагексиламмония уменьшалась в два раза при его иммобилизации в пористом диоксиде кремния [45]. Повышению стабильности ионогелей в воде также способствует использование гидрофобных пористых матриц [47, 48] или ионных жидкостей с низкой растворимостью [44], однако иммобилизация даже низкорстворимых ионных жидкостей (например, бис(трифторометилсульфонил)имида 1-гексил-3-метилимидазолия) в гидрофильной матрице (например, в гидрофильном пористом  $SiO_2$ ) может приводить к получению материалов, полностью разрушающихся водой [46]. Следует особо отметить подход Янга и др., который позволяет практически полностью предотвратить вымывание ионной жидкости из ионогелей за счет нанесения на их поверхность эластомерного покрытия [50]. К сожалению, такой подход неприемлем в случаях, когда ионная жидкость в составе ионогеля должна непосредственно контактировать с водной фазой.

Вымывание ионной жидкости в водную фазу является принципиальным недостатком практически всех созданных к настоящему времени ионогелей, однако данное обстоятельство практически не обсуждается в литературе. Создание материалов на основе ионогелей с улучшенной стабильностью требует детального анализа процессов разрушения таких материалов, включая анализ вымывания из них ионной жидкости. В настоящей работе предложено использовать кондуктометрический метод для анализа процессов вымывания ионных жидкостей из ионогелей. Этот метод был использован для оценки скорости удаления ионных жидкостей, характеризующихся различной растворимостью в воде, дицианимида 3-метил-1-бутилимидазолия (смешивается с водой [51]) и бис(трифторометилсульфонил)имида 3-метил-1-бутилимидазолия (растворимость ~1 масс. % [51]) из пористых полимерных матриц, имеющих различную гидрофобность – гидрофильного полиамида-6,6 и гидрофобного полиэтилена высокого давления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Реагенты*

Для получения высокопористых полимерных матриц использовали гранулированный полиэтилен высокого давления (ПЭВД, ГОСТ 16 337-77, марка “ПЭВД 15803”) и полиамид-6,6 (ПА, Merck, #429171), о-ксилол (ч, 95-47-6, Реахим), *N,N*-диметилацетамид (ч, АО “Экос-1”), хлорид лития (Alfa Aesar, безводный, 98%) и изопропанол (х.ч., ООО ТД “Химмед”). В качестве ионных жидкостей (ИЖ) использовали дицианимид 3-бутил-1-метилимидазолия (BMIM DCA, CAS 448245-52-1, Macklin, Китай, 97%) и бис(трифторометилсульфонил)имид 3-бутил-1-метилимидазолия (BMIM TFSI, CAS 174899-83-3, Merck, Германия, 98%). Во всех экспериментах использовали деионизованную (Milli-Q) воду.

*Получение высокопористых полимеров*

Высокопористые полимеры получали растворением исходного гранулированного полимера при нагревании в соответствующем растворителе, его охлаждении и получении лиогеля с последующей сверхкритической сушкой лиогеля.

*Лиогели ПА.* 1 г гранул ПА добавляли к раствору 0,8 г LiCl в 10 мл *N,N*-диметилацетамида, нагревали до 130°C при перемешивании, и, после растворения, медленно охлаждали до комнатной температуры. Для очистки от хлорида лития к лиогелям добавляли 30 мл изопропанола, через сутки проводили замену изопропанола. Промывку повторяли 5 раз.

*Лиогели ПЭВД.* 1 г гранул ПЭВД добавляли к 10 мл о-ксилола, нагревали до 130°C при перемешивании, дожидались растворения, после чего медленно

охлаждали. После получения растворитель заменяли на изопропанол аналогично лиогелям ПА.

Полученные лиогели ПА и ПЭВД сушили в сверхкритическом диоксиде углерода. Сверхкритическую сушку проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления Supercritical 24 (SSI, США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Goregulator, Waters, США). Промывку лиогелей сверхкритическим CO<sub>2</sub> (150 бар) проводили при температуре 50°C в течение 3 ч. Затем в течение 30–40 мин снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного, автоклав охлаждали и вскрывали.

*Получение ионогелей*

Из высокопористых полимеров, полученных методом сверхкритической сушки, были приготовлены примерно одинаковые по размерам цилиндрические образцы массой около 100 мг каждый. К ним добавляли ионную жидкость (BMIM DCA или BMIM TFSI), после чего образцы выдерживали в течение суток при 50°C. Образцы ионогелей ПА-DCA, ПА-TFSI и ПЭВД-TFSI готовили при соотношении ионной жидкости и полимера 1 ммоль на 1 г. В связи с тем, что высокопористый гидрофобный ПЭВД (контактный угол смачивания водой 138 ± 1°) не впитывал BMIM DCA, для приготовления образца ПЭВД-DCA высокопористый ПЭВД пропитывали 50 об. % раствором BMIM DCA в ацетонитриле, после чего ацетонитрил удаляли нагревом образца при 70°C под вакуумом.

Дополнительно получили образцы ионогелей с максимально возможным содержанием ионной жидкости (ПА-DCA-М, ПА-TFSI-М и ПЭВД-TFSI-М, для чего высокопористые полимеры погружали в

**Таблица 1.** Состав образцов ионогелей и высокопористых полимеров

Название образца	Полимер	Ионная жидкость	Масса полимера, г	Масса ИЖ, г	Концентрация ИЖ, ммоль на 1 г полимера
ПЭВД		–	0.1030	–	–
ПЭВД-DCA	ПЭВД	BMIM DCA	0.1010	0.0207	1.0
ПЭВД-DCA-М		BMIM DCA	0.0963	0.3384	17.1
ПЭВД-TFSI		BMIM TFSI	0.1057	0.045	1.0
ПЭВД-TFSI-М		BMIM TFSI	0.1038	0.6027	13.8
ПА		–	0.0774	–	–
ПА-DCA	ПА	BMIM DCA	0.1018	0.0209	1.0
ПА-DCA-М		BMIM DCA	0.1027	0.6869	32.6
ПА-TFSI		BMIM TFSI	0.1041	0.0437	1.0
ПА-TFSI-М		BMIM TFSI	0.0965	1.0342	25.6

соответствующую ионную жидкость объемом 5 мл и извлекали через 12 ч. Отметим, что согласно предварительным оценкам, время, необходимое для полного поглощения ионных жидкостей образцами пористых полимеров используемого размера, составляет около 3 ч. Образец ПЭВД-DCA-M получали аналогичным образом, используя 50 об. % раствор BMIM DCA в ацетонитриле.

В табл. 1 указан состав образцов, полученных в настоящей работе.

#### Методика кондуктометрических измерений

Для оценки скорости перехода в водную фазу ионных жидкостей, находящихся в составе ионогелей, использовали кондуктометр Эксперт 002 (НПП “Эконикс”, Россия). Образцы ионогелей, помещенные в стальные крупноячеистые (~16 меш) контейнеры, погружали в 500 мл деионизованной воды при перемешивании на магнитной мешалке (300 об/мин). Датчик кондуктометра помещали в ту же емкость, показания регистрировали в течение 24 ч. Концентрацию ионных жидкостей в водных растворах определяли по предварительно построенным калибровочным зависимостям (рис. 1). Полученные значения коэффициентов, связывающих электропроводность и концентрацию водных растворов ИЖ,  $k([\text{мкСм/см}]/[\text{ммоль/л}]$ ), составили  $87.9 \pm 0.3$  ( $R^2 = 0.999$ , BMIM DCA) и  $71.2 \pm 0.2$  ( $R^2 = 0.999$ , BMIM TFSI).

Дополнительно концентрации ионных жидкостей в воде были измерены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Анализ проводили с использованием хроматографа Knauer (Германия), снабженного диодно-матричным детектором PDA Smartline 2800 и насосом Smartline 1000. Использовали колонку NanoChrome ChromCore 120 C<sub>18</sub> (250×4.6 мм, размер частиц неподвижной фазы 5 мкм), температура колонки 25°C. В качестве подвижной фазы использовали раствор вода : ацетонитрил : трифторуксусная кислота 86.5 : 12.0 : 1.5 (об.), разделение проводили в изократическом режиме, скорость потока составляла 1.1 мл/мин, объем пробы – 20 мкл. Детектирование осуществляли при  $\lambda = 212$  нм. Количественный анализ проводили согласно ранее опубликованной методике [52].

#### Методы физико-химического анализа образцов

Скелетную плотность ( $\rho_{\text{ск}}$ ) образцов определяли с помощью гелиевого пикнометра Thermofisher Pycnomatic ATC (США) при 20°C. Геометрическую

плотность ( $\rho_{\text{геом}}$ ) образцов оценивали путем измерения их линейных размеров и массы. Для расчета объемной пористости использовали соотношение:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{геом}}}{\rho_{\text{ск}}}\right) \times 100\%.$$

Угол смачивания поверхности образцов водой измеряли с помощью установки Lonroy SDC-350 (КНР) с горизонтальной (0°) стойкой. На анализируемую поверхность помещали каплю объемом ~5 мкл, выдерживали в течение 1 мин, после чего регистрировали изображение. Расчет угла смачивания проводили аппроксимацией формы капли эллипсом по 5 точкам.

Дифрактограммы образцов были получены с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Naoyuan DX2700BH (КНР) в диапазоне дифракционных углов 5–60 °2θ (Cu<sub>Kα</sub> излучение).

ИК-спектры получали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием спектрометра Perkin Elmer 65 (США), оборудованного приставкой НПВО Quest ATR (Specac, Великобритания) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Получение полимерных ионогелей

После сверхкритической сушки образцы высокопористых полимеров ПА и ПЭВД представляли

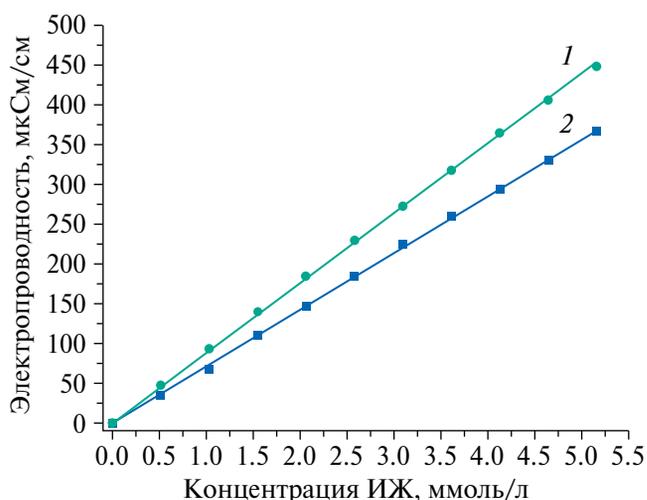


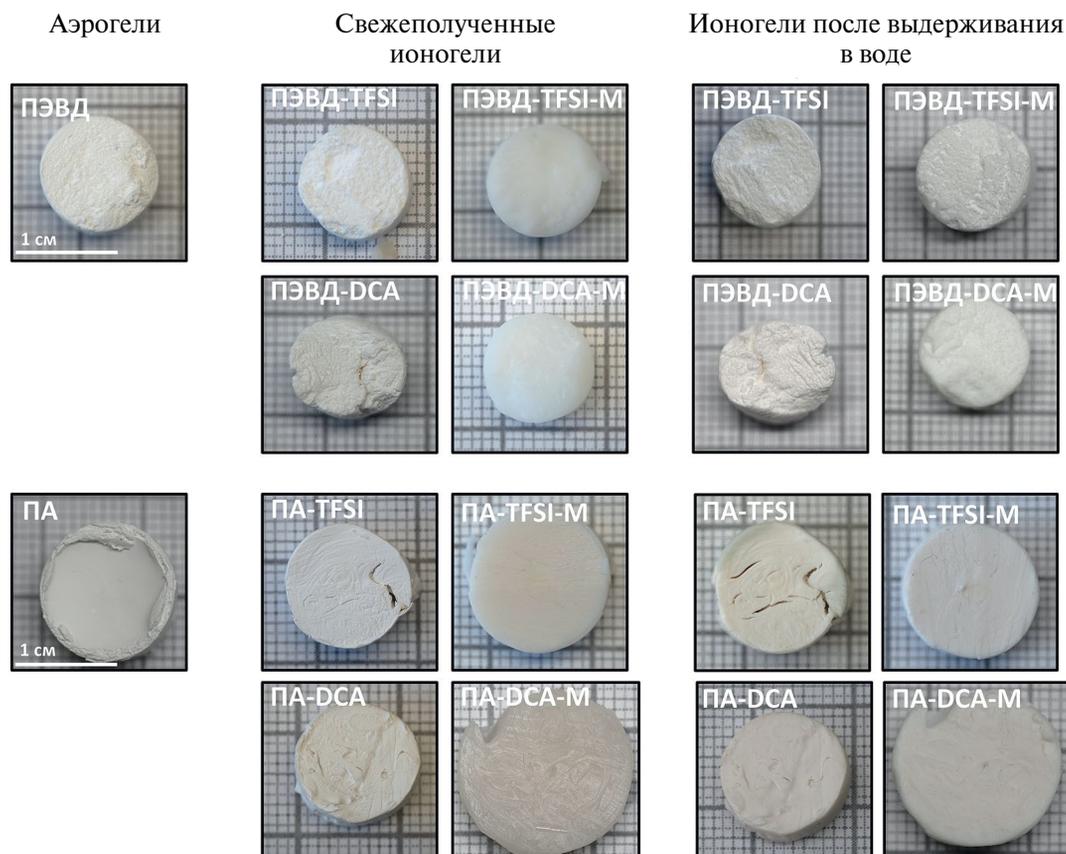
Рис. 1. Калибровочные зависимости электропроводности водных растворов ионных жидкостей BMIM DCA (1) и BMIM TFSI (2) (толщина линии соответствует 95% доверительному интервалу).

собой монолиты цилиндрической формы белого цвета (рис. 2). В результате их пропитки ионными жидкостями существенных изменений их размера не наблюдали, за исключением образцов ПА-TFSI-M и ПА-DCA-M, продемонстрировавших увеличение линейных размеров, связанное с высокой сорбционной емкостью высокопористого полиамида-6.6 по отношению к соответствующим ионным жидкостям (11 и 7 г/г соответственно). Внешний вид ионогелей после их выдерживания в воде в течение суток несколько изменился по сравнению с исходным состоянием – в них появились макротрещины (например, образец ПА-TFSI), поверхность стала более шероховатой.

Пропитка высокопористых полимеров ионными жидкостями привела к изменению их физических свойств (табл. 2). Во всех случаях такая пропитка приводила к существенному уменьшению объемной пористости, что, очевидно, связано с заполнением жидкостью пор полимера. Наиболее заметное уменьшение пористости полимеров происходило в результате их пропитки максимально возможным количеством ионной жидкости.

Угол смачивания ионогелей водой в значительной степени зависел от их состава и составлял от 0 до 138°. В целом, более высокие величины угла смачивания характерны для ионогелей на основе высокопористого ПЭВД или ионогелей, содержащих BMIM TFSI. Это связано как с гидрофобными свойствами, присущими поверхности полиолефинов, в частности, ПЭВД, так и с низкой растворимостью в воде BMIM TFSI (отметим, что низко растворимые в воде ионные жидкости нередко называют гидрофобными [14]).

Выдерживание ионогелей в воде в течение 24 ч приводило к заметному изменению их характеристик (табл. 2). Для всех образцов, кроме ПЭВД-TFSI и ПЭВД-TFSI-M, наблюдали уменьшение объемной пористости, связанное, по-видимому, с проникновением воды в объем образцов. Отметим, что скелетная плотность таких образцов после выдерживания в воде была достаточно близка к плотности воды (1 г/см<sup>3</sup>). Напротив, для образцов ПЭВД-TFSI и ПЭВД-TFSI-M выдерживание в воде приводило к увеличению объемной пористости на 7 и 70% соответственно.



**Рис. 2.** Внешний вид образцов пористых полимеров, а также соответствующих ионогелей до и после контакта с водной фазой в течение 24 ч.

**Таблица 2.** Физические свойства образцов пористых полимерных матриц и полимерных ионогелей

Образец	Геометрическая плотность, $\rho_{\text{геом}}$ , г/см <sup>3</sup>	Скелетная плотность, $\rho_{\text{ск}}$ , г/см <sup>3</sup>	Объемная пористость, $P$ , %	Угол смачивания водой, $\theta_c$ , °
Высокопористый ПА	0.096 ± 0.002	1.278 ± 0.004*	93 ± 3	0***
ПА-DCA	0.27 ± 0.01	1.37 ± 0.12	80 ± 3	0***
После выдерживания в воде	0.73 ± 0.09	1.31 ± 0.01	44 ± 5	29 ± 9
ПА-DCA-M	0.81 ± 0.05	1.14 ± 0.01	29 ± 2	14 ± 1
После выдерживания в воде	0.79 ± 0.09	1.08 ± 0.01	27 ± 3	21 ± 2
ПА-TFSI	0.23 ± 0.01	1.46 ± 0.05	85 ± 7	46 ± 1
После выдерживания в воде	0.89 ± 0.05	1.11 ± 0.01	23 ± 1	59 ± 4
ПА-TFSI-M	1.3 ± 0.1	1.46 ± 0.01	60 ± 2	11 ± 1
После выдерживания в воде	0.9 ± 0.1	1.12 ± 0.01	16 ± 2	65 ± 3
Высокопористый ПЭВД	0.184 ± 0.005	0.957 ± 0.002**	81 ± 2	138 ± 1
ПЭВД-DCA	0.26 ± 0.02	1.09 ± 0.01	76 ± 7	137 ± 3
После выдерживания в воде	0.49 ± 0.02	1.07 ± 0.01	54 ± 2	112 ± 12
ПЭВД-DCA-M	0.96 ± 0.03	1.12 ± 0.01	14 ± 1	23 ± 2
После выдерживания в воде	0.91 ± 0.06	1.07 ± 0.01	15 ± 1	81 ± 1
ПЭВД-TFSI	0.34 ± 0.01	1.06 ± 0.01	68 ± 3	133 ± 1
После выдерживания в воде	0.32 ± 0.01	1.26 ± 0.01	75 ± 3	144 ± 1
ПЭВД-TFSI-M	1.25 ± 0.01	1.37 ± 0.03	9 ± 1	67 ± 5
После выдерживания в воде	0.21 ± 0.01	1.02 ± 0.01	79 ± 4	138 ± 2

\*  $\rho_{\text{ск}}$  для исходных полимерных гранул ПА-6.6 1.1434 ± 0.004 г/см<sup>3</sup>.

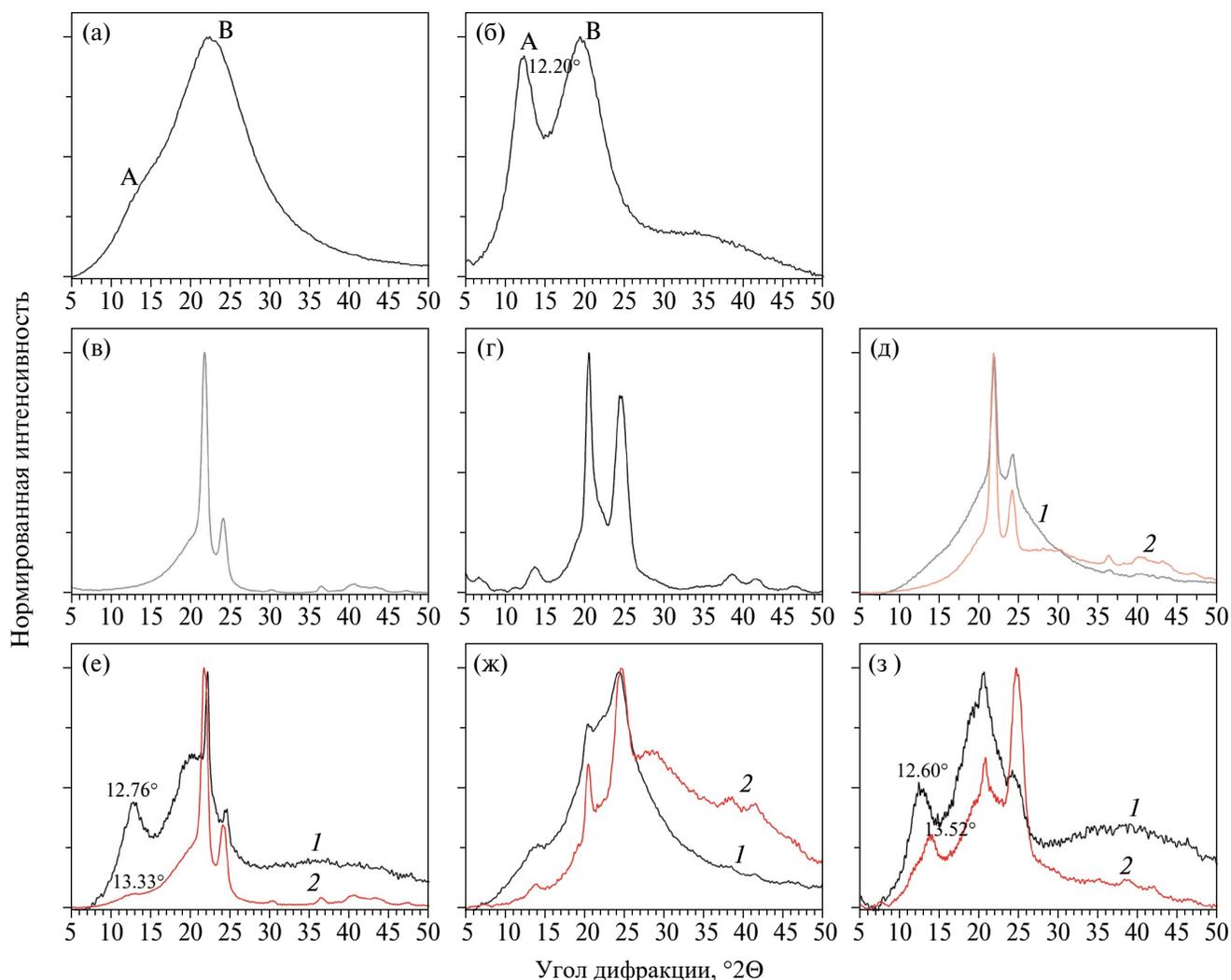
\*\*  $\rho_{\text{ск}}$  для исходных полимерных гранул ПЭВД 0.91364 ± 0.0005 г/см<sup>3</sup>.

\*\*\* Образец быстро впитывал воду.

Данное наблюдение указывает, что погружение этих ионогелей в воду приводило только к удалению из них ионной жидкости, а поглощения воды практически не происходило. Отметим, что после выдерживания ионогелей в воде наибольшие значения углов смачивания были также характерны для материалов на основе ПЭВД или содержащих BMIM TFSI.

Рентгенофазовый анализ образцов (рис. 3) показал, что пропитка высокопористых полимерных матриц ионными жидкостями не приводит к изменению фазового состава полимера. На дифрактограммах высокопористых ПА-6.6 и ПЭВД, а также полученных из них ионогелей, наблюдаются

рефлексы, характерные для соответствующих полимеров в кристаллическом состоянии – орторомбической модификации полиэтилена [53] и триклинной ( $\alpha$ ) модификации полиамида-6.6 [54, 55]. Дифрактограммы индивидуальных ионных жидкостей содержат гало с двумя сильно уширенными компонентами (А и В), соответствующими средним радиусам межчастичных корреляций для ионов с одинаковыми (компонента А) и разными зарядами (компонента В) [56, 57]. Указанные радиусы больше для BMIM TFSI (4.6 Å и 7.1 Å, соответственно), чем для BMIM DCA (3.9 Å и 5.7 Å), что соответствует меньшему размеру дицианимид-иона по сравнению с бис(трифторсульфонил)имид-ионом.

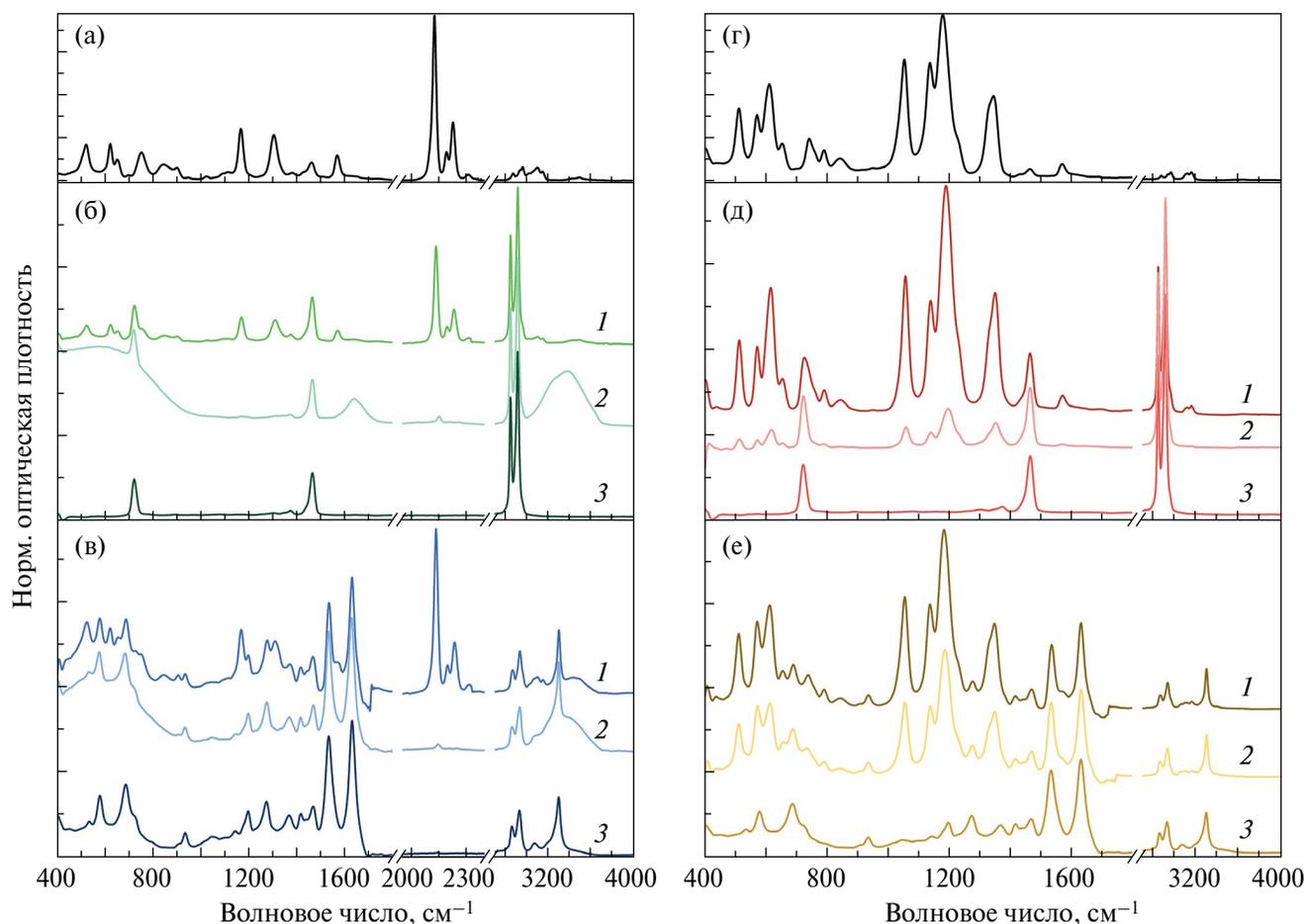


**Рис. 3.** Дифрактограммы высокопористых полимерных матриц ПА и ПЭВД, а также полученных из них ионогелей, содержащих ионные жидкости BMIM DCA или BMIM TFSI, и ионогелей после длительного (24 ч) контакта с водой. (а) BMIM DCA, (б) BMIM TFSI, (в) ПЭВД, (г) ПА-6,6, (д) ПЭВД-DCA-M, (е) ПЭВД-TFSI-M, (ж) ПЭВД-DCA-M, (з) ПЭВД-TFSI-M. Дифрактограммы: 1 – ионогели до контакта с водой, 2 – ионогели после выдерживания в воде.

Дифрактограммы ионогелей являются суперпозицией дифрактограмм индивидуальных высокопористых полимеров и ионных жидкостей. Необходимо подчеркнуть, что для дифрактограмм ионогелей, содержащих BMIM TFSI, максимум компоненты А гало смещен в область больших углов относительно свободной ионной жидкости ( $12.6\text{--}13.5^\circ$  и  $12.2^\circ 2\theta$ , соответственно). Такое различие может указывать на меньшие значения радиусов межчастичных корреляций ( $6.5\text{--}7 \text{ \AA}$ ) для ионной жидкости, находящейся в ограниченном пространстве пор полимера (эффект конфинмента [58–62]) по сравнению со свободной ионной жидкостью ( $7.1 \text{ \AA}$ ). Дифрактограммы образцов, полученных в результате выдерживания ионогелей в воде, также содержали рефлексы кристаллических

полимеров и гало ионной жидкости, однако относительная интенсивность гало была заметно меньше, чем для исходных ионогелей – очевидно, это связано с уменьшением содержания ионной жидкости в результате ее частичного перехода в водную фазу. Отметим, что величина смещения максимума компоненты А гало для образцов, выдержанных в воде, относительно ее положения для исходной ионной жидкости, была максимальной, что может указывать на то, что в таких ионогелях ионная жидкость сохраняется только в порах с наименьшим диаметром.

К сожалению, неразрешенность компонент А и В гало для ионной жидкости BMIM DCA не позволяет сделать заключения о возможном изменении



**Рис. 4.** ИК-спектры высокопористых полимеров, а также соответствующих ионгелей до и после выдерживания в воде в течение суток. Оптическая плотность ионгелей нормирована на интенсивность полос  $1466 \text{ см}^{-1}$  (ПЭВД) или  $1632 \text{ (ПА)} \text{ см}^{-1}$ . (а) VMIM DCA, (б) ПЭВД-DCA-M, (в) ПА-DCA-M, (г) VMIM TFSI, (д) ПЭВД-TFSI-M, (е) ПА-TFSI-M. Кривые 1 – ионгели до контакта с водой, 2 ионгели после выдерживания в воде, 3 – спектры соответствующих полимеров.

ее структуры при иммобилизации в порах полимерной матрицы.

ИК-спектры ионгелей содержат полосы поглощения соответствующих полимеров и ионных жидкостей (рис. 4). Спектр высокопористого ПЭВД содержит полосы, соответствующие валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп (маятниковое при  $722 \text{ см}^{-1}$ , ножничное при  $1466 \text{ см}^{-1}$ , симметричное при  $2848 \text{ см}^{-1}$  и асимметричное при  $2016 \text{ см}^{-1}$ ) и концевых  $\text{CH}_3$ -групп (зонтичное деформационное при  $1374 \text{ см}^{-1}$ ) [63]. Спектр высокопористого ПА-6.6 содержит полосы, соответствующие колебаниям амидных связей (амид IV/V при  $686 \text{ см}^{-1}$ , амид III при  $1368 \text{ см}^{-1}$  и  $1198 \text{ см}^{-1}$ , амид II при  $1534 \text{ см}^{-1}$ ), C–N связей (валентные при  $1274 \text{ см}^{-1}$ , деформационные при  $534 \text{ см}^{-1}$ ), N=C=O групп (валентные при  $1144 \text{ см}^{-1}$ ), C=O групп (валентные

при  $1632 \text{ см}^{-1}$ , веерные при  $784 \text{ см}^{-1}$ , деформационные при  $1468 \text{ см}^{-1}$ ), N–H связей (валентные при  $3298 \text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям связей в углеводородных фрагментах (валентное C–C при  $934 \text{ см}^{-1}$ , деформационное C–C при  $578 \text{ см}^{-1}$  и  $934 \text{ см}^{-1}$ , веерное  $\text{CH}_2$  при  $1418 \text{ см}^{-1}$  и  $1440 \text{ см}^{-1}$ , валентное  $\text{CH}_2$  при  $2860 \text{ см}^{-1}$ ,  $2932 \text{ см}^{-1}$ ,  $3072 \text{ см}^{-1}$ ) [64–67].

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов ионгелей (рис. 4) приведено в табл. 3 и табл. 4. В целом, положение основных полос поглощения для ионных жидкостей в составе ионгелей соответствует индивидуальным ионным жидкостям. В то же время, для ионгелей на основе VMIM DCA положение полос поглощения аниона ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ ) несколько отличается от положения соответствующих полос в ИК-спектре индивидуальной ионной жидкости, что может указывать на

Таблица 3. Отнесение колебаний в ИК-спектрах ионогелей, относящихся к ионной жидкости (BMIM TFSI)

BMIM TFSI	Частоты максимумов полос поглощения, см <sup>-1</sup>				Отнесение полос поглощения
	ПА-TFSI-M		ПЭВД-TFSI-M		
	До контакта с водой	После выдерживания в воде	До контакта с водой	После выдерживания в воде	
510	510	510	512	512	Неатрибутированное колебание в анионе [69]
570	570	572	570	572	Деформационное CF <sub>3</sub> [69]
610	612	612	616	618	Деформационное SO <sub>2</sub> [69]
652	654	656	654	653	Деформационное S–N–S [69]
740	738	734	724*	722*	Валентное симметричное S–N–S [69]
790	790	790	790	788	Валентное C–S [69]
842	842	842	844	844	Маятниковое CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> [70]
950	936*	934*	950	–	Асимметричные валентные C–N и C–C [69]
1052	1054	1054	1056	1058	Неатрибутированное колебание TFSI [69]
1136	1136	1138	1138	1140	Валентное симметричное SO <sub>2</sub> [69]
1178	1182	1186	1190	1196	Деформационные H–C–C и H–C–N в имидазольевом кольце [71]
1346	1348	1350	1350	1352	Валентное асимметричное SO <sub>2</sub> [69]
1464	1470*	1470*	1466*	1466*	Комбинированное $\rho(\text{CH}_3)+\nu(\text{CN})$ [22]
1570	1572	1570	1572	1572	Валентное CH <sub>2</sub> (N) и CH <sub>3</sub> (N) [22]
2878	2870*	2864*	2850*	2850*	Симметричное валентное CH <sub>2</sub> [71]
2942	–	2936*	2914*	2914*	Асимметричное валентное CH <sub>2</sub> [71]
2968	–	–	2964	2960	Симметричное валентное CH <sub>3</sub> [71]
3122	3068*	3098*	3118	–	Валентное C <sub>2</sub> –H в имидазольевом кольце [72]
3158	3162	3164	3140	3158	Валентные C <sub>4</sub> –H и C <sub>5</sub> –H в имидазольевом кольце [72]

\* Наложение на полосу полосы поглощения, обусловленной колебаниями функциональных групп полимера.

взаимодействие между матрицей ионогеля и ионной жидкостью [58]. Отметим, что в ИК-спектрах всех ионогелей, кроме ПЭВД-TFSI-M, приготовленного с использованием гидрофобного высокопористого полиэтилена и малорастворимой в воде ионной жидкости BMIM TFSI, присутствовали колебания молекул воды (3300–3600 см<sup>-1</sup>).

Рассмотрим ИК-спектры образцов ионогелей после выдерживания в воде в течение суток (рис. 4). Можно видеть, что относительная интенсивность колебаний ионных жидкостей снижается относительно исходных ионогелей,

что подтверждает удаление ионной жидкости из их состава. Наиболее заметное уменьшение интенсивности полос поглощения наблюдалось для ионогелей, содержащих BMIM DCA, хорошо растворимый в воде. О присутствии в их составе ионной жидкости после выдерживания в воде свидетельствовало наличие в ИК-спектре только лишь полосы поглощения  $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$  при 2146–2152 см<sup>-1</sup> (табл. 4). Кроме того, в таких ионогелях присутствовало значительное количество воды (полосы поглощения  $\nu(\text{OH})$  при ~3380 см<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$  при 1640 и 560 см<sup>-1</sup>) [68]. Напротив, ИК-спектры ионогелей,

**Таблица 4.** Отнесение колебаний в ИК-спектрах ионогелей, относящихся к ионной жидкости BMIM DCA

BMIM DCA	Частоты максимумов полос поглощения, см <sup>-1</sup>				Отнесение полос поглощения
	ПА-DCA-M		ПЭВД-DCA-M		
	До контакта с водой	После выдерживания в воде	До контакта с водой	После выдерживания в воде	
520	524	—	522	—	Внеплоскостное асимметричное (N—C≡N) [69]
622	620	—	622	—	
650	654	—	652	—	Деформационное C—N—C [69]
698	688	—	—	—	Крутильное CH <sub>2</sub> [70]
752	750	—	752	—	Асимметричное деформационное H—C—C—N в имидазолиевом кольце + ν <sub>s</sub> (S—N—S) [73]
844	846	—	848	—	Маятниковое CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> [70]
900	906	906	902	—	Симметричное валентное C—C—C бутильного фрагмента [73]
948	934*	934*	946	—	Асимметричные валентные C—N и C—C [69]
1024	—	—	1024	—	Комбинированное δ(H—C—C—H) + ρ(CH <sub>3</sub> ) + ν(C—N) [70]
1114	1114	—	1112	—	Асимметричное валентное N—C—O [70]
1166	1168	—	1168	1172	Крутильное CH <sub>2</sub> [70]
1304	1310	—	1310	1316	Асимметричное валентное N—C [69]
1382	1372	—	1376*	1374*	Полносимметричное колебание имидазолиевых цикла [22]
1462	1468*	1468*	1466*	—	Комбинированное ρ(CH <sub>3</sub> ) + ν(CN) [22]
1570	1564	—	1570	—	Валентное CH <sub>2</sub> (N) и CH <sub>3</sub> (N) [22]
1630 sh	—	—	1642	1642	Деформационное H—O—H [68]
1742	1738	—	1742	—	
2126	2134	2146	2134	2152	Асимметричное валентное C≡N [69]
2192	2198	—	2194	2208	Симметричное валентное C≡N [69]
2872	2868*	2860*	2848*	2848*	Симметричное валентное CH <sub>2</sub> [71]
2938	2936*	2934*	2916*	2916*	Асимметричное валентное CH <sub>2</sub> [71]
2962	—	—	—	—	Симметричное валентное CH <sub>3</sub> [71]
3020	—	—	3020	—	Валентное C <sub>2</sub> —N в имидазолиевом кольце [72]
3100	3100	—	3104	—	Валентные C <sub>4</sub> —H и C <sub>5</sub> —H в имидазолиевом кольце [72]
3146	3152	—	3150	—	Симметричное валентное CH <sub>2</sub> [71]

\* Наложение на полосу полосы поглощения, обусловленной колебаниями функциональных групп полимера.

содержащих BMIM TFSI, после контакта с водой содержали интенсивные полосы поглощения ионной жидкости (в т.ч.  $\delta(\text{CF}_3)$ ,  $\delta(\text{SO}_2)$ ,  $\delta(\text{S-N-S})$  и др., см. табл. 3), а интенсивность полос поглощения молекул воды оставалась низкой.

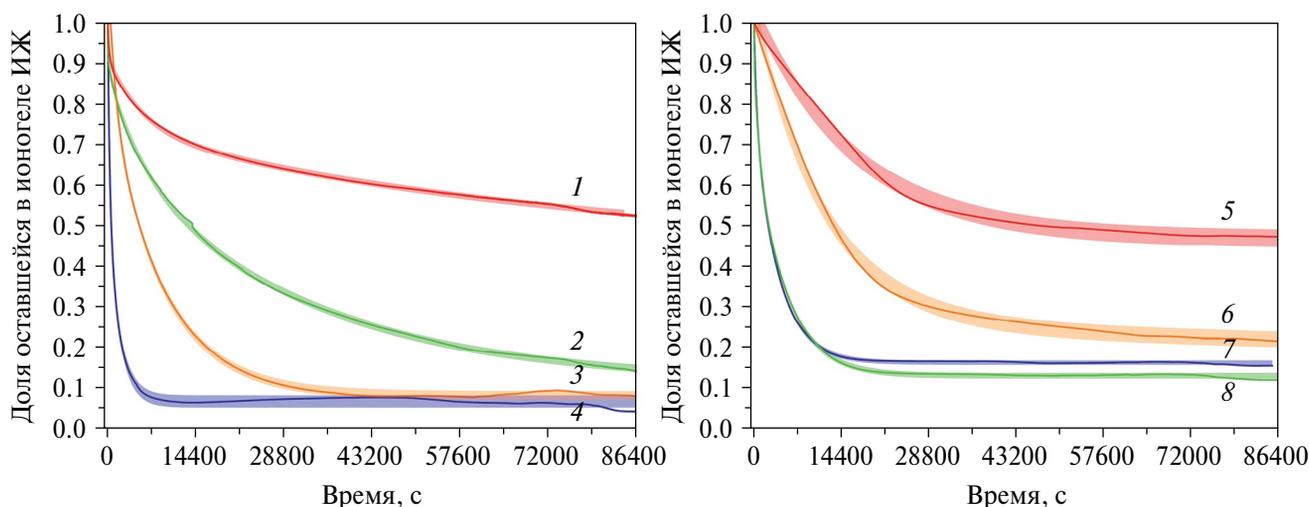
#### Анализ вымывания ионных жидкостей из ионогелей

Необходимо подчеркнуть, что метод кондуктометрии не является специфичным по отношению к растворам ионных жидкостей в воде, поскольку позволяет определить только суммарную электропроводность раствора вне зависимости от природы находящихся в нем ионов. В частности, в ходе синтеза ионогелей на основе высокопористого полиамида-6.6 использовали хлорид лития, присутствие которого в анализируемых образцах может привести к существенному искажению интерпретации данных. Проведенные оценки показывают, что для образцов ионогелей с невысоким содержанием ионной жидкости (1 ммоль/г) электропроводность за счет примесных солей лития (5–10 мкСм/см) может быть сопоставима с электропроводностью за счет растворенной ионной жидкости (15–20 мкСм/см). В связи с этим результаты определения содержания ионных жидкостей в водных растворах, полученные методом кондуктометрии в результате выдерживания в воде всех ионогелей в течение 24 ч, были дополнительно верифицированы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Эта проверка показала

удовлетворительное соответствие экспериментальных данных, полученных двумя независимыми методами ( $P > 0.95$ ), результаты находились в пределах оцененной погрешности кондуктометрического метода, которая составила ~4%.

Анализ кинетики удаления ионной жидкости из состава ионогелей был проведен для ионогелей, содержащих 1 ммоль/г ионной жидкости (примерно в 15–30 раз меньше сорбционной емкости высокопористых полимеров по отношению к анализируемым ионным жидкостям). Можно ожидать, что в таких ионогелях значительная доля ионной жидкости будет находиться на поверхности пор полимерной матрицы, а не в их объеме.

После погружения в воду ионогелей ПА-DCA, ПА-TFSI, ПЭВД-DCA или ПЭВД-TFSI наблюдалось увеличение электропроводности, указывающее на переход ионной жидкости в раствор (рис. 5а). Максимальная скорость удаления ионной жидкости наблюдалась для образца ПА-DCA на основе гидрофильного высокопористого полиамида-6.6, содержащего хорошо растворимый в воде BMIM DCA. Степень удаления ионной жидкости для данного образца превысила 90% менее чем за 2 ч. Для других ионогелей, полученных либо на основе гидрофобного высокопористого полиэтилена высокого давления, либо содержащих малорастворимый в воде BMIM TFSI, вымывание ионной жидкости происходило в существенно меньшей степени. Наибольшую



**Рис. 5.** Зависимости относительного содержания ионных жидкостей в составе ионогелей от продолжительности их выдерживания в воде, построенные на основании данных кондуктометрии, для образцов: а) с исходным содержанием ионных жидкостей 1 ммоль/г; б) с максимально возможным содержанием ионной жидкости. 1 – ПЭВД-TFSI, 2 – ПЭВД-DCA, 3 – ПА-TFSI, 4 – ПА-DCA, 5 – ПЭВД-TFSI-М, 6 – ПА-TFSI-М, 7 – ПЭВД-DCA-М, 8 – ПЭВД-DCA-М. Ширина линий соответствует 95% доверительному интервалу.

стабильность при контакте с водой продемонстрировал образец ПЭВД-TFSI на основе гидрофобного полимера и малорастворимой ионной жидкости ВММ TFSI, для него степень удаления ионной жидкости за сутки эксперимента составила лишь 53%. Отметим, что данный образец характеризовался и максимальным для всех полученных ионогелей углом смачивания (130–140°, см. табл. 2).

Процесс вымывания ионной жидкости из состава ионогелей при их контакте с водой можно рассматривать как последовательную диффузию ионной жидкости из объема ионогеля на его поверхность, которая описывается кинетическим уравнением псевдоторого порядка [25, 74–76], и растворение ионной жидкости в воде, протекающее в соответствии с кинетическим уравнением псевдо-первого порядка [77, 78]. В связи с этим для количественного описания кинетики удаления ионных жидкостей из ионогелей использовали следующее кинетическое уравнение [79]:

$$t = \frac{1}{k_n(n-1)} \left( \frac{1}{q_e - q_t^{n-1}} - \frac{1}{q_e^{n-1}} \right);$$

где  $t$  (с) – время,  $n$  – порядок процесса,  $k_n$  – константа скорости,  $q_t$  – текущая концентрация ионной жидкости в водном растворе,  $q_e$  – максимальная степень удаления ионной жидкости из ионогеля.

Результаты кинетического анализа экспериментальных данных приведены в табл. 5, они удовлетворительно соответствуют сделанным выше наблюдениям. В частности, наибольшую стабильность при контакте с водой показывает образец ПЭВД-TFSI, для которого максимальная степень удаления ионной жидкости составляет 0.49, тогда как для остальных образцов она достигает 0.94–0.95. Следует

отметить, что порядок процесса удаления ионной жидкости для ионогелей на основе гидрофобного ПЭВД составляет 2.0, что указывает на то, что данный процесс с высокой вероятностью лимитируется диффузией ионной жидкости в объеме ионогеля к его поверхности. Напротив, для ионогелей на основе высокопористого полиамида-6.6 порядок процесса составляет примерно 1.7, что с учетом физико-химических характеристик соответствующих материалов (пористость, угол смачивания, результаты ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа) позволяет предположить следующий механизм из взаимодействия с водой.

При контакте с водой ионогелей на основе гидрофильного полимера (полиамид-6.6) молекулы воды проникают в объем материала, что приводит к гидратации компонентов ионной жидкости, а также к ее вытеснению из ионогеля. В этом случае растворение ионной жидкости происходит уже в объеме ионогеля, что в значительной степени снимает диффузионные ограничения на протекающие процессы. Напротив, диффузия молекул воды в объем ионогелей на основе гидрофобного полимера (ПЭВД) в значительной степени затруднена, что и обуславливает описание кинетики растворения ионной жидкости в этом случае уравнением псевдоторого порядка.

Кинетический анализ показывает, что поведение ионогелей с высоким содержанием ионной жидкости при контакте с водой несколько сложнее (рис. 5б), что проявляется в более низком значении величины порядка процесса. По-видимому, основное различие связано с тем, что в ионогелях данного типа ионная жидкость в значительной степени локализована в объеме пор, а не на их поверхности, что значительно облегчает ее диффузию к

**Таблица 5.** Параметры кинетического описания результатов удаления ионных жидкостей из ионогелей при выдерживании в воде, приведенных на рис. 5.

Образец	Порядок процесса, $n$	Константа скорости, $k_n$ , $1/c^{n-1} \cdot 10^4$	Максимальная степень удаления ИЖ, $q_e$	$R^2$
ПА-DCA	1.7	4.30	0.94	0.977
ПЭВД-DCA	2.0	0.90	0.95	0.985
ПА-TFSI	1.7	0.14	0.95	0.992
ПЭВД-TFSI	2.0	2.48	0.49	0.949
ПА-DCA-M	1.8	1.14	0.85	0.985
ПЭВД-DCA-M	1.9	1.88	0.89	0.982
ПА-TFSI-M	1.6	$5.63 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.998
ПЭВД-TFSI-M	1.6	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.55	0.995

поверхности материала. В то же время для ионогелей ПЭВД-DCA-M, ПА-DCA-M и ПА-TFSI-M также наблюдаются высокие значения максимальной степени удаления ионной жидкости (0.80–0.89), значительно превосходящие аналогичную величину для ионогеля ПЭВД-TFSI-M (0.55).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод количественного анализа процессов растворения в воде ионных жидкостей, иммобилизованных в составе ионогелей, основанный на изучении проводимости водной фазы, находящейся в контакте с ионогелем. Показано, что ионогели на основе высокопористых полимеров (полиамида-6.6 и полиэтилена высокого давления) и имидазолиевых ионных жидкостей (дицианимида 1-бутил-3-метилимидазолия и бис-(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия) могут при погружении в воду терять более 90% ионной жидкости. Закономерности удаления ионной жидкости из состава ионогелей при контакте с водой (скорость и максимальная степень вымывания) определяются их составом, а именно гидрофобностью полимерной матрицы материала и растворимостью ионной жидкости в воде. Наибольшей стабильностью при контакте с водой обладают полимерные ионогели на основе гидрофобных полимеров и малорастворимых ионных жидкостей (например, полиэтилена высокого давления и бис-(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия).

Полученные результаты расширяют арсенал методов анализа практически важных свойств ионогелей и позволяют определить способы создания ионогелей, проявляющих повышенную стабильность при контакте с водой, на основании количественных измерений.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 23-73-00028. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaur G., Kumar H., Singla M.* Diverse applications of ionic liquids: a comprehensive review // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 351. 118556. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118556>
2. *Pandey S.* Analytical applications of room-temperature ionic liquids: a review of recent efforts // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 556. P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.038>
3. *Singh S.K., Savoy A.W.* Ionic liquids synthesis and applications: an overview // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 297. 112038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>
4. *Välbe R. et al.* A novel route of synthesis of sodium hexafluorosilicate two component cluster crystals using BF<sub>4</sub><sup>-</sup> containing ionic liquids // *J. Cryst. Growth.* 2012. V. 361. P. 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.08.043>
5. *AliAkbari R. et al.* Recent studies on ionic liquids in metal recovery from e-waste and secondary sources by liquid-liquid extraction and electrodeposition: a review // *Mater. Circ. Econ.* 2020. V. 2. 10. <https://doi.org/10.1007/s42824-020-00010-2>
6. *Itoh T.* Ionic liquids as tool to improve enzymatic organic synthesis // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 10567–10607. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00158>
7. *Steinrück H.-P., Wasserscheid P.* Ionic liquids in catalysis // *Catal. Letters.* 2015. V. 145, P. 380–397. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1435-x>
8. *Zhang Q. et al.* Electrodeposition in ionic liquids // *ChemPhysChem.* 2016. V. 17(3). P. 335–351. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500713>
9. *Tang X. et al.* Recent development of ionic liquid-based electrolytes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2022. V. 542. 231792. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231792>
10. *Zhang Q., Shreeve J.M.* Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry // *Chem. Rev.* 2014. V. 114, № 20. C. 10527–10574. <https://doi.org/10.1021/cr500364t>
11. *Cai M. et al.* Ionic liquid lubricants: when chemistry meets tribology // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49(21). P. 7753–7818. <https://doi.org/10.1039/D0CS00126K>
12. *Ranke J. et al.* Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity // *Int. J. Mol. Sci.* 2009. V. 10(3). P. 1271–1289. <https://doi.org/10.3390/ijms10031271>
13. *Kohno Y., Ohno H.* Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation // *Chem. Commun.* 2012. V. 48(57). P. 7119. <https://doi.org/10.1039/C2CC31638B>
14. *Freire M.G. et al.* Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111(45). P. 13082–13089. <https://doi.org/10.1021/jp076271e>

15. *Freire M.G. et al.* Mutual solubilities of water and the [c n mim][tf 2 n] hydrophobic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112(6). P. 1604–1610. <https://doi.org/10.1021/jp7097203>
16. *Kabanda M.M., Bahadur I.* Hydrogen bonding between 1-ethyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide ionic liquid and selected co-solvents with varying polarity: a dft study // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 360. 119418. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119418>
17. *Jungnickel C. et al.* Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2008. V. 316, P. 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.020>
18. *Vicent-Luna J.M. et al.* Micelle formation in aqueous solutions of room temperature ionic liquids: a molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121(35). P. 8348–8358. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05552>
19. *Palumbo O. et al.* Crystallization of mixtures of hydrophilic ionic liquids and water: evidence of microscopic inhomogeneities // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 552. P. 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.034>
20. *Ishii Y. et al.* Molecular insights on confined water in the nanochannels of self-assembled ionic liquid crystal // *Sci. Adv.* 2021. V. 7(31). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf0669>
21. *Andrzejewska E., Marcinkowska A., Zgrzeba A.* Ionogels – materials containing immobilized ionic liquids // *Polimery.* 2017. V. 62(5). P. 344–352. <https://doi.org/10.14314/polimery.2017.344>
22. *Grishina E.P. et al.* Composite nanomaterials based on 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide and clays // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8(5). P. 4387–4398. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.050>
23. *Noskov A. V. et al.* Synthesis, structure and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid ionogels // *RSC Adv.* 2020. V. 10(57). P. 34885–34894. <https://doi.org/10.1039/D0RA06443B>
24. *Fan X. et al.* Ionogels: recent advances in design, material properties and emerging biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2023. V. 52(7). P. 2497–2527. <https://doi.org/10.1039/D2CS00652A>
25. *Kottsov S.Y. et al.* Aliquat 336@SiO<sub>2</sub> ionogels: synthesis of, and insight into, iron(iii) extraction mechanisms // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 399. 124354. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124354>
26. *Agafonov A. V. et al.* Effect of synthesis conditions on the properties of an ionic liquid in the 1-butyl-3-methylimidazolium acetate -Na-bentonite ionogel. steric stabilization and confinement // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 315. 113703. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113703>
27. *Asbani B. et al.* High temperature solid-state supercapacitor designed with ionogel electrolyte // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 21. P. 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.004>
28. *Alekseeva O. et al.* Structural and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid composites // *Materials.* 2019. V. 12(16). 2578. <https://doi.org/10.3390/ma12162578>
29. *Alekseeva O. V. et al.* Enhancing the thermal stability of ionogels: synthesis and properties of triple ionic liquid/halloysite/MCC ionogels // *Molecules.* 2021. V. 26(20). 6198. <https://doi.org/10.3390/molecules26206198>
30. *Liu X. et al.* Elastic ionogels with freeze-aligned pores exhibit enhanced electrochemical performances as anisotropic electrolytes of all-solid-state supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3(30). P. 15408–15412. <https://doi.org/10.1039/C5TA03184B>
31. *Agafonov A.V. et al.* Ionogels: squeeze flow rheology and ionic conductivity of quasi-solidified nanostructured hybrid materials containing ionic liquids immobilized on halloysite // *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15(1). 103470. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103470>
32. *Zhang M. et al.* Self-healing, mechanically robust, 3D printable ionogel for highly sensitive and long-term reliable ionotronics // *J. Mater. Chem. A.* 2022. V. 10(22). P. 12005–12015. <https://doi.org/10.1039/D1TA09641A>
33. *Hu A. et al.* Wearable sensors adapted to extreme environments based on the robust ionogel electrolytes with dual hydrogen networks // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14(10). P. 12713–12721. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c01137>
34. *Li W. et al.* Self-powered wireless flexible ionogel wearable devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. V. 15(11). P. 14768–14776. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c19744>
35. *Benito-Lopez F. et al.* Modular microfluidic valve structures based on reversible thermoresponsive ionogel actuators // *Lab Chip.* 2014. V. 14(18). P. 3530–3538. <https://doi.org/10.1039/C4LC00568F>
36. *Catalan-Carrio R. et al.* Ionogel-based hybrid polymer-paper handheld platform for nitrite and nitrate determination in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2022. V. 1205. 339753. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339753>
37. *Akyazi T. et al.* Fluidic flow delay by ionogel passive pumps in microfluidic paper-based analytical devices // *Sensors Actuators B Chem.* 2016. V. 233. P. 402–408. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.116>
38. *Saez J. et al.* Microfluidics and materials for smart water monitoring: a review // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1186. 338392. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338392>
39. *Rizzo C. et al.* Carbohydrate-supramolecular gels: adsorbents for chromium(vi) removal from wastewater // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 548. P. 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.034>
40. *Marullo S. et al.* Ionic liquids gels: soft materials for environmental remediation // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 517. P. 182–193. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.111>

41. *Marullo S., D'Anna F.* How ionic liquid gels work on the removal of bisphenol a from wastewater // *ACS Mater. Au.* 2023. V. 3(2). P. 112–122. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.2c00066>
42. *Yu Z., Wu P.* Underwater communication and optical camouflage ionogels // *Adv. Mater.* 2021. V. 33(24). 2008479. <https://doi.org/10.1002/adma.202008479>
43. *Kang B. et al.* Multi-environmentally stable and underwater adhesive dna ionogels enabling flexible strain sensor // *Polymer.* 2023. V. 272. 125844. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125844>
44. *Xu L. et al.* A transparent, highly stretchable, solvent-resistant, recyclable multifunctional ionogel with underwater self-healing and adhesion for reliable strain sensors // *Adv. Mater.* 2021. V. 33(51). 2105306. <https://doi.org/10.1002/adma.202105306>
45. *Boudesocque S., Viau L., Dupont L.* Selective cobalt over nickel separation using neat and confined ionic liquids // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8(5). 104319. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104319>
46. *Horowitz A.I., Wang Y., Panzer M.J.* Reclamation and reuse of ionic liquids from silica-based ionogels using spontaneous water-driven separation // *Green Chem.* 2013. V. 15(12). 3414. <https://doi.org/10.1039/C3GC41661E>
47. *Huang T.-Y. et al.* Ethanol recovery from dilute aqueous solution by perstraction using supported ionic liquid membrane (silm) // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 298. 126811. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126811>
48. *Jean E. et al.* Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 201. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.033>
49. *Zhao Y. et al.* Ultra-Stretchable, adhesive, and anti-swelling ionogel based on fluorine-rich ionic liquid for underwater reliable sensor // *Adv. Mater. Technol.* 2023. V. 8(7). 2201566. <https://doi.org/10.1002/admt.202201566>
50. *Yang H., Li C., Tang J.* Soft elastomer coatings for ionogels // *Extrem. Mech. Lett.* 2022. V. 54. 101761. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2022.101761>
51. *Papaiconomou I N. et al.* Properties of some ionic liquids based on 1-methyl-3-octylimidazolium and 4-methyl-n-butylpyridinium cations. Berkeley, 2005. 12 p.
52. *Stepnowski P. et al.* Reversed-phase liquid chromatographic method for the determination of selected room-temperature ionic liquid cations // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 993. P. 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00322-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00322-4)
53. *Pereira R.A. et al.* Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes // *Polym. Bull.* 1997. V. 38(6). P. 707–714. <https://doi.org/10.1007/s002890050109>
54. *Nasr-Esfahani M., Mehrabian M.* HA/nylon 6,6 porous scaffolds fabricated by salt-leaching/solvent casting technique: effect of nano-sized filler content on scaffold properties // *Int. J. Nanomedicine.* 2011. 1651. <https://doi.org/10.2147/IJN.S21203>
55. *Liu X., Wu Q., Berglund L.A.* Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites // *Polymer.* 2002. V. 43(18). P. 4967–4972. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00331-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00331-2)
56. *Rocha M.A.A. et al.* Alkylimidazolium based ionic liquids: impact of cation symmetry on their nanoscale structural organization // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117(37). P. 10889–10897. <https://doi.org/10.1021/jp406374a>
57. *Russina O. et al.* Mesoscopic organization in ionic liquids // *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375(3). 58. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0147-2>
58. *Agafonov A.V. et al.* The confinement and anion type effect on the physicochemical properties of ionic liquid/halloysite nanoclay ionogels // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13(12). P. 9090–9104. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2020.10.033>
59. *Borghi F., Podestà A.* Ionic liquids under nanoscale confinement // *Adv. Phys. X.* 2020. V. 5(1). 1736949. <https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1736949>
60. *Ivanov M.Y., Surovtsev N. V., Fedin M. V.* Ionic liquid glasses: properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91(3). P. RCR5031. <https://doi.org/10.1070/rcr5031>
61. *Agafonov A. V. et al.* Cation effects on the properties of halloysite-confined bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids // *RSC Adv.* 2021. V. 11(61). P. 38605–38615. <https://doi.org/10.1039/d1ra05466j>
62. *Alekseeva O. et al.* Ionic liquid/Na-bentonite/microcrystalline cellulose ionogels as conductive multifunctional materials // *Coatings.* 2023. V. 13(8). 1475. <https://doi.org/10.3390/coatings13081475>
63. *Smith B.C.* The infrared spectra of polymers II: polyethylene // *Spectroscopy.* 2021. P. 24–29. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.xp7081p7>
64. *Farias-Aguilar J.C. et al.* Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na<sup>0</sup> as catalyst // *Mater. Lett.* 2014. V. 136. P. 388–392. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.071>
65. *Jia F. et al.* Thermal, physical and mechanical properties of hydrogenated dimer acid-based nylon 636/nylon 66 copolymers // *Chinese Chem. Lett.* 2013. V. 24(7). P. 654–658. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2013.04.012>
66. *Jasni M.J.F. et al.* Fabrication, characterization and application of laccase–nylon 6,6/Fe<sup>3+</sup> composite nanofibrous membrane for 3,3'-dimethoxybenzidine detoxification // *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2017. V. 40(2). P. 191–200. <https://doi.org/10.1007/s00449-016-1686-6>
67. *Charles J. et al.* FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66 // *E-Journal Chem.* 2009. V. 6(1). P. 23–33. <https://doi.org/10.1155/2009/909017>

68. *Socrates G.* Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts. Third. Ed. Wiley, 2004. 368 p.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.1238>
69. *Paschoal V.H., Faria L.F.O., Ribeiro M.C.C.* Vibrational spectroscopy of ionic liquids // *Chem. Rev.* 2017. V. 117(10). P. 7053–7112.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00461>
70. *Liu J. et al.* Molecular dynamics simulations and product vibrational spectral analysis for the reactions of no 2 with 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (EMIM<sup>+</sup>DCA<sup>-</sup>), 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide (BMIM<sup>+</sup>DCA<sup>-</sup>), and 1-allyl-3-methylimidazolium dicya // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124(21). P. 4303–4325.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02253>
71. *Elmahdy M.M. et al.* Optical and antibacterial properties of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids with trifluoromethanesulfonate or tetrafluoroborate anion // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 264. 124369.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124369>
72. *Liu Z., El Abedin S.Z., Endres F.* Raman and ftir spectroscopic studies of 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate, its mixtures with water and the solvation of zinc ions // *ChemPhysChem.* 2015. V. 16(5). P. 970–977.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201402831>
73. *Noack K. et al.* The role of the C<sub>2</sub> position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12(42). P. 14153.  
<https://doi.org/10.1039/c0cp00486c>
74. *Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W.* Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity // *Adsorption.* 2013. V. 19(5). P. 1055–1064.  
<https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>
75. *Lu D. et al.* Ionic liquid-functionalized magnetic metal–organic framework nanocomposites for efficient extraction and sensitive detection of fluoroquinolone antibiotics in environmental water // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13(4). P. 5357–5367.  
<https://doi.org/10.1021/acsmi.0c17310>
76. *Kamaruddin N.A.L., Taha M.F., Wilfred C.D.* Synthesis and characterization of novel thiosalicylate-based solid-supported ionic liquid for removal of Pb(II) ions from aqueous solution // *Molecules.* 2023. V. 28(2). 830.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28020830>
77. *Cao Y. et al.* Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14(35). 12252.  
<https://doi.org/10.1039/c2cp41798g>
78. *Cao Y. et al.* Water sorption in functionalized ionic liquids: kinetics and intermolecular interactions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52(5). P. 2073–2083.  
<https://doi.org/10.1021/ie302850z>
79. *Atkins P., De Paula J., Keeler J.* Physical chemistry. 12<sup>th</sup> Ed. Oxford: Oxford University Press, 2023. 976 p.

## STABILITY OF IONOGELS UPON CONTACT WITH WATER: EFFECT OF POLYMER MATRIX HYDROPHOBICITY AND IONIC LIQUID SOLUBILITY

S. Y. Kottsov, A. O. Badulina, E. A. Trufanova, G. S. Taran, A. E. Baranchikov, A. V. Nelyubin, A. N. Malkova, M. E. Nikiforova, S. A. Lermontov, V. K. Ivanov

New composite materials (ionogels) have been obtained based on imidazolium ionic liquids immobilized in highly porous polymers, i.e., polyamide 6,6 (nylon 6,6) and low-density polyethylene. A method has been proposed for determining the rate of ionic liquid removal from an ionogel upon contact with water, with this method being based on continuous measuring the conductivity of an aqueous phase. The results of the conductometric measurements have been confirmed by high-performance liquid chromatography data. It has been shown that the stability of ionogels upon contact with water is determined by both the hydrophobicity of a polymer matrix and the solubility of an ionic liquid in water. The highest degree of ionic liquid removal (more than 80%) has been observed for composites based on porous polyamide 6,6 (hydrophilic matrix) and dicyanamide 1-butyl-3-methylimidazolium (completely miscible with water). Ionogels based on lowdensity polyethylene (hydrophobic matrix) and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide 1-butyl-3-methylimidazolium (poorly soluble, <1 wt %, in water) have shown the highest stability (washout degree of no more than 53% over 24 h). The method proposed for analyzing the rate of ionic liquid dissolution in water has been used to discuss the mechanism of this process.

*Keywords:* aerogels, porosity, contact angle, surface, hydrophobicity, ionogels

УДК 667.6: 544.722.3

## АТМОСФЕРОСТОЙКИЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ВОДОСТОЙКОСТИ

© 2024 г. Л. Н. Красильникова<sup>1</sup>, Я. А. Хамидулин<sup>1, \*</sup>, В. И. Вощиков<sup>1</sup>,  
Е. Д. Васильева<sup>2</sup>, А. К. Кычкин<sup>2</sup>, Чи Ван Нгуен<sup>3</sup>, А. М. Николаев<sup>1</sup>, Ю. Е. Горшкова<sup>4, 5</sup>,  
О. А. Шилова<sup>1, 6, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

<sup>3</sup>Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

<sup>4</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Московская область, Дубна, Россия

<sup>5</sup>Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>6</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: yarikh2001@mail.ru

\*\*e-mail: olgashilova@bk.ru

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 21.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

В настоящее время для изготовления различных элементов конструкций успешно используются композиты на основе стекловолокна и эпоксидной смолы. Подобные конструкции нередко должны эксплуатироваться в экстремальных условиях как Крайнего Севера, так и тропиков, которые оказывают разрушительное воздействие на материал, способствуя деградации его свойств. При этом важной характеристикой материалов является их водостойкость. Одним из способов защиты является использование органосиликатных покрытий (ОСП), получаемых на основе кремнийорганических лаков и высокодисперсных гидросиликатов. В статье представлены результаты лабораторных исследований и натурных испытаний, проведенных в районах с очень холодным, а также тропическим саваннным и субэкваториальным климатом, композитных и металлических материалов, защищенных ОСП. Объектами исследований были ОСП, полученные на основе связующего – лака КО-921, модифицированного для улучшения атмосферостойкости, в первую очередь, влагостойкости, полидиметилсилоксаном и эпоксидной смолой. Прослежена зависимость водопоглощения, угла смачивания и твердости ОСП от состава полимерных связующих; выявлены оптимальные концентрации этих прекурсоров. Результаты натурных испытаний показали, что разработанные ОСП сохраняют свои водоотталкивающие свойства при длительной экспозиции в разных климатических условиях, что подтверждает их пригодность для защиты различных материалов как в условиях тропиков, так и Крайнего Севера.

*Ключевые слова:* композитные материалы, органосиликатные покрытия, полидиметилсилоксан, эпоксидная смола, смачивание, водопоглощение, климатические испытания

DOI: 10.31857/S0023291224050071 EDN: AASHBM

### ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе стекловолокна и эпоксидной смолы находят все большее применение в изделиях и конструкциях для аэрокосмической техники, судостроения, автомобильной и строительной промышленности [1]. На свойства этих материалов доминирующее влияние оказывает выбор

составляющих – химического состава стекловолокна, типа плетения стеклоткани, природы связующего (например, эпоксидной смолы) и отвердителя [2–4]. Однако при использовании подобных композитных материалов возникают проблемы, как высокое влаго- и водопоглощение, в том числе способствующие ухудшению эксплуатационных характеристик изготавливаемых изделий [5].

Одним из решений по улучшению эксплуатационных характеристик композитных материалов может быть их пропитка или создание на их поверхности защитных функциональных слоев, придающих этим материалам новые полезные свойства, такие как термостойкость, противодействие накоплению статического электричества, антиобледенительные, водоотталкивающие. Комплексом перечисленных полезных свойств могут обладать органосилоклатные покрытия (ОСП), получаемые из композиций на основе кремнийорганических лаков и высокодисперсных наполнителей (минералы и тугоплавкие оксиды) [6]. Однако эти покрытия, как правило, не обладают стойкостью к постоянному контакту с водой. Улучшение их водо- и влагостойкости достигается введением в пленкообразователь специально синтезированных аддуктов на основе кремнийорганических соединений и эпоксидных смол [7]. Для удешевления и упрощения технологического процесса можно использовать смеси кремнийорганических лаков с добавкой эпоксидной смолы [8, 9] или других полимерных, в том числе кремнийорганических модифицирующих добавок.

Например, для придания ОСП антиобледенительных свойств в состав ОСК вводят полидиметилсилоксан (ПДМС), в результате чего получают ОСП с градиентной структурой, где поверхность обогащена полимером с линейной структурой (ПДМС), а за адгезию с подложкой отвечает лак КО-921 [10]. Принцип действия основан на их термодинамической несовместимости с пленкообразователем (органосилоксаном разветвленного строения), вследствие чего происходит их миграция к поверхности материала. Этот эффект обеспечивает образование защитного гидрофобного и скользкого слоя на поверхности покрытия [11].

Степень гидрофобности поверхности зависит как от рельефа поверхности, так и от ее химического состава. Основным параметром, который придает покрытию антиобледенительные и водоотталкивающие свойства, является его смачиваемость, характеризующаяся контактным углом и поверхностной энергией [12]. Сила адгезии льда к поверхности тем ниже, чем меньше площадь соприкосновения капли воды с поверхностью [13]. Чем меньше контакт воды с защищаемым композитным материалом, тем меньше влага будет проникать в структуру материала. Как следствие, предотвращается его разрушение изнутри из-за расклинивающего эффекта при кристаллизации воды. Кроме того, под воздействием сорбированной влаги может происходить

пластификация связующего, гидролиз функциональных групп, образование дополнительных двойных и тройных связей, сшивка полимерных волокон и т. п. [14]. Таким образом, при разработке покрытия, предназначенного для эксплуатации в условиях высокой влажности, необходимо уделять особое внимание повышению его гидрофобности, в том числе, обеспечивая ее путем введения специальных модифицирующих добавок.

Помимо вышеперечисленного, актуальной задачей при разработке защитного покрытия является обеспечение его атмосферостойкости к экстремальным климатическим условиям — низкая или, наоборот, высокая температура, обильные осадки, высокая интенсивность солнечной радиации, в частности УФ-излучения. Под воздействием неблагоприятных погодных факторов происходит старение полимерной матрицы (появление пузырей, отслаиваний, точек коррозии) и выцветание пигментов, что, в свою очередь, может стать причиной ухудшения защитных свойств покрытий и возникновения коррозии, биокоррозии или деструкции и деградации свойств защищаемого материала [15].

В [15–19] описано влияние природного электромагнитного излучения на целостность ОСП и сохранение ими декоративных (цвет и блеск) и защитных свойств на основании проведенных натуральных испытаний в условиях тропического саванного и субэкваториального климата.

Воздействие экстремальных условий очень холодного климата на полимерные материалы описано в [20–23]. Отмечается, что в процессе эксплуатации материалы подвергаются изменению линейного профиля поверхности, увеличению открытой пористости, становятся чувствительны к деструкции поверхностного слоя пластиков. В связи с этим необходимо осуществлять защиту их поверхности. В [12, 24, 25] описывается опыт разработки антиобледенительных покрытий, а также деструкция материала покрытий под воздействием условий очень холодного климата. В данной статье основное внимание будет сосредоточено на получении и свойствах ОСП.

Цель данной работы заключается в создании и исследовании водостойкого ОСП, сохраняющего свои эксплуатационные свойства в экстремальных климатических условиях Крайнего Севера и тропиков, предназначенного для защиты конструктивных материалов, в первую очередь композитных материалов стеклопластика.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение органосиликатных композиций и защитных покрытий на их основе*

В качестве основного пленкообразователя при разработке водостойкого гидрофобного ОСП был взят лак КО-921 (производство ПАО “Химпром”, ГОСТ 16508), представляющий собой раствор (фенилсилсесквиоксан)-(диметилсилоксан) сополимера в толуоле.

Для образования структуры покрытия и придания покрытию барьерного механизма защиты был использован наполнитель – гидросиликат тальк (ТУ 08.99.29-001-82952931-2021). Пигментные качества, стойкость к УФ-излучению и хорошую укрывистость обеспечивал оксид титана (рутил) (ГОСТ 9808), который является термостойким и отлично смачивается кремнийорганическими лаками.

С целью придания покрытию низкой поверхностной энергии, гидрофобности и низкого водопоглощения, органосиликатная композиция (ОСК) была модифицирована синтетическим силоксановым термоморозостойким низкомолекулярным каучуком СКТН марки А (ТУ 2294-002-00152000-96) на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), в разных соотношениях со связующим (0, 5, 10, 17 масс. %).

Для улучшения водостойкости ОСП были апробированы модельные органосиликатные композиции на основе лака КО-921 и ПДМС (17 масс. %), в которые была введена эпоксидная диановая смола УД-128 (производство KUKDO Chemical Co. Ltd.), в разной концентрации (20, 50, 60 масс. %). Для отверждения эпоксидной смолы в ОСК вводился отвердитель – Джеффамин Т-403 (полиоксипропиленамин) (производство АО “ХИМЭКС Лимитед”).

Получение ОСК осуществлялось путем механической обработки связующих, наполнителя и пигмента, а также модифицирующих добавок в шаровой мельнице в течение 48 часов. Для формирования покрытий в режиме холодного отверждения в композицию предварительно были внесены отвердитель – АГМ-9 (аминопропилтриэтоксисилан) или тетрабутоксититан (ТБТ). Нанесение покрытий осуществлялось методом пневматического распыления. Время выдержки до начала испытаний – 7 суток.

Для нанесения покрытий были использованы подложки из стеклопластика на основе

стекловолокна и эпоксидного связующего ЭД-20, изготовленные согласно РТП-СП2-20994511-1999Т [26]. Лабораторные испытания покрытий также проводились на подложках-свидетелях из стекла и алюминия (физико-технические свойства) и стали 08пс (натурные испытания в тропическом климате) в соответствии с требованиями ГОСТ 8832.

### *Исследование морфологии поверхности ОСП*

Исследование морфологии поверхности ОСП проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при 150-кратном увеличении на приборе SS-66 в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова; и атомно-силовой микроскопии (АСМ) – в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (Дубна); изображения топологии поверхности покрытий были получены на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия), в полу-контактном режиме со скоростью сканирования 0.3–0.5 Гц. Обработка изображений проводилась с помощью программного обеспечения NT-MDT Spectrum Instruments Image Analysis P9.

### *Оценка физико-технических свойств ОСП*

Оценка физико-технических свойств ОСП проводилась по соответствующим ГОСТ и методикам на подложках-свидетелях. Адгезия измерялась по методу решетчатого надреза (ГОСТ 31149-2013). Относительная твердость исследовалась на приборе ТМЛ 2124 с маятником Кенига (ГОСТ 52166), позволяющим оценивать покрытия с низким коэффициентом трения, к которым относится исследуемый органосиликатный материал.

Водопоглощение ОСП оценивалось по разнице массы исследуемого материала до испытания и спустя 1 сутки после погружения в воду (ГОСТ 21513-76).

Краевой угол измерялся гониометром с подключенной к нему компьютерной программой Drop Shape в лабораторных условиях.

### *Натурные испытания в очень холодном климате*

Натурные испытания в очень холодном климате проводились на территории климатической станции Института физико-технических проблем Севера СО РАН (г. Якутск, республика Саха (Якутия)). Экспонировались образцы с покрытием

на подложках из стекло- и углепластиков. Срок экспозиции составил 8 месяцев.

Оценка защитных свойств проводилась при периодическом визуальном осмотре и фотосъемке покрытий по наличию видимых дефектов поверхности в процессе натуральных испытаний.

#### *Натурные испытания в условиях тропиков*

Натурные испытания в условиях тропиков проводились в двух отделениях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропцентра) – Приморском (г. Нячанг, морская климатическая станция МНИИС Дам Бай,) и Южном (г. Хошимин, климатическая исследовательская станция КИС Кон Зо), в тропическом саванном и субэкваториальном климате соответственно. Экспериментальные образцы размещались на стендах, на открытых бетонных площадках. Климатические условия на этих КИС отличались интенсивностью УФ, количеством солнечной радиации и осадков. Для МНИИС Дам Бай (г. Нячанг) характерен длительный сухой сезон при меньшем количестве солнечной радиации, а КИС Кон Зо (г. Хошимин) характеризуется длительным сезоном дождей и высокой интенсивностью УФ.

На климатических станциях Тропцентра контактный угол измерялся при помощи прибора Dataphysic OCA 15EC.

#### *Оценка защитно-декоративных свойств покрытия*

Защитно-декоративные свойства ОСП оценивались на КИС Тропцентра ежемесячно в соответствии с требованиями ГОСТ 9.407 по 5-балльной системе. Изучение цветовых характеристик ОСП осуществлялось по ГОСТ 52489 при помощи портативного спектрофотометра X-Rite Ci6X. Блеск покрытия характеризовался по его способности зеркально отражать падающий свет – измерение выполнялось блескомером “Novogloss trio” под углом 60° к поверхности. Количественное значение определялось как отношение интенсивности пучков отраженного света к исходному в процентах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Исследование влияния отвердителей на морфологию поверхности ОСП*

Для формирования ОСП холодного отверждения перед нанесением на подложки необходимо

ввести отвердитель в ОСК. В качестве отвердителей можно использовать такие реагенты, как аминопипилтриэтоксисилан (АГМ-9) в количестве 2 масс. % или тетрабутоксититан (ТБТ) при введении 0.2 масс. % в толуоле.

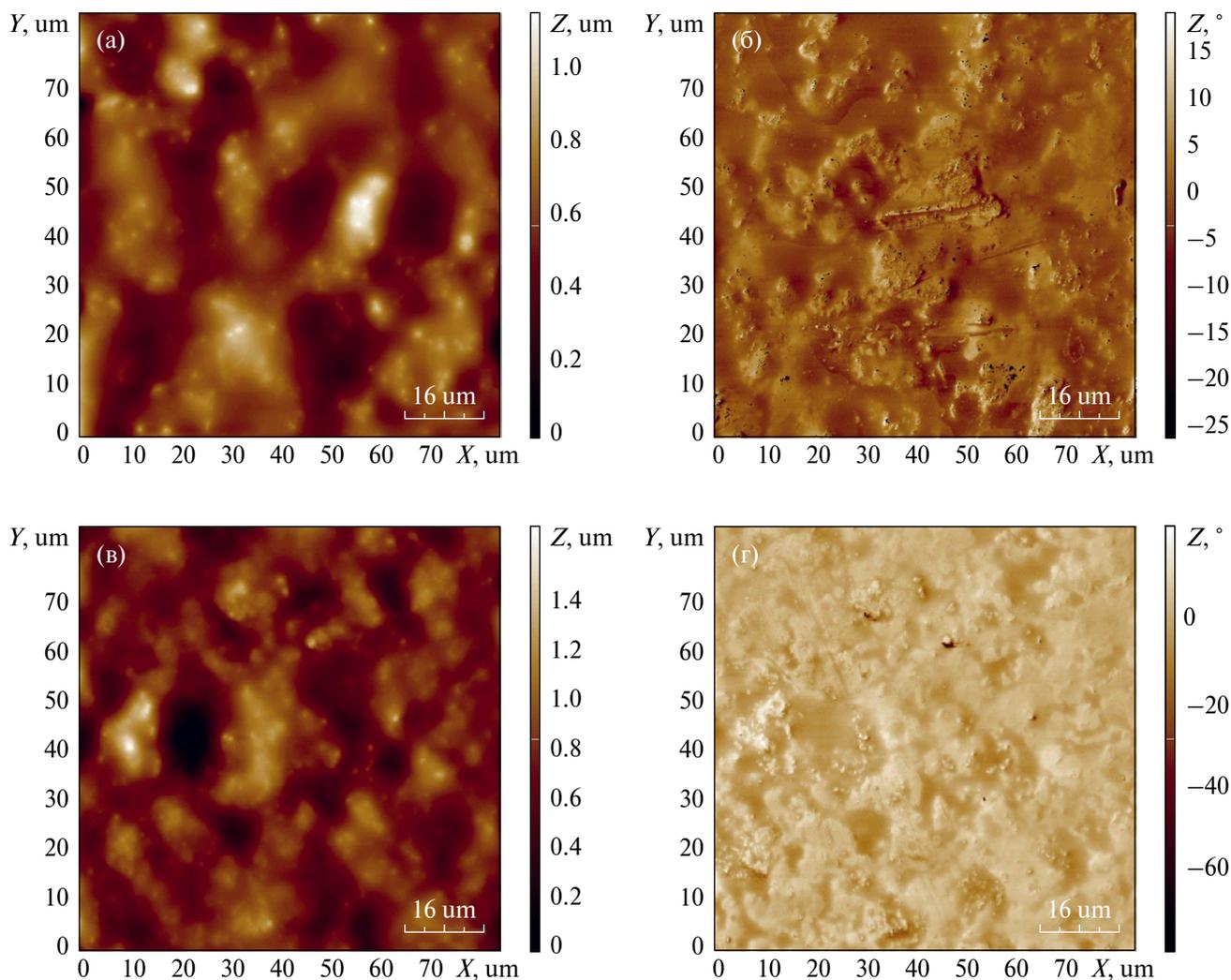
Сравнить морфологию поверхности ОСП в зависимости от используемого отвердителя можно по АСМ-изображениям, представленным на рис. 1.

Анализ изображений с фазовым контрастом (рис. 1б, г) позволяет заключить, что, действительно, происходит фазовое расслоение кремнийорганических полимеров разной структуры – пленкообразователя и модификатора. При этом, как известно из литературных источников [10], образуется ОСП с градиентной структурой с выходом полимера линейной структуры ПДМС на поверхность. Этим объясняется использование таких покрытий в качестве антиобледенительных, поскольку они, благодаря ПДМС, обладают скользкой поверхностью [11, 25]. В настоящее время именно использование ПДМС является трендом при получении антиобледенительных покрытий [12].

Анализ топологии поверхности ОСП показывает (рис. 1а, в), что оба варианта ОСП независимо от выбора отвердителя, обладают достаточно гладкой поверхностью. На поверхности ОСП можно заметить “выпуклости” произвольной формы, по-видимому, образованные выступившим на поверхность образца ПДМС. При этом, в целом, модифицирующий полимер образовал практически непрерывный слой, который в дальнейшем определяет гидрофобные свойства и влагостойкость разработанного ОСП, а также обеспечивает поверхности низкий коэффициент трения [10].

Судя по АСМ-изображениям, особой разницы в распределении ПДМС по поверхности ОСП, не наблюдается. В дальнейшем в данном исследовании все примеры будут приведены для ОСП холодного отверждения, полученных с использованием в качестве отвердителя АГМ-9. Этот отвердитель является более технологичным по сравнению с ТБТ, поскольку ОСК с ТБТ обладают более низкой жизнеспособностью (определяемой по ГОСТ 53653).

Шероховатость поверхности, которую можно определить как совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине [27], можно оценить с помощью АСМ. Так, шероховатость поверхности ОСП, полученного на



**Рис. 1.** АСМ-изображения покрытий из ОСК на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированных 17 масс. % ПДМС с отвердителями: а, б) – 0/2 масс. % ТБТ; в, г) – 2 масс. % АГМ-9.

основе лака КО-921 с добавкой ПДМС, судя по АСМ-изображениям (рис. 1), находится в пределах 1.0–1.4 мкм (для участков поверхности размером 80×80 мкм), в то время как для ОСП без добавки ПДМС (рис. 2) эта величина составляет 500 нм (для участка поверхности аналогичного размера) и ~35 нм (для участка поверхности размером 5×5 мкм). Это свидетельствует о том, что добавка ПДМС способствует формированию микро- и наноразмерной шероховатости, которая, как известно, придает поверхности гидрофобность [27, 28].

*Исследование влияния полимера линейного строения ПДМС на морфологию ОСП*

Для защиты композитных материалов требовалось оптимизировать количество ПДМС. Выбор

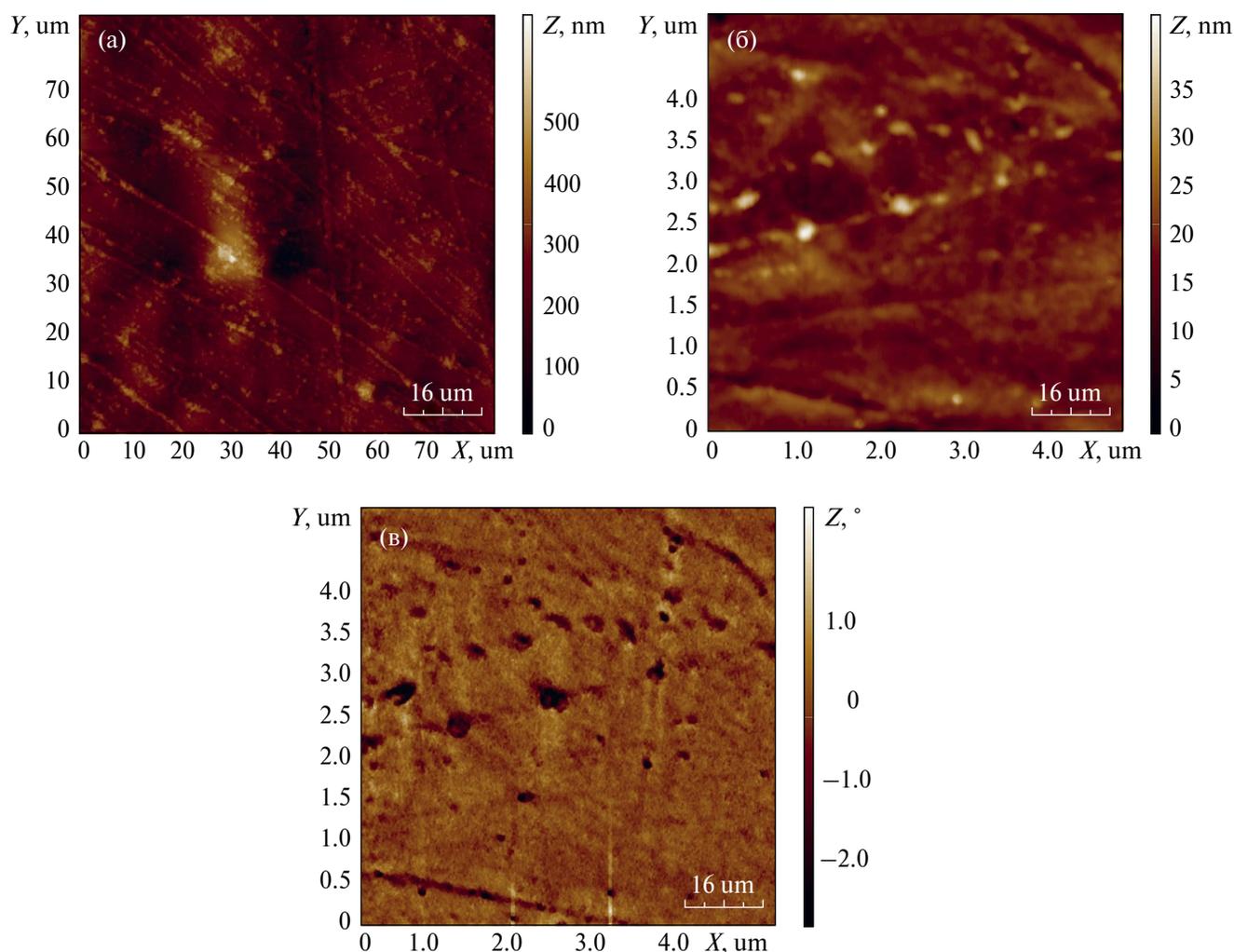
делался между композициями, содержащими 5, 10, 17 масс. %.

СЭМ-изображения ОСП, полученных из ОСК с разным содержанием ПДМС, представлены на рис. 3.

На СЭМ-изображениях видны неровности на поверхности образцов, содержащих 5, 10 и 17 масс. % (на образце без ПДМС эти неровности отсутствуют).

*Исследование влияния полимера линейного строения ПДМС на физико-механические свойства ОСП*

Серия разработанных покрытий с разными концентрациями ПДМС (0, 5, 10 и 17 масс. %)



**Рис. 2.** АСМ-изображения покрытий из ОСК на основе лака КО-921, без ПДМС. а, б) топология; в) фазовый контраст.

относительно связующего была подвергнута лабораторным испытаниям физико-технических свойств.

По результатам исследования относительной твердости полученных покрытий, введение ПДМС не оказывает существенного влияния на данный параметр. Все значения лежат в диапазоне 0.30–0.36 отн. ед.

Адгезия всех покрытий к композитным материалам соответствует 1 баллу.

*Влияние полимера линейного строения ПДМС на основные параметры водостойкости – угол смачивания водой и водопоглощение*

Согласно полученным зависимостям величины водопоглощения и угла смачивания от количества

ПДМС, введенного в ОСК (рис. 4), по мере увеличения концентрации ПДМС происходит постепенное увеличение угла смачивания от  $\theta = 84^\circ$ , что соответствует гидрофильной поверхности для немодифицированного ОСП, до  $\theta = 116^\circ$  при содержании ПДМС 17 масс. %, что свидетельствует о появлении гидрофобной поверхности. При этом проявление гидрофобных свойств ( $\theta > 90^\circ$ ) начинается уже при концентрации 5 масс. % ПДМС ( $\theta = 97^\circ$ ). Все это тесно связано с водопоглощением покрытия, изменение величины которого также представлено на рис. 4. По полученным результатам можно судить о постепенном снижении влагопоглощения от 0.83% (покрытия без ПДМС) до 0.54 (17 масс. % ПДМС). Таким образом, можно констатировать, что введение ПДМС в ОСК на основе лака КО-921 уменьшает водопоглощение ОСП, тем самым способствуя увеличению водостойкости покрытий.

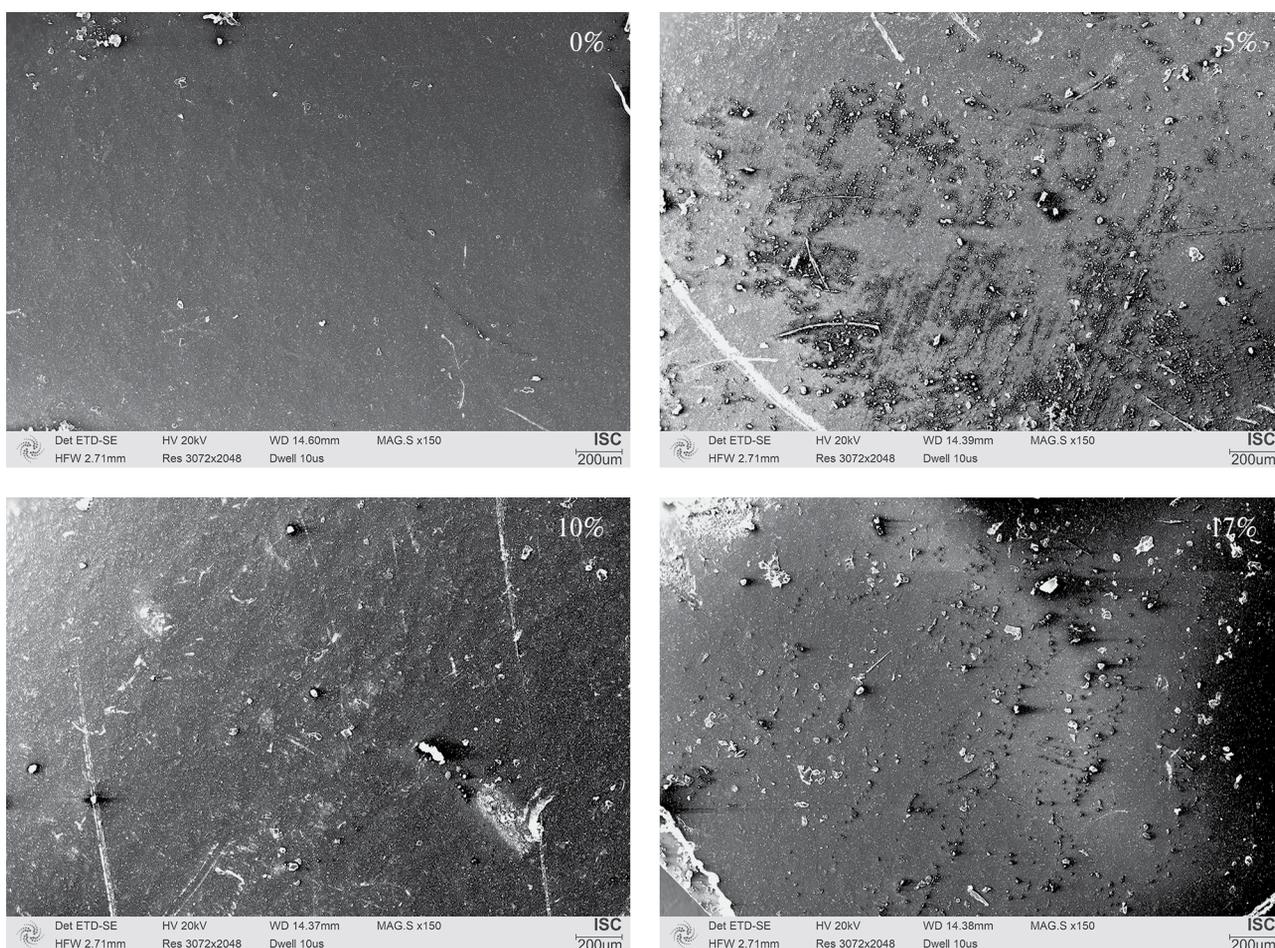


Рис. 3. СЭМ-изображения покрытий на основе кремнийорганического лака КО-921 с разной концентрацией ПДМС.

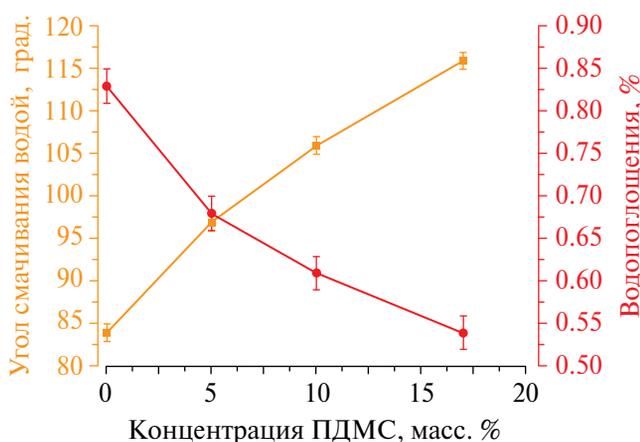
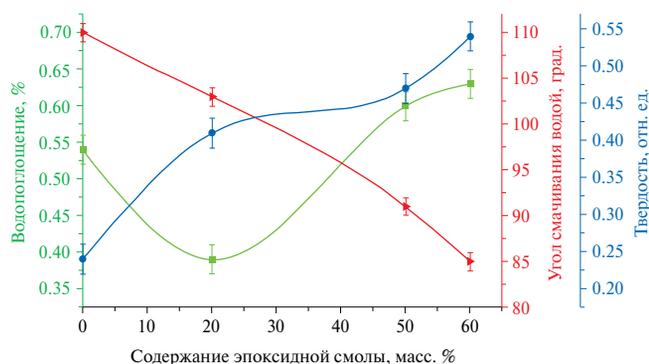


Рис. 4. Зависимости степени гидрофобности и водопоглощения ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, от концентрации модифицирующей добавки ПДМС: • – угол смачивания водой, ■ – водопоглощение.

*Влияние добавок эпоксидной смолы на характеристики ОСП*

Для упрочнения структуры ОСП и, как следствие, для уменьшения величины его водопоглощения оптимальный вариант ОСК, содержащий 17 масс. % ПДМС, был дополнительно модифицирован эпоксидной смолой YD-128.

Согласно рис. 5, увеличение количества эпоксидной смолы в ОСП приводит к росту относительной твердости материала (0.4 отн. ед. при 20 масс. %), но и к снижению гидрофобности ( $\theta = 110^\circ$  для 20 масс. %). Экстремальный характер зависимости водопоглощения от количества эпоксидной смолы свидетельствует о минимальном его значении (0.4%) при 20%-ном содержании YD-128. Дальнейшее увеличение содержания эпоксидной смолы приводит к уменьшению гидрофобности и возрастанию водопоглощения



**Рис. 5.** Зависимости показателей твердости, степени гидрофобности и водопоглощения, ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированного 17 масс. % ПДМС и эпоксиidной смолой, от количества эпоксиidной смолы: ■ — водопоглощение, ► — угол смачивания водой, • — твердость.

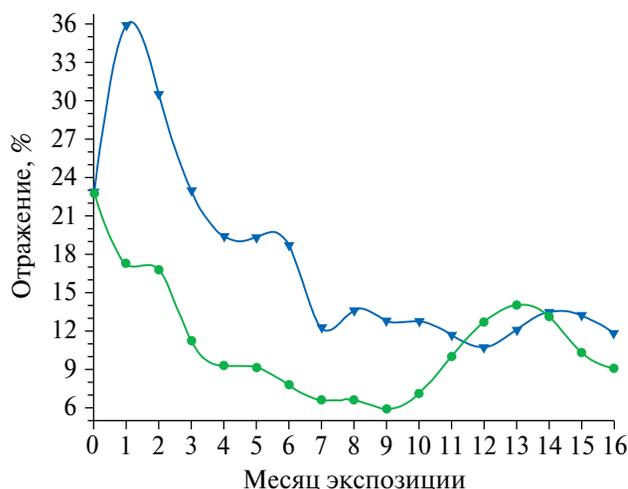
в связи с повышением степени гидрофильности поверхности, что приводит к возрастанию смачиваемости и более легкому проникновению жидкости в поры покрытия.

В связи с этим, наилучшим вариантом является использование эпоксиidной смолы в количестве 20 масс. %. Проведенные исследования показали, что полученное ОСП, содержащее 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % YD-128, имеет адгезию (0–1) балл по ГОСТ 31149.

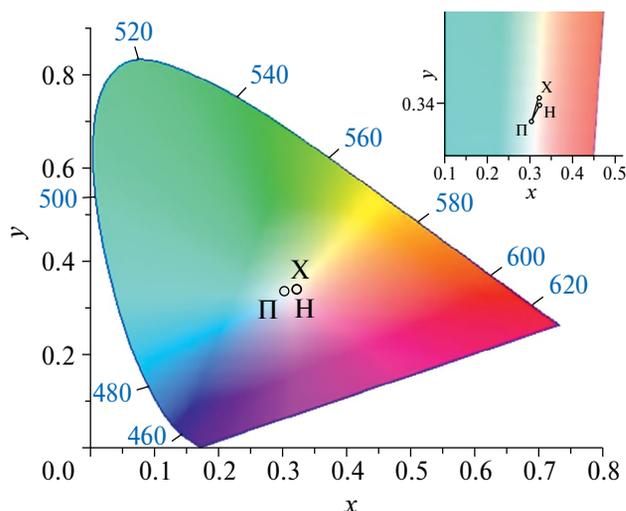
#### Оценка защитно-декоративных и гидрофобных свойств ОСП в тропическом климате

Результаты исследования изменения декоративных свойств разработанного ОСП на основе ПДФМС, модифицированного ПДМС и эпоксиidной смолой в тропическом саванном и субэкваториальном климате, представлены на рис. 6 в виде кривых, иллюстрирующих степень изменения блеска, и цветовой диаграммы CIELAB 1931 на рис. 7, показывающей смещение цветового тона  $\Delta E$  за 16 месяцев экспозиции на открытом воздухе, соответственно.

Исходя из полученных данных, можно говорить о постепенном снижении блеска на обеих КИС, что, по-видимому, связано с началом деструктивных процессов в полимерной матрице ОСП. В субэкваториальном климате потеря составила ~14%, а в тропическом саванном ~11%, что в обоих случаях соответствует значению 1 балл — очень слабые, едва различимые изменения. Несколько бóльшие изменения блеска ОСП

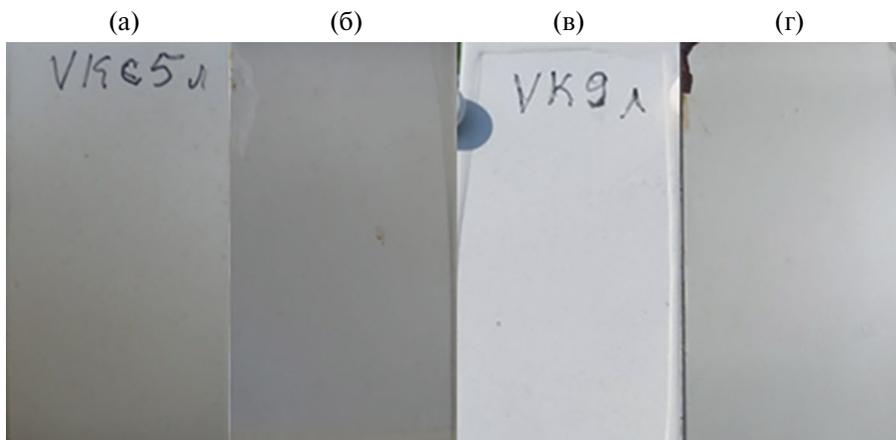


**Рис. 6.** Изменение блеска ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированного 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксиidной смолы за 16 месяцев экспозиции: ► — в условиях субэкваториального климата, • — в условиях тропического саванного климата.



**Рис. 7.** Смещение цветового тона ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированных 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксиidной смолы. На врезке: смещение цветового тона  $\Delta E$  в условиях тропического саванного (Нячанг — Н) и субэкваториального климата (Хошимин — Х) за 16 месяцев экспозиции по отношению к моменту постановки (П).

на КИС Кон Зо, находящейся в зоне с субэкваториальным климатом, возможно, связаны с более высокой интенсивностью солнечного УФ-излучения, характерной для Хошимина по сравнению с Нячангом.



**Рис. 8.** Фотоснимки, иллюстрирующие изменение состояния поверхности ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированных 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы, за время экспозиции в Тропцентре (СР Вьетнам): а) исходное состояние при постанове на МНИИС Дам Бай, б) через 16 месяцев в тропическом саванном климате; в) исходное состояние при постанове на КИС Кон Зо; г) спустя 16 месяцев в субэкваториальном климате.

В ходе натурных испытаний за 16 месяцев визуально цвет ОСП на обеих климатических станциях несколько утратил свою исходную интенсивность. На диаграмме цветности зафиксированы изменения. Смещение спектра  $\Delta E$  происходит в длинноволновую область. За период экспозиции  $\Delta E$  для ОСП в тропическом саванном климате равно 13.5, что несколько больше, чем в субэкваториальном климате ( $\Delta E = 9.0$ ). Таким образом, диаграмма цветности указывает на то, что изменение оттенка цвета ОСП на МНИИС Дам Бай, находящейся в зоне тропического саванного климата, протекает быстрее, чем на КИС Кон Зо (субэкваториальный климат). Это можно связать с более коротким суммарным периодом воздействия солнца (за период наблюдений), меньшим количеством солнечной радиации за время экспозиции на Кон Зо. Полученные данные соответствуют значению 4 балла (по ГОСТ 9.407).

*Атмосферостойкость разработанных ОСП к экстремальным условиям тропического саванного и субэкваториального климата*

Фотоснимки ОСП на основе ПДФМС, модифицированного ПДМС и эпоксидной смолой до начала испытаний и по истечении 16 месяцев для МНИИС Дам Бай (Нячанг) и КИС Кон Зо (Хошимин) представлены на рис. 8. На образцах ОСП не отмечены какие-либо крупные дефекты поверхности (пузырения, растрескивания, отслоения и т.п.) за время экспозиции (с учетом краевого эффекта 5% от края пластины). Это говорит о том, что ОСП обладают атмосферостойкостью 1 балл

(очень мало, небольшое, только в малой степени определяемое число дефектов).

*Изменение угла смачивания ОСП в тропическом климате*

Результаты измерения угла смачивания по истечении 16 месяцев натурных испытаний в Тропцентре на КИС Кон Зо представлены на рис. 9, который иллюстрирует угол смачивания водой  $\theta = 110^\circ$ . Этот результат позволяет сделать вывод о том, что за время экспозиции в экстремальных условиях тропического саванного и субэкваториального климата, несмотря на ухудшение оптических характеристик и некоторые признаки начала деградации полимерной матрицы, его гидрофобная поверхность полностью сохранила свои водоотталкивающие свойства.



**Рис. 9.** Снимок капли воды на поверхности ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированного 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы, через 16 месяцев экспозиции в субэкваториальном климате. На врезке: фотоснимок покрытия, на котором измерен угол смачивания водой.

*Оценка защитных свойств ОСП в очень холодном климате Якутии*

Климат Якутска, согласно ГОСТ 16350, оценивается как очень холодный. По результатам натуральных испытаний в течение 8 месяцев и визуальной оценке состояния поверхности разработанного ОСП на основе ПДФМС, модифицированного ПДМС (17 масс. %) и эпоксидной смолой (20 масс. %), нанесенного на композитный материал из стеклопластика, на лицевой стороне некоторых образцов отмечено частичное растрескивание и отслоение (рис. 10) на расстоянии менее 1 см от края, что по ГОСТ 9.407 не учитывается при оценке внешнего вида покрытия. На торцевой стороне хорошо видно вздутие, отслоение, непрокрас. Для устранения недостатков требуется нанесение на торцы покрытия большей толщины. Защитные свойства составили 3 балла по ГОСТ 9.407.

В настоящее время натурные испытания ОСП в разных климатических условиях продолжаются.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

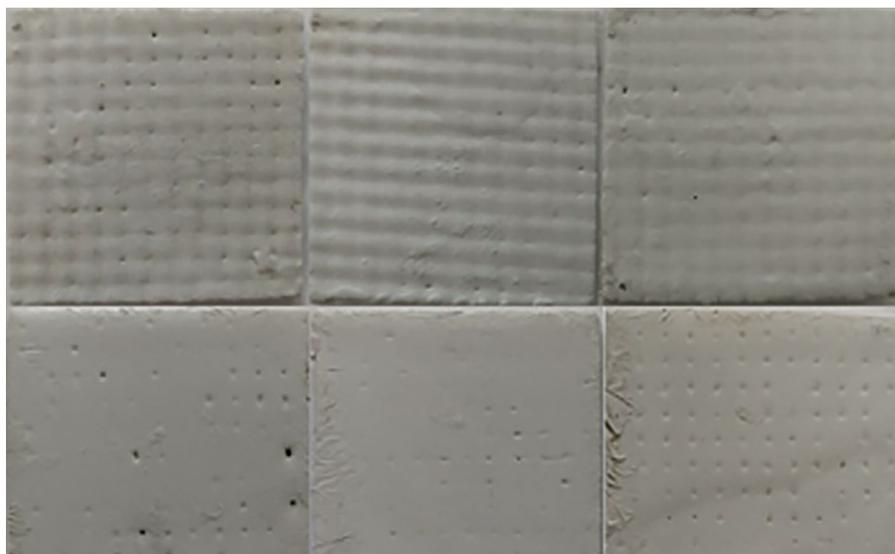
В ходе работы получена органосиликатная композиция (ОСК), из которой на поверхности композитного материала (стеклопластика) сформировано органосиликатное покрытие с улучшенной водостойкостью и низким водопоглощением. Полученный эффект достигнут за счет модификации ОСК на основе кремнийорганического лака

КО-921 полисилоксаном линейной структуры ПДМС и эпоксидной смолой. На основании анализа физико-технических свойств, показателей смачиваемости и водопоглощения выбраны оптимальные концентрации модифицирующих добавок – 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы.

Разработанное ОСП обладает следующими свойствами – угол смачивания водой  $110^\circ$ , относительная твердость 0.4 отн. ед., водопоглощение 0.4%, а также обладает хорошей адгезией к композитному материалу (0–1) балл.

По результатам натуральных испытаний разработанного модифицированного ОСП в различных климатических зонах: в условиях тропического саванного и субэкваториального климата в течение 16 месяцев отмечено небольшое изменение декоративных свойств, что соответствует оценке 1 балл для блеска и 4 балла для цвета соответственно. Защитные свойства оценены в 1 балл (очень мало, небольшое, только в малой степени определяемое число дефектов). В условиях очень холодного климата на ОСП за 8 месяцев наблюдений наблюдается образование некоторых дефектов поверхности, которые соответствуют оценке 3 балла.

Таким образом, по совокупности всех испытаний установлено, что разработанное ОСП обладает атмосферостойкостью как в условиях очень холодного, так и тропического саванного и



**Рис. 10.** Фотоснимки ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированные 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы, нанесенные на стеклопластик, через 8 месяцев экспозиции в очень холодном климате.

субэкваториального климата. Оно перспективно для защиты конструкций из композитных материалов в прибрежных зонах, в районах с тропическим климатом, отличающихся повышенной влажностью, большим уровнем солнечной радиации, а также в районах Крайнего Севера с экстремально низкими температурами в качестве антиобледенительного покрытия благодаря своим антиадгезионным свойствам за счет гидрофобного поверхностного слоя.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств темы НИЦКИ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3, атмосферные натурные испытания выполнены на базе Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра в рамках НИР “Эколан Т-1.14”, финансируемого Минобрнауки России.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов. О. А. Шилова является членом редколлегии журнала.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu H., Ma C., Gu J., Guo J., Yan X., Huang J., et al. An overview of multifunctional epoxy nanocomposites // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 25. No. 4. P. 5890–5906. <https://doi.org/10.1039/C6TC01210H>
2. Mohammed O. Atteaa Al-hassany, Ali Al-Dulaimy, Amir Al-Sammarraie and Abed Fares Ali. Effect of fiberglass form on the tensile and bending characteristic of epoxy composite material. 2020. *AIMS Mater. Sci.* Vol. 5. No. 7. P. 583–595. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2020.5.583>
3. Srikanta Moharana and Bibhuti B. Sahu. Synthesis and properties of epoxy-based composites/ S. J. S. Chelladurai, R. Arthanari, M. R. Meera (Eds.) In *Epoxy-Based Composites*. 2022. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.104119>
4. Golovin V.A., Il'in A.B. Composite protective coatings. Resistance to acid penetration of coatings based on epoxy resins // *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020. Vol. 9. No. 4. P. 1530–1549. <https://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-22>
5. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью. // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. Т. 27. № 2. С. 2931.
6. Шевченко В. Я., Шилова О. А., Кочина Т. А., Барина Л. Д., Белый О. В. Ресурсосбережение и безопасность на транспорте за счет внедрения экологически безопасных защитных покрытий // *Физика и химия стекла*, 2019. Т. 45. № 1. С. 3–15.
7. Torrico Rfao, Harb S.V., Trentin A., et al. Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection // *J. Colloid Interf. Sci.* 2018. Vol. 513. P. 617–628. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.069>
8. Кахраманов Н.Т., Гурбанова Р.В., Кахраманлы Ю.Н. Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. // *Евразийский союз ученых*. 2016. № 6-2 (27). С. 112–118.
9. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений. // *Труды ВИАМ*. 2017. № 12 (60). С. 48–62. <https://dx.doi.org/2010.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5>
10. Ларина М.В., Чуптина С.В. Адсорбционно-физические свойства градиентных органосиликатных покрытий. // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2012. № 16 (42). С. 86–89.
11. Inês Teixeira, Inês Castro, Violeta Carvalho, Cristina Rodrigues, Andrews Souza, Rui Lima, Senhorinha Teixeira and João Ribeiro. Polydimethylsiloxane mechanical properties: A systematic review // *Materials Science*. 2021. Vol. 8 (6). P. 952–973. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2021058>
12. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Recent progress in understanding the anti-icing behavior of materials // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024. Vol. 323. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103057>
13. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Review of the state of the art in studying adhesion phenomena at interfaces of solids with solid and liquid aqueous media. *Colloid J.* 2022. Vol. 84. P. 265–286. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22030036>
14. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата. // *Известия АлтГУ. Физика*. 2020. № 1. с. 41–51. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2020\)1-06](https://doi.org/10.14258/izvasu(2020)1-06)
15. Антонова М.В., Божевалов Д.Г., Котелевец Н.А., Обухов П.В., Соколов Ю.С. Анализ влияния экстремальных климатических условий на лакокрасочные покрытия и коррозионное поведение металлов. // *Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации*. 2009. № 141. С. 105–112.

16. Красильникова Л.Н., Макарова Ю.Н., Михалев В.А., *Nguyên Văn Chi, Шилова О.А.* Исследование цветовых характеристик органосиликатных покрытий с различными пигментами в условиях морского тропического климата. // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 6. с. 689–696. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060146>
17. Красильникова Л.Н., Воицков В.И., *Nguyên C.V., Николаев А.М., Асеев В.А., Шилова О.А.* Атмосферостойкость органосиликатных покрытий в условиях тропического климата в зависимости от выбора пигмента. // *Физика и химия стекла.* 2023. Т. 49. № 6. с. 689–699. <https://doi.org/10.31857/S0132665123600346>
18. Нонг Куок Куанг, Нгуен Ван Чьеу, Май Ван Минь, Фан Ба Ты, Нгуен Ван Чи, Донг Ван Кьен, Ле Хонг Куан, Као Ньят Линь, Ануфриев Н.Г. Результаты натурных испытаний лакокрасочных покрытий для прибрежных сооружений и судов в тропическом климате Вьетнама. // *Практика противокоррозионной защиты.* 2021. Т. 26, № 1 с.17–27. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-2>
19. Kotnarowska D. Influence of ageing with UV radiation on physicochemical properties of acrylic-polyurethane coatings // *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology.* 2018. №8. P. 95–109. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2018.84009>
20. Кычкин А.К., Васильева Е.Д., Гаврильева А.А., Васильева А.А., Иванов А.Н., Тарасова П.Н., Лукачевская И.Г., Лебедев М.П. Исследование деструкции базальто-стеклотекстолитов под воздействием экстремально холодного климата // В сборнике: EURASTRENCOLD-2022. Сборник трудов X Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященный 100-летию образования ЯАССР и 300-летию образования РАН. Якутск, 2022. С. 257–262. <https://doi.org/10.52376/978-5-907623-32-3>
21. Лукачевская И.Г., Гаврильева А.А., Кычкин А.К., Кычкин А.А., Стручков Н.Ф., Дьяконов А.А. Оценка начальной стадии климатического старения базальто-стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата // *Природные ресурсы Арктики и субарктики.* 2021. Т. 26. № 2. С. 159–169. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-2-11>
22. Кычкин А.К., Попов В.В., Кычкин А.А. Исследование влияния экстремально холодного климата на свойства базальтопластиковых стержней // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2020. Т. 22. № 2 (94). с. 25–31.
23. Кычкин А.А., Кычкин А.К., Тупсов А.Г., Копырин М.М., Габышев А.А., Марков А.Е., Иванов А.Н. // В сборнике: EURASTRENCOLD-2023. Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященного 85-летию со дня рождения академика В.П. Ларионова. Киров, 2023. С. 324–329.
24. 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. № 6. с. S97–S104. <https://doi.org/10.1134/S0132665118070089>
25. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А. Особенности получения антиобледенительных покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ.* 2018. № 6 (66). С. 77–98. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98>
26. Васильева Е.Д., Ерофеевская Л.А., Стручков Н.Ф., Федеров А.Л., Иванов А.Н., Красильникова Л.Н., Хамидулин Я.А., Кычкин А.П., Лебедев М.П. Поверхностная деструкция полимерных композиционных материалов в условиях севера // В кн.: Всерос. конф. “XXIV Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям”. Сб. тезисов докладов. Санкт-Петербург, 2023. С. 56–59.
27. Анохина Т.С., Ильин С.О., Игнатенко В.Я., Бахтин Д.С., Костюк А.В., Антонов С.В., Волков А.В. Формирование пористых пленок с гидрофобной поверхностью из смеси полимеров // *Высокомолекулярные соединения (серия А).* 2019. Т. 61. № 5. С. 440–447. <http://dx.doi.org/10.1134/S2308112019050018>
28. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07abeh003775>

## ATMOSPHERIC-RESISTANT ORGANOSILICATE COATINGS WITH IMPROVED WATER RESISTANCE

L. N. Krasil'nikova<sup>1</sup>, Ya. A. Khamidulin<sup>1, \*</sup>, V. I. Voshchikov<sup>1</sup>,  
E. D. Vasilieva<sup>2</sup>, A. K. Kychkin<sup>2</sup>, Chi Van Nguyen<sup>3</sup>, A. M. Nikolaev<sup>1</sup>,  
Yu. E. Gorshkova<sup>4, 5</sup>, O. A. Shilova<sup>1, 6, \*\*</sup>

Currently, glass fiber and epoxy resin-based composites are successfully used in the manufacture of various structural elements. Such structures often have to be operated in extreme conditions, both in the Far North and the tropics, which have a destructive effect on the material, contributing to the degradation of its properties. In this case, water resistance is an important characteristic of the materials. One of the ways of protection is the use of organosilicate coatings (OSC), obtained on the basis of organosilicon varnishes and highly dispersed hydrosilicates. This article presents the results of laboratory studies and field tests carried out in areas with very cold, as well as tropical savannah and subequatorial climates, of composite and metallic materials protected by OSC. The objects of the studies were coatings based on a binder - polydimethylphenylsiloxane, modified to improve weather resistance, primarily moisture resistance, with polydimethylsiloxane and epoxy resin. The dependence of water absorption, wetting angle, and hardness of OSC on the composition of the polymer binders was traced; the optimal concentrations of these precursors were identified. The results of field tests have shown that the developed OSC retain their water-repellent properties during long-term exposure in different climatic conditions, which confirms their suitability for protecting various materials, both in the tropics and in the Far North.

*Keywords:* composite materials, organosilicate coatings, polydimethylsiloxane, epoxy resin, wetting, water absorption, climatic tests

УДК 532.64:544.77.023.5: 677.017.633.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННО-ТРЕКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2024 г. М. А. Кувайцева\*, П. Ю. Апель

Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,  
ул. Жолио-Кюри, д. 6, Дубна, Московская область, 141980 Россия

\*e-mail: kuvaytseva@jinr.ru

Поступила в редакцию 18.02.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

В последние два десятилетия создание и исследование супергидрофобных наноматериалов, основанных на “эффекте лотоса”, привлекает большой интерес. Эффект обусловлен явлением гетерогенного смачивания шероховатых поверхностей, при котором впадины на поверхности заполнены воздухом (паром), а вода контактирует лишь с вершинами выступов. Капля образует на поверхности сферу и при небольшом наклоне скатывается, захватывая с собой частицы грязи. Для получения таких материалов разработано большое разнообразие методов, в том числе рассматриваются возможности ионно-трековой технологии (ИТТ). Целью работы было исследование смачиваемости микрорельефа поверхности на примере двух материалов, различающихся изначальной степенью гидрофобности. Модификацией поверхности пленок поликарбоната и полипропилена с помощью ИТТ были получены образцы с максимальными углами смачивания водой  $140 \pm 5^\circ$  и  $151 \pm 5^\circ$  соответственно. Показано, что такие углы характерны для микрорельефа, на котором доля  $f$  соприкасающейся с каплей поверхности снижена до диапазона  $0 < f < 0.3$ . Для увеличения вероятности скатывания капель с поверхности материала в определенном направлении были получены материалы с наклонным микрорельефом. В этом случае смачиваемость становится анизотропной. Капля теряет сферическую форму, деформируясь в направлении наклона игольчатых элементов рельефа. Установлено, что анизотропия смачиваемости выше при угле наклона элементов рельефа  $45^\circ$ , чем при  $30^\circ$  (относительно плоской поверхности).

*Ключевые слова:* поликарбонат, полипропилен, травление треков, ионно-трековая технология, смачиваемость, краевой угол, анизотропия

DOI: 10.31857/S0023291224050088 EDN: AARKQS

### ВВЕДЕНИЕ

Вода на супергидрофобном покрытии образует каплю с краевым углом больше  $150^\circ$  и быстро стекает, если поверхность слегка наклонить, захватывая при этом имеющиеся на поверхности частицы грязи и пыли. Разработки искусственных водо- и грязеотталкивающих материалов базируются на использовании этого механизма и рассматриваются как весьма перспективное и востребованное направление [1–3]. Такие практические приложения, как самоочистение [4], антиобледенение [5–7], антиобрастание [8], делают методы создания супергидрофобных поверхностей весьма популярными во всем мире.

Основными характеристиками гидрофобных поверхностей являются большой угол смачивания, его малый гистерезис (разница между углом натекания и оттекания) и низкая поверхностная энергия материала [9].

В настоящее время используют следующие основные методы создания поверхностных текстур, необходимых для достижения супергидрофобных свойств: полимеризация покрытия из растворов [10], химическое осаждение упорядоченных структур из паров [11], плазменное травление поверхности полимеров [12], нанесение пленок сублимирующихся материалов [13]. Также применяются: электронно-лучевое диспергирование в вакууме

[14], электрохимическое осаждение наночастиц и пленок [15], наполнители с многомодальным распределением частиц по размерам [16], темплатные методы [17], фотолитография [18], травление поверхности материалов [19]. В случае некоторых из перечисленных методов проводится последующая обработка полученных материалов гидрофобными веществами.

Особый интерес представляют собой анизотропные гидрофобные поверхности, на которых капля скатывается в избранном направлении, обусловленном расположением элементов микрорельефа на поверхности материала. Такие поверхности можно получить с помощью литографии [20], механической обработки с последующим нанесением гидрофобных покрытий [21], золь-гель метода [22], газофазной полимеризации [23], а также ионно-трековой технологии.

Ионно-трековая технология (ИТТ) базируется на облучении ускоренными тяжелыми ионами, которые создают в материале протяженные дефекты (треки) [24, 25] с последующим химическим травлением, превращающим треки в пустотелые каналы. Преимущества метода ионных треков состоят в том, что он позволяет управлять числом элементов на поверхности материалов в очень широком диапазоне, а также варьировать углы наклона и глубину элементов рельефа. При использовании ИТТ доступны высокие аспектные отношения элементов рельефа. Техника же травления позволяет управлять формой элементов рельефа. В целом, все эти достоинства метода дают нам возможность управлять морфологией поверхности, что является одной из ключевых задач для достижения “эффекта лотоса”.

Об использовании пучков ускоренных ионов для получения несмачиваемых поверхностей сообщается в работах [26–28]. В статье [26] были получены гидрофобные поверхности ниобата лития с помощью облучения тяжелыми ионами, в результате чего образовывались случайно распределенные дефекты, похожие на шипы максимальной высотой  $\sim 14$  нм. Образцы представляли собой вертикальные текстуры ионных треков с поверхностной плотностью от  $1 \times 10^9$  до  $6 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. С целью гидрофобизации авторы прививали молекулы октадецилтрихлорсилана на поверхности полученных образцов. Наибольший угол натекания  $\theta_{\text{нат}}$  был получен на образцах с плотностью дефектов  $1 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и составил  $113 \pm 3^\circ$ . Угол оттекания  $\theta_{\text{отт}}$  составил  $77 \pm 3^\circ$ ,

что указывает на очень большой гистерезис ( $\Delta\theta$ ) смачивания.

В статье [27] слои аморфного SiO<sub>2</sub> облучали ионами свинца с энергией 0.63 МэВ/нуклон флюенсом  $7 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>. После этого облученные образцы травил в плавиковой кислоте (HF) и модифицировали перфторооктилтрихлорсиланом. В результате были получены “бугристые” шероховатые поверхности с  $\theta_{\text{нат}} = 161 \pm 3^\circ$  и  $\theta_{\text{отт}} = 157 \pm 3^\circ$ ,  $\Delta\theta = 4^\circ$ .

Для настоящего исследования наиболее значимой работой является [28], в которой авторы получали поверхности с наклонной игольчатой асимметричной текстурой с помощью облучения материала тяжелыми ионами на ускорителе с последующей химической обработкой. В качестве исходной матрицы использовался поликарбонатный диск, который облучали ускоренными ионами под углом  $30^\circ$  флюенсами  $5 \times 10^7$  и  $1.2 \times 10^7$  см<sup>-2</sup> и далее травил в 5М растворе NaOH с добавлением поверхностно-активного вещества. Полученные текстурированные поверхности гидрофобизировали плазменной обработкой в среде октафторциклобутана. Наклонная ориентация элементов микрорельефа поверхности приводила к тому, что углы натекания и оттекания зависели от направления распространения фронта жидкости. При значениях доли исходной поверхности  $f$ , лежащих в диапазоне от 0.64 до 0.1, исследователям удалось получить поверхности с довольно большими углами смачивания (порядка  $170^\circ$ ), но с высокими значениями гистерезиса (около  $30^\circ$ ). Только при достижении  $f \sim 0.02$  гистерезис снизился до нескольких градусов. Анизотропия смачивания на полученных в работе образцах составила примерно  $10^\circ$ .

Целью настоящей работы было дальнейшее исследование возможностей ионно-трековой технологии для получения анизотропной гидрофобной поверхности полимера. В частности, была поставлена задача сравнить разные материалы матрицы и разные углы наклона рельефа.

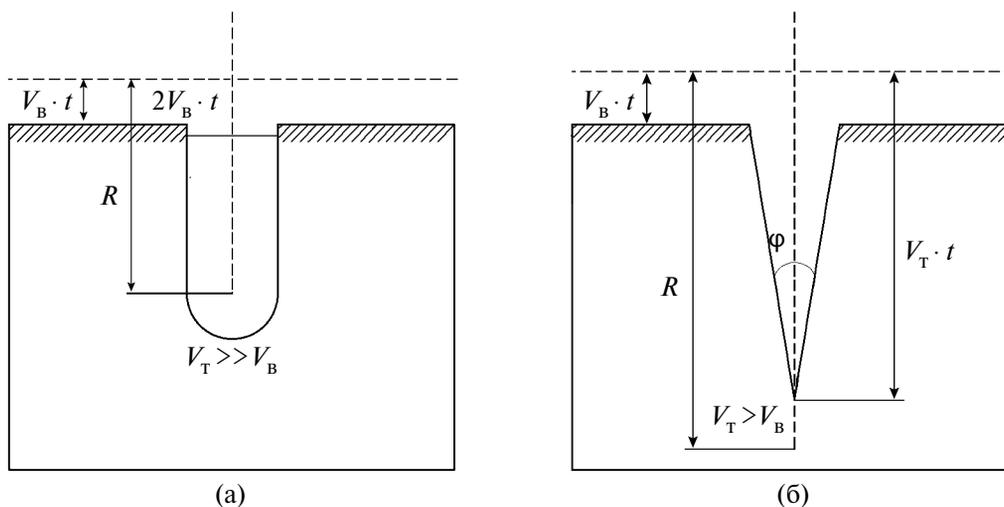
Для исследований были выбраны два полимера – поликарбонат и полипропилен. Выбор поликарбоната позволит соотнести новые результаты с полученными ранее на этом же материале [28]. Выбор полипропилена обусловлен его изначальной гидрофобностью (угол смачивания водой  $>90^\circ$ ) и отличиями в геометрии травления трека [25], которые дают возможность изготовить текстурированную поверхность с иной, нежели на поликарбонате, морфологией.

## МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ ШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ ТРАВЛЕНИИ МАССИВА ТРЕКОВ

В простейшем приближении процесс превращения трека в пору (пустотелый канал) описывается геометрической моделью, включающей только два параметра – скорость травления материала вдоль трека ( $V_T$ ) и скорость травления неповрежденного материала ( $V_B$ ). Соотношение  $V = V_T/V_B$  называют *избирательностью травления* треков. Скорость травления трека  $V_T$  зависит от типа иона (удельных потерь энергии), сенсibilизации трека перед травлением, вида полимера, состава травителя и температуры. Скорость травления материала  $V_B$  зависит от трех последних факторов [29]. Различные материалы, в том числе и полимеры, различаются по чувствительности к воздействию тяжелых ионизирующих частиц, что приводит к сильным различиям в абсолютных величинах избирательности травления. Помимо этого, избирательностью травления треков можно управлять, изменяя условия травления – состав раствора, концентрацию активного вещества в нем, а также температуру. В некоторых полимерах можно существенно увеличить скорость травления треков, сохраняя неизменной скорость травления неповрежденного материала при помощи так называемой сенсibilизации – определенной физико-химической обработки, проводимой перед операцией травления.

Форма образующихся фигур травления зависит от отношения  $V_T/V_B$ . Если  $V_T/V_B$  мало, трек в процессе травления превращается в конус, если же  $V_T/V_B$  велико (вплоть до 1000 и выше) – в цилиндр. Последнее характерно в случае бомбардирующих ионов большой массы с энергией порядка 1 МэВ/нуклон (т.к. чем выше потери энергии частицы, тем выше  $V_T$ ) и таких полимеров, как полиэтилен-терефталат, поликарбонат и некоторые другие. Соответствующая иллюстрация приведена на рис. 1.

Другая важная характеристика, которую необходимо упомянуть в связи с задачей формирования заданного микрорельефа поверхности, – это длина пробега иона до полной остановки. Длина пробега зависит в первую очередь от энергии  $E$  ионов и составляет 15–20 мкм при  $E = 1$  МэВ/нуклон [31]. Длина пробега  $R$  фактически определяет максимальную глубину рельефа  $H_T$ , которая может быть получена при использовании данного иона данной энергии. На рис. 1а трек протравлен на всю длину. Образовавшаяся фигура травления состоит из цилиндрической части, длина которой соответствует пробегу иона за вычетом толщины слоя, стравленного с поверхности, и полусферического “дна”. Последнее формируется в процессе изотропного травления материала из точки, где остановился ион. Радиус полусферы не может быть больше толщины стравленного слоя,  $V_B t$ , где  $t$  – время травления. Таким образом, при высокой избирательности травления глубина рельефа определяется пробегом



**Рис. 1.** Геометрия травления трека в однородном материале с высокой (а) и низкой (б) избирательностью [29]. Форма образующегося при травлении трека углубления определяется соотношением скоростей травления вдоль трека ( $V_T$ ) и травления неповрежденного материала ( $V_B$ ), а также длиной пробега частицы в материале.  $R$  – пробег иона в материале,  $\varphi$  – угол при вершине вытравливаемого конуса (определяется величиной избирательности травления  $\varphi = 2 \arcsin V$ ). В случае (а) угол  $\varphi$  принимается пренебрежимо малым.

иона ( $H_r = R$ ) и сохраняется почти неизменной в течение определенного интервала времени травления ( $t < t_3$ ), как показано на рис. 2б. При слиянии боковых поверхностей цилиндрических каналов поверхность материала разбивается на множество горизонтальных “островков” ( $t_1, t_2$ ), суммарная площадь которых уменьшается по мере травления ( $f(t_2) < f(t_1)$ ). Рельеф состоит из постепенно утончающихся вертикальных столбиков, которые лавинообразно исчезают при таком времени травления, когда величина  $V_B t$  становится сравнимой со средним расстоянием между треками ( $t > t_3$ ). На рис. 2а показаны все последовательные фазы эволюции рельефа.

При низкой избирательности травления развитие рельефа происходит иначе. На первом этапе формируется массив конических углублений. При этом сохраняется часть плоской поверхности, параллельной исходной (рис. 2б). Глубина рельефа растет по мере травления в соответствии с соотношением

$$H_1 = V_B(V - 1)t. \quad (1)$$

Дальнейшее травление приводит к тому, что входные отверстия конических углублений сливаются. На этом втором этапе рельеф состоит из острых (пирамидообразных) столбиков и не содержит горизонтальных элементов. Эволюция рельефа сводится к движению фронта травления вглубь от исходной поверхности. Глубина и форма рельефа остаются неизменными на протяжении всего второго этапа. Используя простые геометрические построения, можно показать, что глубина рельефа на втором этапе травления определяется соотношением

$$H_2 = \sqrt{\frac{V^2 - 1}{2n}}, \quad (2)$$

где  $n$  – число треков на единице площади поверхности. Глубина рельефа зависит от избирательности травления и поверхностной плотности треков и, таким образом, может задаваться варьированием этих двух параметров. Заметим, что формула (2) справедлива для регулярного распределения треков по поверхности. При случайном распределении, что имеет место на практике, формула существенно усложняется. Тем не менее соотношение (2) может быть использовано как полуколичественное приближение. В момент, когда травление достигнет конца пробега ионов ( $t = R/V_T$ ), наступает третья фаза эволюции рельефа. Она характеризуется тем, что движение дна рельефа резко замедляется

до скорости  $V_B$ , тогда как верхняя граница продолжает двигаться со скоростью  $V_T$ . Этот процесс приводит к быстрому уменьшению высоты рельефа, согласно соотношению:

$$H_3 = \sqrt{\frac{V^2 - 1}{2n}} + V_B\left(t - \frac{R}{V_T}\right) - V_T\left(t - \frac{R}{V_T}\right), \quad (3)$$

которое преобразуется к виду:

$$H_3 = \sqrt{\frac{V^2 - 1}{2n}} + R\left(1 - \frac{1}{V}\right) - V_B(V - 1)t. \quad (4)$$

Соотношение (4) справедливо при времени травления

$$\frac{1}{V_B\sqrt{2n}} + \frac{R}{V \cdot V_B} > t > \frac{R}{V_T}. \quad (5)$$

В конечной фазе, то есть при времени

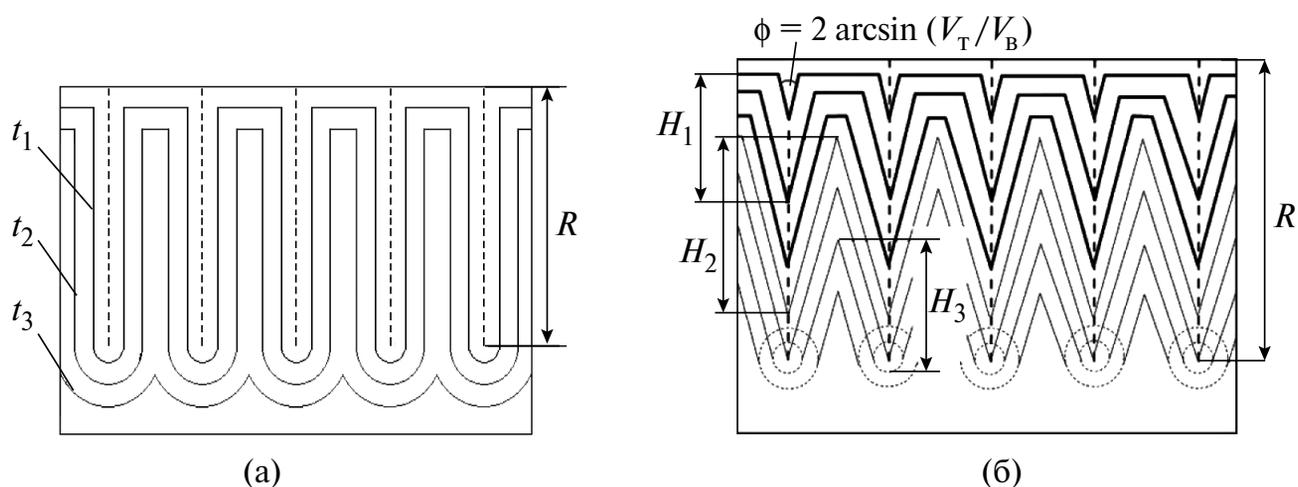
$$t > \frac{1}{V_B\sqrt{2n}} + \frac{R}{V \cdot V_B}, \text{ формируется неглубокий рельеф, образованный множеством сферических фрагментов, радиус которых увеличивается с увеличением времени травления. На этой стадии характер поверхности для случаев с высокой и низкой избирательностью травления треков одинаков. Очевидно, что относительная продолжительность выявленных фаз эволюции рельефа зависит от соотношения параметров } n, V_B, V \text{ и } R. \text{ Так, с ростом } n \text{ и } R \text{ увеличивается продолжительность второй фазы, характеризующейся постоянной глубиной и геометрией рельефа.}$$

При рассмотрении процессов смачиваемости важной характеристикой является доля площади поверхности  $f$ , принадлежащая горизонтальным островкам сформированного рельефа. В случае, когда рельеф образован массивом случайно расположенных круглых отверстий, частично сливающихся друг с другом, справедливо следующее соотношение [24, 28, 32]

$$f = e^{-n\pi r^2}, \quad (6)$$

где  $r$  – радиус отверстий, рассчитываемый как  $V_B \cdot t \cdot \sqrt{\frac{V-1}{V+1}}$ . Очевидно, что при высокой избирательности травления треков формула (3) преобразуется к виду:

$$f = e^{-n\pi V_B^2 t^2}. \quad (7)$$



**Рис. 2.** Формирование шероховатых поверхностей и их постепенная эволюция при травлении перпендикулярного массива треков с высокой (а) и низкой (б) избирательностью травления. Обозначения поясняются в тексте.

Соответственно, доля поверхности  $F$ , где материал удален, определяется выражением:

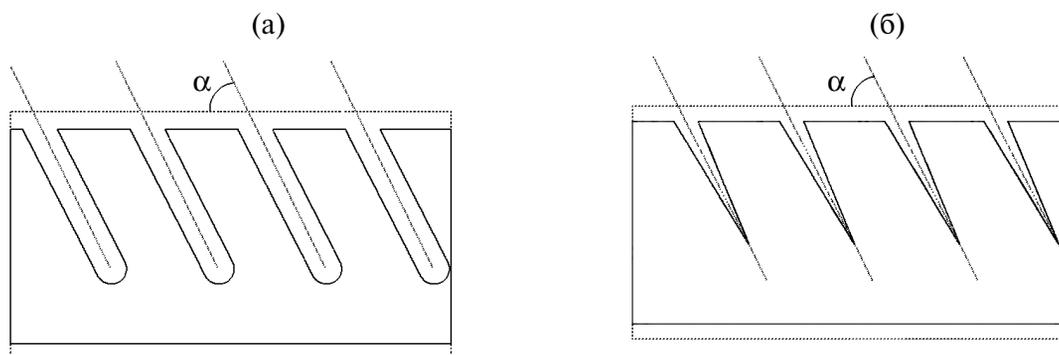
$$F = 1 - e^{-n\pi V_B^2 t^2}. \quad (8)$$

Метод травления треков позволяет создавать наклонный рельеф, если облучение материала производить не перпендикулярно, а под определенным углом к поверхности. Этот вариант иллюстрируется рис. 3. Геометрические модели развития рельефа могут быть легко модифицированы для массива наклонных треков. Так, выражения для долей оставшейся и удаленной поверхности запишутся в виде

$$f = e^{\frac{-n\pi V_B^2 t^2}{\sin \alpha}}. \quad (9)$$

$$F = 1 - e^{\frac{-n\pi V_B^2 t^2}{\sin \alpha}}. \quad (10)$$

Проведенный нами анализ показывает, что использование метода травления треков в диэлектриках открывает широкие возможности для создания микро- или наноструктурированного рельефа с целью изменения смачиваемости материалов. Основные характеристики рельефа – глубина, среднее расстояние между выступами, форма выступов, доля смачиваемой поверхности – могут задаваться условиями облучения и химического травления. Для реализации этих возможностей мы выбрали два полимерных материала – поликарбонат (ПК) и полипропилен (ПП), травление треков в которых хорошо изучено. При травлении поликарбоната выполняется условие  $V_T \gg V_B$ , и, следовательно, формируются цилиндрические треки [30]. К этому материалу могут быть отнесены все вышеприведенные рассуждения, касающиеся случая с высокой избирательностью травления. В работе [33] приведены подробные сведения



**Рис. 3.** Формирование шероховатых поверхностей при травлении наклонного массива треков с высокой (а) и низкой (б) избирательностью травления.

о травлении треков тяжелых ионов в полипропилене и показано, что отношение  $V_T/V_B$  находится в диапазоне от 2 до 30 в зависимости от условий. Таким образом, полипропилен является материалом, к которому применимы соотношения, выведенные для случая низкой избирательности травления.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных матриц использовали пленки из поликарбоната (LOFO, Германия) плотностью  $1.15 \text{ г/см}^3$  и номинальной толщиной 100 мкм. Пленки облучали ускоренными на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований ионами криптона с полной энергией  $\sim 250 \text{ МэВ}$  под углами 90 и 45° к поверхности. Флюенс ионов составлял  $1 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Химическое травление облученной пленки для получения шероховатой поверхности проводили при температуре 60°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 6 моль/л по методике [34]. Характерной особенностью поликарбонатных пленок, изготавливаемых методом полива, является неодинаковость сторон. В связи с этим в настоящей работе все манипуляции и измерения проводили только с одной (глянцевой) стороны.

Второй материал, который использовался для исследований, — двухосноориентированная полипропиленовая пленка Torayfan (Toray Co., Япония) плотностью  $0.92 \text{ г/см}^3$  и толщиной 30 мкм. Пленку облучали ускоренными на циклотроне ИЦ100 ионами криптона с полной энергией  $\sim 100 \text{ МэВ}$  под углами 45 и 30° к поверхности. Флюенс ионов составлял  $1 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Химическое травление облученной пленки проводили при температуре 80°C в растворе 40%-й серной кислоты с концентрацией

оксида хрома (VI) 250 г/л по методике [33]. Пробеги ионов в материалах были вычислены с помощью программы SRIM [35]. Характеристики используемых пленок и условия их обработки для создания рельефа приведены в табл. 1.

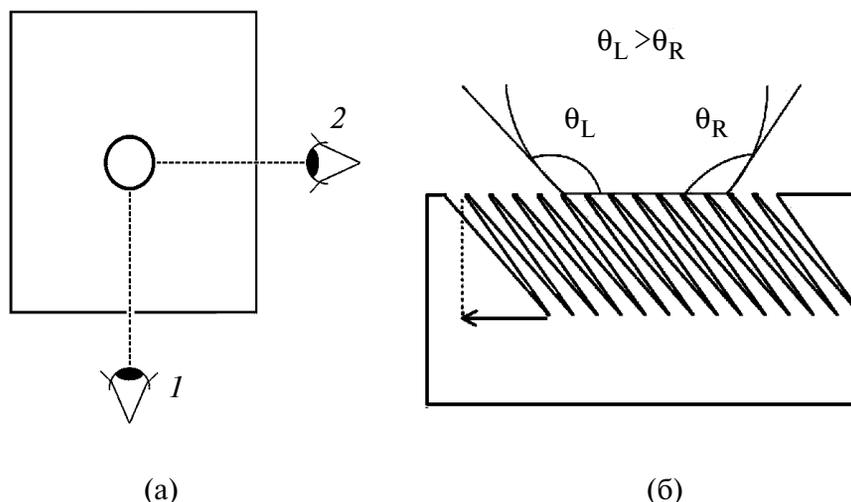
Травление образцов пленок размером  $33 \times 55 \text{ мм}$ , закрепленных в тефлоновых держателях, проводили в термостатируемых стаканах. Держатели с образцами предварительно нагревали до температуры травильного раствора. После травления образцы промывали в деионизированной воде, сушили на воздухе и хранили на воздухе при комнатной температуре. Измерение углов смачивания проводили через 1–3 суток после травления.

Смачиваемость поверхности образцов характеризовали значениями равновесных краевых углов, измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Germany) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14. На каждый образец наносили 5 капель объемом 3 мкл, каждая из которых обрабатывалась программой 15 раз в секунду в течение 2 сек. Для измерений использовали особо чистую деионизированную воду с удельным сопротивлением  $18.2 \text{ МОм} \times \text{см}$ .

На образцах с наклонным рельефом проекцию капли получали при помощи луча света, проходящего параллельно поверхности пленки в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В первом случае луч был параллелен проекции на поверхность пленки траектории падения ионов на образец (иными словами, параллелен горизонтальной проекции направления рельефа образца, 1-й способ). Во втором случае луч света направляли перпендикулярно данной проекции (2-й способ) (рис. 4а). Наблюдали каплю асимметричной

**Таблица 1.** Виды пленок, их характеристики, параметры облучения и химического травления

Тип пленки	Поликарбонат (ПК)	Полипропилен (ПП)
Коммерческое название	Pokalon (фирма LOFO)	Torayfan (фирма Toray)
Страна-производитель	Германия	Япония
Толщина ( $L$ ), мкм	100	30
Поверхностная плотность треков $n$ , $\text{см}^{-2}$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^7$
Углы облучения ( $\alpha$ ), °	90, 45	45, 30
Длина пробега иона ( $R$ ), мкм	47	25
Состав травящего раствора	6 М NaOH	250 г/л $\text{CrO}_3$ в 40% $\text{H}_2\text{SO}_4$
Температура травления, °C	$60 \pm 1$ [34]	$80 \pm 1$ [33]
Плотность полимера ( $\rho$ ), $\text{г/см}^3$	1.15	0.92



**Рис. 4.** а) способы измерения краевых углов, вид сверху (стрелкой указана горизонтальная проекция направления рельефа образца); б) измеряемые углы на анизотропной поверхности полимера при втором способе измерения:  $\theta_L$  – КУ слева,  $\theta_R$  – КУ справа.

формы, у которой краевой угол (КУ) слева ( $\theta_L$ ) и краевой угол справа ( $\theta_R$ ) отличались друг от друга (рис. 4б). Измеряли оба угла. Для образцов, облученных перпендикулярно к поверхности, ориентация капли относительно луча не имела значения, поскольку капля была симметричной.

Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью растровых электронных микроскопов JSM-840 (JEOL) и “НИТАСНИ” SU-8020 (Japan). Образцы перед просмотром покрывали тонким (10–20 нм) слоем проводящих материалов (золото или платино-палладиевый сплав).

Значения величины  $f$  находили суммированием площадей, оставшихся от исходной поверхности “островков” на электронных микрофотографиях в программе Solid Works [36] и последующим отнесением полученной величины к общей площади изображения.

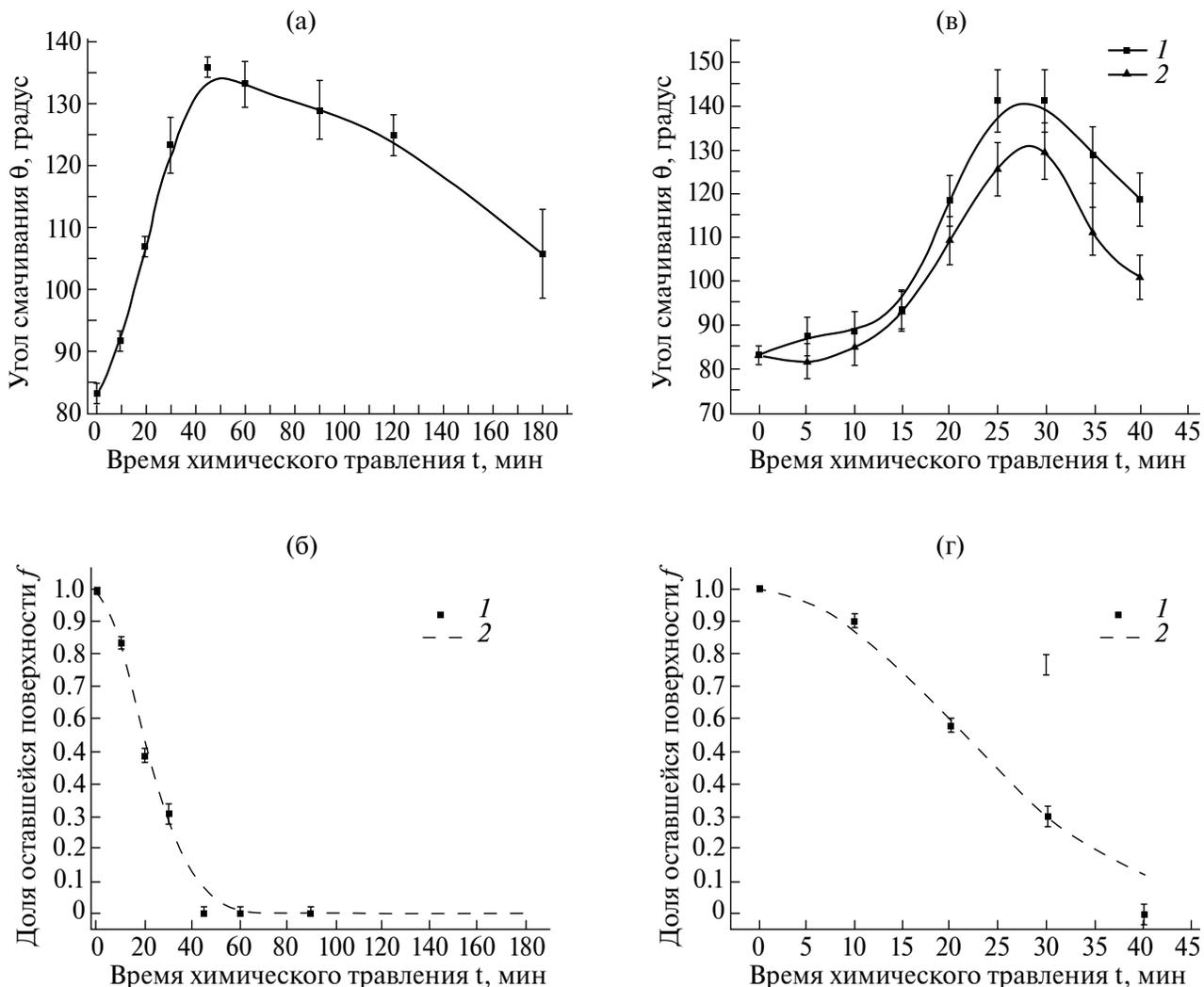
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным источникам, углы смачивания поликарбоната и полипропилена лежат в пределах от 72 до 83° [34] и от 95 до 98° [33, 37] соответственно. Широкий разброс данных может быть связан с тем, что в приведенных работах исследовали полимерные образцы различного происхождения. На наших исходных пленках ПК и ПП средние значения КУ составили 83 и 96°, то есть соответствовали известным из литературы диапазонам.

### *Исследование микроструктурированной поверхности на поликарбонатной пленке*

На рис. 5а приведены результаты измерения краевых углов смачивания поликарбонатной пленки с микрорельефом, элементы которого ориентированы перпендикулярно исходной поверхности. Образцы, облученные ионами под углом 90° к поверхности, не проявляли анизотропии смачивания.

Максимальный краевой угол на облученном образце поликарбоната достигается спустя 45–60 мин травления и далее начинает быстро снижаться, что, скорее всего, свидетельствует о том, что вслед за быстрым развитием микрорельефа начинается его разрушение в соответствии с моделью (рис. 2а). Согласно рис. 2а, правая ветвь зависимости краевого угла от времени травления соответствует рельефу, глубина которого практически одинакова и примерно равна пробегу ионов в поликарбонате (~ 47 мкм). На начальной стадии травления угол смачивания растет по мере уменьшения доли оставшейся поверхности, как это следует из модели Касси–Бакстера для гладкой поверхности с глубокими порами [2]. Зависимость доли оставшейся поверхности от времени показана на рис. 5б и включает экспериментальные точки, полученные при обработке электронно-микроскопических изображений, а также аппроксимирующие кривые. Последние получали подгонкой к экспериментальным данным зависимости, описываемой формулой (7),

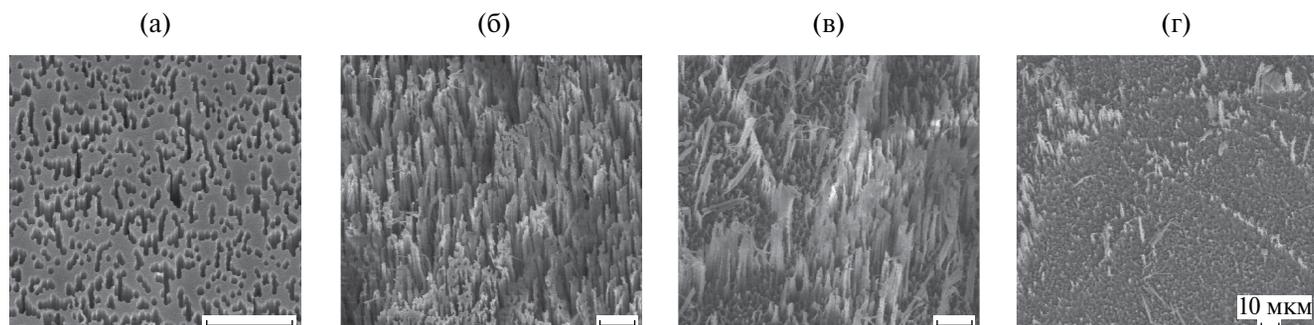


**Рис. 5.** Характеристики рельефов, полученных при травлении поликарбоната, облученного под углом  $90^\circ$  (а, б) и  $45^\circ$  (в, г). а, в) зависимости краевых углов от времени травления (гладкие кривые проведены от руки); б, г) зависимости доли оставшейся поверхности от времени травления: 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимирующие кривые, построенные при значениях  $V_B = (2.15 \pm 0.16) \times 10^{-6}$  (б) и  $(1.79 \pm 0.18) \times 10^{-6}$  см/мин (г). Здесь и в подписи рис. 8 указаны два стандартных отклонения для величины  $V_B$ . На графике (в) приведены значения КУ слева (1) и справа (2).

в программном пакете Origin, используя  $V_B$  как подгоночный параметр. При приближении доли оставшейся поверхности к нулю угол смачивания проходит через максимум и далее медленно уменьшается, оставаясь при этом заметно больше исходного, что связано, по-видимому, с наличием на поверхности острых структур. Они имеются на поверхности даже на стадии  $t > t_3$ , что может быть обусловлено стохастическим распределением треков. В отличие от идеализированной модели (рис. 2а), расстояния между треками неодинаковые, в результате чего среди острых выступов встречаются достаточно высокие, на которых

лежит капля. На этой стадии эволюции рельефа характер взаимодействия воды с поверхностью, по-видимому, изменяется и переходит в гетерогенный режим смачивания шероховатой поверхности с частичным заполнением пор.

Основываясь на электронных микрофотографиях поверхностей, необходимо сделать существенное замечание относительно эволюции топологии рельефа. При коротких временах травления рельеф представляет собой систему индивидуальных углублений с большим аспектным отношением, внутрь которых при смачивании захватывается воздух. Это важный



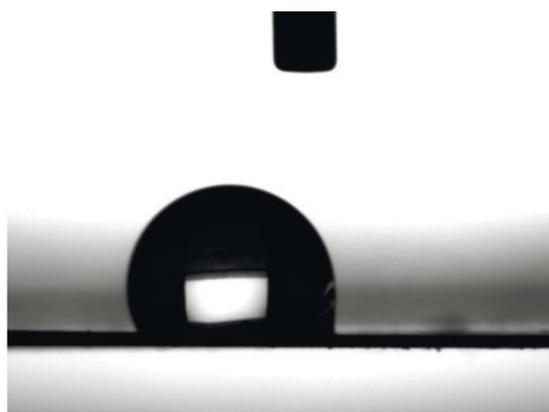
**Рис. 6.** Электронные фотографии микроструктурированных поверхностей, полученных при травлении поликарбоната, облученного ионами под углом  $45^\circ$  в течение: 10 (а), 20 (б), 30 (в) и 40 (г) мин. Размер масштабной черты 10 мкм (а–г).

фактор, от которого зависит краевой угол. При более длительном травлении углубления начинают сливаться. Рельеф превращается в массив “столбиков” или “ворсинок”; пустоты в промежутках соединены между собой. Воздух, находящийся между элементами рельефа, может перемещаться в боковом направлении, и поэтому пустоты должны легче заполняться водой. Иными словами, вытравливаемый объем вначале представляет собой несвязное пространство (левые ветви на графиках 5а и 5в), а впоследствии – связное пространство (правые ветви). Переход от первой конфигурации ко второй происходит раньше, чем  $f$  достигает нулевого значения.

Измерения краевых углов для образцов поликарбонатной пленки, облученной под углом  $45^\circ$ , сделанные вторым способом, представлены на рис. 5в. Характерно, что средние значения краевых углов  $\theta_L$  и  $\theta_R$  достоверно различаются практически на всех стадиях эволюции рельефа, хотя и характеризуются большим разбросом.

Как видно на рис. 6а, в случае образцов, облученных под углом, отверстия, образующиеся на поверхности материала в процессе травления, имеют эллиптическую форму. Из графика зависимостей краевых углов от времени химического травления (рис. 5в) видно, что максимальный угол смачивания достигается уже при 25–30 мин химического травления, когда доля оставшейся поверхности составляет  $f \sim 0.35$  (рис. 5г). При временах травления  $\sim 40$  мин поверхность ПК начинает заметно “лысеть”, что иллюстрирует микрофотография на рис. 6г. На этой стадии угол смачивания резко уменьшается, оставаясь, однако, заметно больше исходного. При измерениях краевых углов на образцах с наклонным рельефом было замечено, что капли самопроизвольно “ползут” по направлению наклона “ворсинок” или острий. Это объясняется явным различием левого и

правого угла (рис. 4б и рис. 7), что приводит к возникновению скатывающей силы.



**Рис. 7.** Фотография капли на анизотропной поверхности поликарбоната. В верхней части изображения виден конец иглы, относительно которого капля самопроизвольно сдвинулась влево.

#### *Исследование микроструктурированной поверхности на полипропиленовой пленке*

На рис. 8а и 8в приведены результаты измерения углов смачивания образцов, полученных в результате травления пленки ПП, облученной под косым углом.

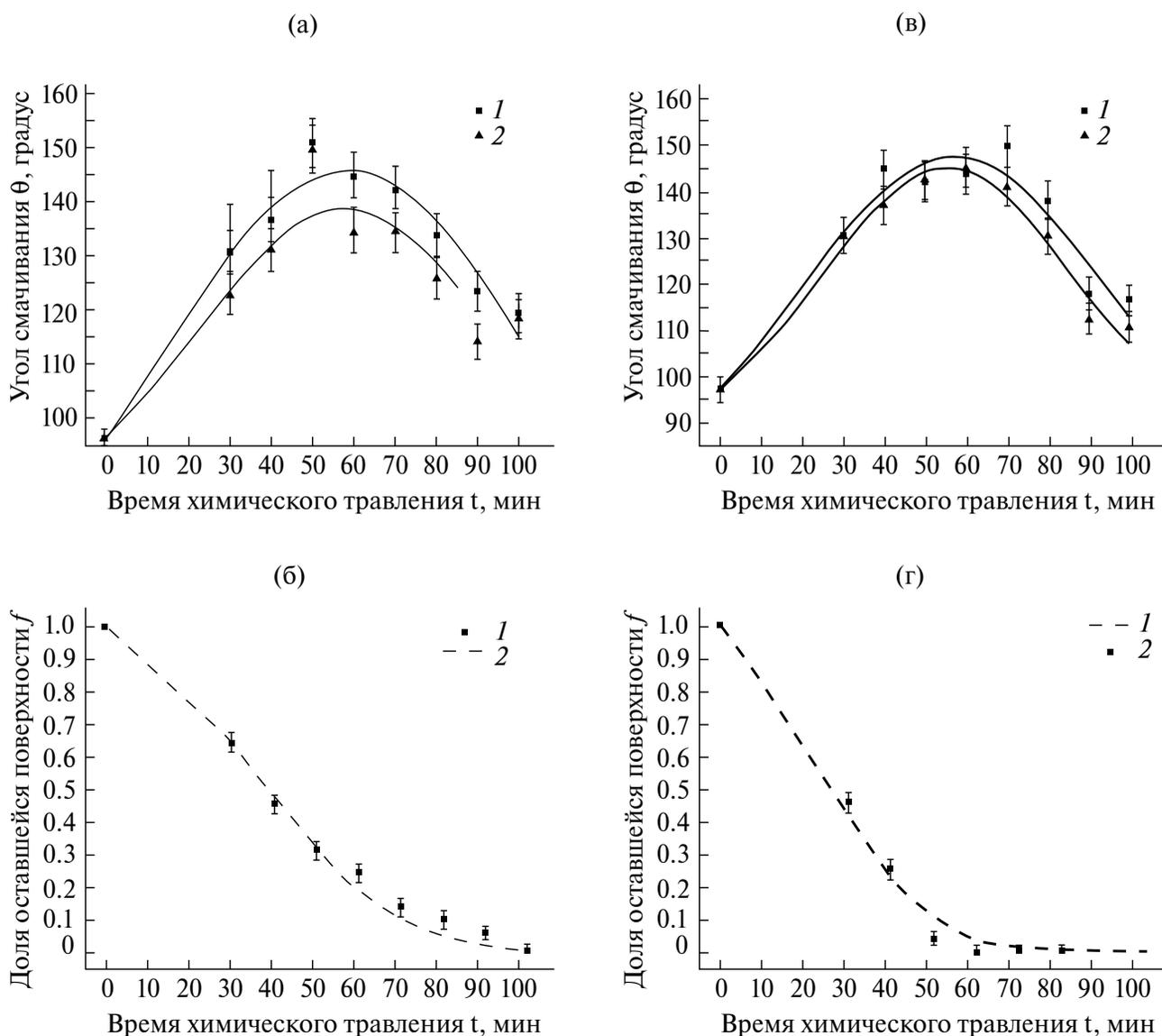
Из сравнения результатов для двух разных полимеров (рис. 5а, 5в) и (рис. 8а, 8в) видно, что максимальный полученный угол смачивания на ПП больше, чем на ПК, примерно на  $10^\circ$ . Он приближается к  $150^\circ$  и наблюдается при доле, оставшейся поверхности около 0.2.

Из графика на рис. 8в видно, что для рельефа, наклоненного под косым углом к поверхности ( $30^\circ$ ), практически не наблюдается анизотропии

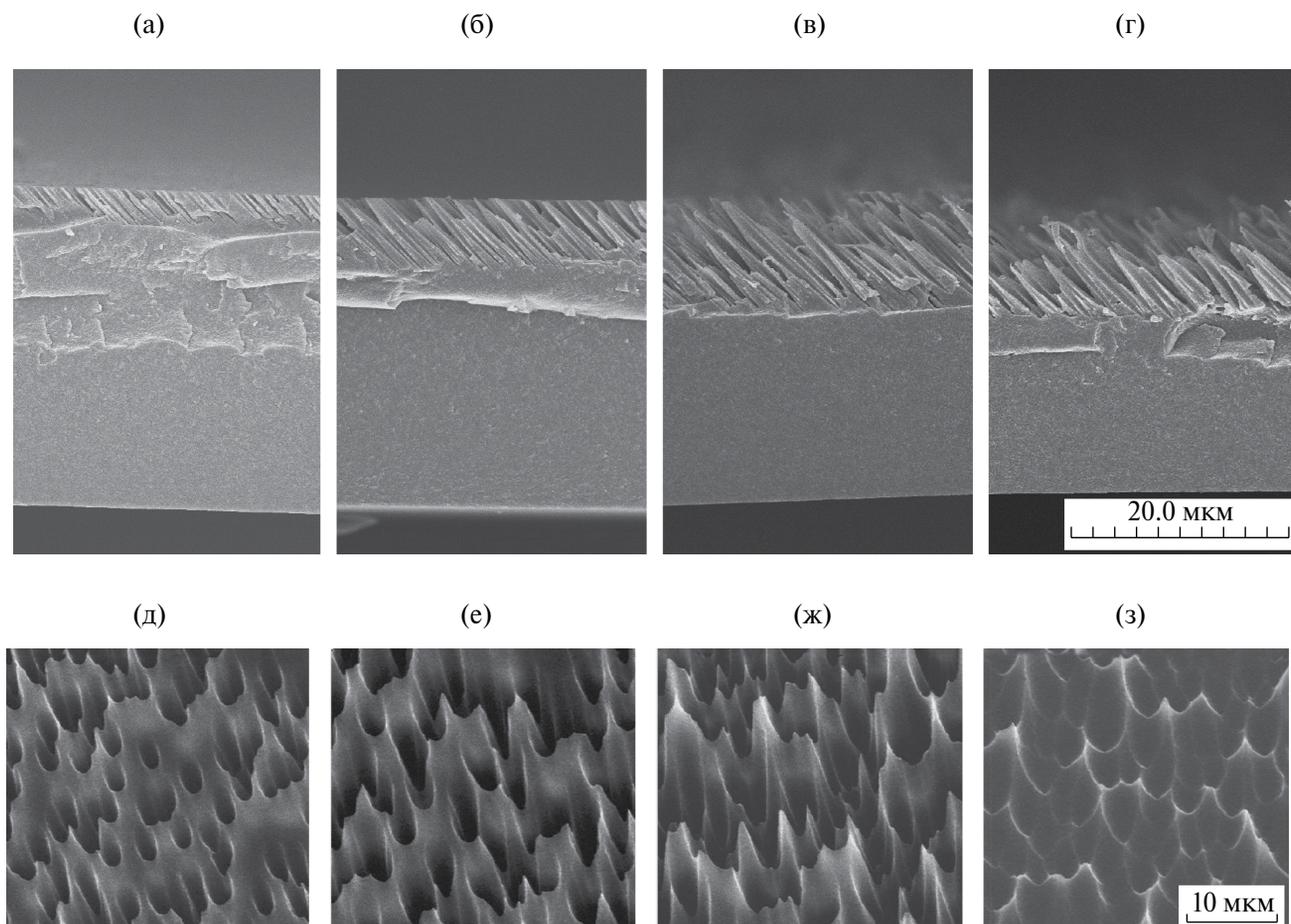
смачивания. Характерно, что в диапазоне от 40 до 70 мин травления угол смачивания изменяется незначительно, в то время как доля оставшейся поверхности существенно уменьшается от 0.25 до 0 (рис. 8б). Вероятно, это связано с тем, что обращенные наружу боковые поверхности наклонных пирамидообразных выступов ориентированы под малым углом к исходной поверхности. Поэтому условия смачивания сохранившихся участков исходной поверхности и

упомянутых боковых поверхностей различаются мало.

В отличие от рельефа на поликарбонате, глубина рельефа на полипропилене по мере травления плавно растет от нуля до величины, грубо определяемой формулой (2), а затем начинает снижаться, следуя схеме на рис. 2б. Две серии микрофотографий на рис. 9 демонстрируют эволюцию наклонного рельефа на полипропиленовой пленке.



**Рис. 8.** Характеристики рельефов, полученных при травлении полипропилена, облученного под углом 45° (а, б) и 30° (в, г). а, в) зависимости краевых углов от времени травления. Гладкие кривые проведены от руки. На графиках приведены значения КУ слева (1) и справа (2). б, г) зависимости доли оставшейся поверхности от времени травления: 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимирующие кривые, построенные при значениях  $V_B = (4.98 \pm 0.22) \times 10^{-6}$  (б) и  $(4.98 \pm 0.28) \times 10^{-6}$  см/мин (г).



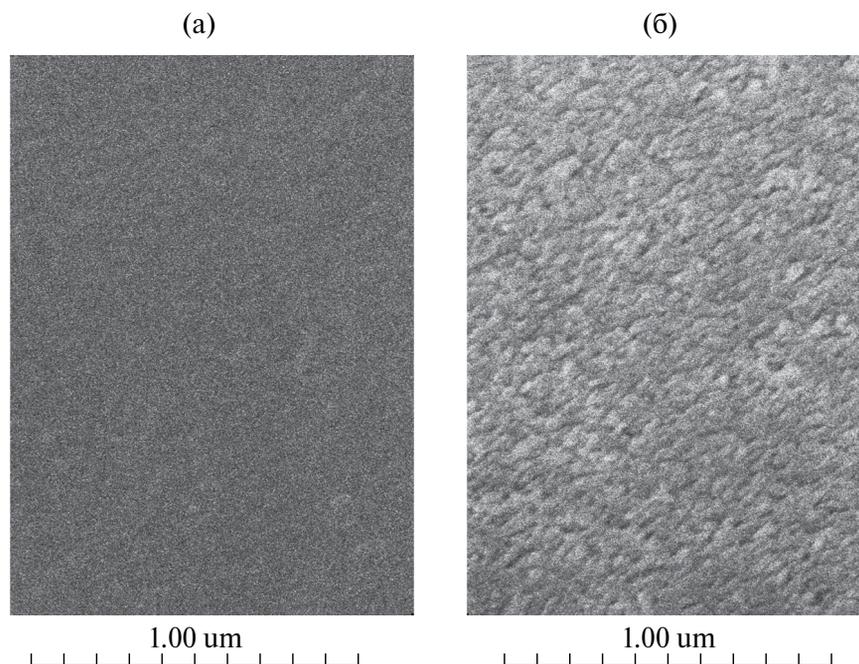
**Рис. 9.** Электронные фотографии микроструктурированных поверхностей, полученных травлением полипропилена, облученного под углом  $45^\circ$  (а–г) и  $30^\circ$  (д–з). Время травления: 20 (а), 30 (д), 40 (б, е), 50 (ж), 60 (в), 75 (г) и 80 (з) мин. а–г) изображения сколов; д–з) фронтальные поверхности. Размер масштабной черты 20 мкм (а–г) и 10 мкм (д–з).

Максимальная глубина рельефа составляет примерно 10 мкм. При достаточно продолжительном травлении высота шероховатостей уменьшается до нескольких микрометров (рис. 9з).

Для более полного понимания процесса смазывания рассматриваемых нами двух материалов необходимо также рассмотреть вопрос о рельефе поверхности в нанометровом диапазоне. Известно, что поликарбонат образует аморфные пленки, в то время как двухосноориентированные пленки из изотактического полипропилена характеризуются высокой степенью кристалличности. Химическое травление первых характеризуется гладким фронтом, в то время как травление вторых выявляет кристаллические и аморфные домены, типичный масштаб которых составляет 20–30 нм [38]. Микрофотографии на рис. 10 иллюстрируют упомянутые особенности ПК и ПП. Поверхность

поликарбоната лишена каких-либо неровностей, детектируемых при данном увеличении (рис. 10а), в то время как на поверхности полипропилена вскрылась нанокристаллическая структура (рис. 10б). Таким образом, получаемый методом ИТТ рельеф поверхности полипропилена имеет бимодальную шероховатость – на микрометровом уровне за счет травления треков и на нанометровом уровне за счет морфологии самого материала. Тем самым в случае ПП мы имеем аналогию с некоторыми супергидрофобными поверхностями природного происхождения [3].

Следует заметить, что в случае обоих полимеров химическое травление приводит к образованию на поверхности полярных групп, в основном карбоксильных [39, 40], что способствует противоположному эффекту – росту гидрофильности. Тем не менее эти же полярные группы могут быть



**Рис. 10.** Электронные микрофотографии подвергнутых химическому травлению в течение 20 мин необлученных поликарбоната (а) и полипропилена (б). Образцы наклонены под углом  $45^\circ$  к электронному пучку.

использованы для химической прививки гидрофобного агента [41, 42].

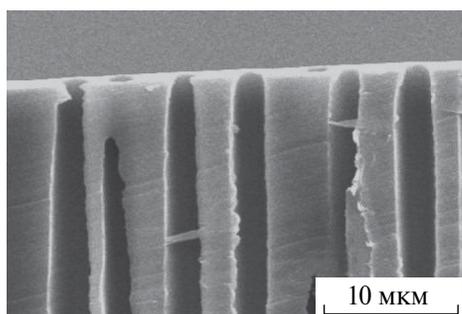
Максимум на зависимостях краевого угла от времени травления более широкий в случае полипропилена, что и ожидалось вследствие различий в геометрии травления треков в ПК и ПП. Для практических применений поведение полипропилена предпочтительно, так как свойства получаемой поверхности не зависят критическим образом от длительности химической обработки.

Из модели Касси–Бакстера для плоской поверхности с глубокими порами следует, что угол смачивания должен принимать максимальное значение при стремлении величины  $f$  к нулю. В наших экспериментах наибольший угол смачивания, как правило, наблюдался на несколько более ранних стадиях эволюции микрорельефа, когда величина  $f$  еще не достигала 0. Вероятно, это связано с неоднородностью рельефа, обусловленной стохастическим распределением треков на поверхности, а также уже упомянутыми изменениями топологических свойств рельефа. Остается также открытым вопрос о возможной деформации элементов рельефа лежащей каплей [43].

Требует обсуждения вопрос о том, почему на поликарбонате с углом смачивания  $<90^\circ$  вода не

проникает в глубину между элементами рельефа в широком интервале значений  $f$ , причем это состояние оказывается достаточно стабильным (десять-мин). Нельзя полностью исключить некоторой гидрофобизации поверхности неконтролируемыми загрязнениями из окружающего воздуха. Другим важным фактором является специфическая особенность поликарбонатных пленок, которая заключается в неоднородности по глубине. В отличие от идеализированных схем на рис. 1а и 2а, каналы пор в поверхностном слое толщиной около 2 мкм расширяются по мере удаления от поверхности. Этот эффект известен для поликарбонатных пленок различного происхождения. Он обнаруживается для пор нанометрового [44], субмикронного [34, 39] и микрометрового [45] диапазонов. На рис. 11 приведено электронно-микроскопическое изображение среза поликарбонатной пленки с низкой плотностью пор, на котором хорошо видна конфигурация входных участков каналов пор. Похожая конфигурация описана в работе [46], где наблюдали гидрофобное поведение поверхности гидрофильного материала со сферическими впадинами. Проникновение воды внутрь впадины должно сопровождаться увеличением площади поверхности мениска, что механически невыгодно. Возможность формирования гидрофобных и даже супергидрофобных поверхностей на материалах с углом  $\theta_0 < \pi/2$  и свойства рельефа, необходимые для

достижения этих эффектов, были описаны ранее в работе [47]. Более подробные теоретические обоснования можно найти в оригинальных работах и обзорах [48–51]. Экспериментальные подтверждения получены в работах [52, 53]. Последний пример особенно интересен тем, что посвящен исследованию свойств лотоса: для гладкой поверхности вещества, покрывающего его листья, найдено значение  $\theta_0 = 74.0 \pm 8.5^\circ$ . Таким образом, формирование водоотталкивающих свойств изначально гидрофильной поверхности за счет специфического рельефа – явление известное, природа которого состоит в том, что эти свойства термодинамически неравновесны [47].



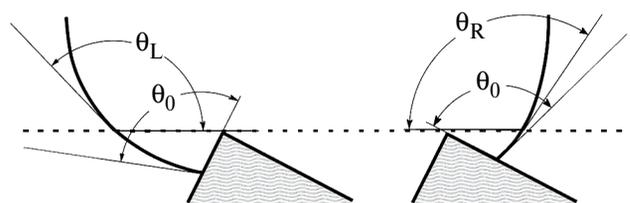
**Рис. 11.** Срез поликарбонатной пленки с параллельными “трековыми” каналами. Плотность треков  $2 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

На стадии развития рельефа, когда он состоит из длинных тонких ворсинок (структуры на рис. 6б и 6в), возможен и механизм, описанный в [54]. Ворсинки из гидрофильного материала деформируются капиллярными силами, и их кончики, собираясь в пучки, удерживают смачивающую их воду на расстоянии от сплошной поверхности. Такое состояние соответствует локальному минимуму энергии. По-видимому, если стенки пор сохраняют свою гидрофильность, то в обоих обсуждаемых случаях наблюдаемые нами состояния метастабильны [2]. Несмачиваемость системы глубоких пор, расширяющихся ко дну и заполненных воздухом в течение длительного времени, является следствием высокого энергетического барьера для перехода от метастабильного состояния несмачивания к термодинамически устойчивому смачиванию.

Микрорельеф, состоящий из наклонных элементов, обеспечивал анизотропию смачиваемости на обоих исследованных материалах. Анизотропия ярко сказывается на форме анализируемой капли. Асимметричная капля на анизотропном рельефе

находится в метастабильном состоянии и при малых возмущениях смещается вдоль поверхности. Увеличение угла наклона элементов рельефа (от  $45^\circ$  к  $60^\circ$  по отношению к нормали) на полипропилене не привело к увеличению анизотропии смачивания. Подробное исследование поверхностей, облученных ионами под разными углами, представляет интерес для дальнейшего исследования.

Природа анизотропии на поверхностях с наклонными элементами рельефа может быть качественно объяснена в рамках имеющихся представлений и изложенных, например, в [55]. На рис. 12 представлена схема формирования асимметричной капли, достаточно малой, чтобы пренебречь силами гравитации. Прохождение линии трехфазного контакта по наклонным элементам рельефа приводит к тому, что при одинаковых истинных углах смачивания на левой и правой гранях острий ( $\theta_0$ ) кажущийся макроскопический угол смачивания относительно горизонтальной поверхности принимает разные значения ( $\theta_L$  и  $\theta_R$  на рисунке).



**Рис. 12.** Профиль левой и правой сторон нижней части капли на поверхности, имеющей игольчатые элементы шероховатости.

Помимо различных углов наклона рельефа, остается не исследованным влияние другого фактора – расстояния между отдельными элементами рельефа. При стохастическом распределении треков на поверхности среднее расстояние  $\bar{l}$  между осями двух ближайших треков определяется формулой [32]:

$$\bar{l} = \frac{1}{2\sqrt{n}}, \quad (11)$$

где  $n$  – число треков на единице площади поверхности. На стадиях травления, когда на поверхности сформировался массив отдельных “острий” (рис. 2а, стадии  $t > t_2$ ; рис. 2б стадии  $H_2$  и далее), для оценки среднего расстояния между ними можно также применить формулу (11). Учитывая, что ионно-трековая технология позволяет варьировать величину  $n$  в пределах примерно от  $10^4$  до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ , доступный диапазон средних расстояний

между элементами рельефа составит от 16 нм до 50 мкм. Функция распределения расстояния  $l$  до ближайшего соседа  $w(l)$  также известна [32], что позволит при необходимости построить математическое описание получаемого рельефа. Другой важный параметр — глубина рельефа — определяется длиной пробега ионов в данном материале, временем травления и углом входа ионов. Современные ускорители, применяемые для прикладных задач, дают пучки тяжелых ионов с удельной энергией 1–2 МэВ/нуклон [56], что соответствует длине пробега в полимерах 20–30 мкм. Создание рельефа такой глубины представляет собой рутинную задачу, а площади обрабатываемых поверхностей могут составлять тысячи квадратных метров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей ионно-трековой технологии для создания шероховатости и управления смачиваемостью полимерных поверхностей. На примере двух различающихся по химическому составу и строению полимеров — поликарбоната и полипропилена — показаны варианты рельефов, получаемых облучением ускоренными тяжелыми ионами и последующим химическим травлением образовавшихся треков. Рельефы характеризуются глубиной в 10–40 мкм, высоким аспектным отношением и возможностью регулировать угол наклона элементов рельефа относительно исходной поверхности. Предложены модели, описывающие эволюцию рельефов по мере распространения фронта травления. Эти модели, однако, применимы на практике с ограничениями, связанными с неоднородностью используемых полимерных материалов и стохастическим распределением треков по поверхности. Показано, что поверхности с наклонным рельефом проявляют анизотропию смачиваемости, при этом краевые углы с противоположных сторон капли могут различаться на 5–15°. По мере развития рельефа в процессе травления эффективный краевой угол вначале увеличивается (состояние Касси), затем проходит через максимум и далее уменьшается по мере уменьшения высоты выступов. На более гидрофобном материале (полипропилене) получены углы смачивания, достигающие 140–150°.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н. Е. Лизунова и О. Л. Ореловича за проведение электронно-микроскопических исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ОИЯИ. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blossey R.* Self-cleaning surfaces – virtual realities // *Nature Materials* 2. 2003. P. 301–306. <https://doi.org/10.1038/nmat856>
2. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
3. *Yan Y.Y., Gao N., Barthlott W.* Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces // *Adv. in Coll. and Int. Science*. 2011. V. 169. № 2. P. 80–105. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.005>
4. *Кийко П.И., Черных Т.Н., Ульрих Д.В., Криушин М.В.* Механизмы создания самоочищающихся строительных материалов // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2021. № 6. С. 61–69. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2021-750-6-61-69>
5. *Шилова О.А., Цветкова И.Н., Красильникова Л.Н., Ладиллина Е.Ю., Любова Т.С., Кручинина И.Ю.* Синтез и исследование супергидрофобных, антиобледенительных гибридных покрытий // *Транспортные системы и технологии*. 2015. Т. 1. № 1. С. 91–98.
6. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Методы борьбы с обледенением ЛЭП: перспективы и преимущества новых супергидрофобных покрытий // *Электро*. 2011. № 6. С. 9–17.
7. *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. <https://doi.org/10.31857/S0132665120010114>
8. *Уколов А.И., Попова Т.Н.* Эффективность применения коммерческих супергидрофобных покрытий в приложениях морской индустрии // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 4. С. 475–487. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600614>

9. *Бойнович Л.Б.* Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // Вестник РАН. 2013. Т. 83. № 1. С. 10–22.  
<https://doi.org/10.7868/S0869587313010039>
10. *Chiou N.R., Lu C., Guan J., Lee L.J., Epstein A.J.* Growth and alignment of polyaniline nanofibres with superhydrophobic, superhydrophilic and other properties // *Nat. Nanotechnol.* 2007. V. 2. № 6. P. 354–357.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.147>
11. *Wang Z., Ci L., Chen L., Nayak S., Ajayan P.M., Koratkar N.* Polarity-dependent electrochemically controlled transport of water through carbon nanotube membranes // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 3. P. 697–703.  
<https://doi.org/10.1021/nl062853g>
12. *Tsougeni K., Tserepi A., Boulousis G., Constantoudis V., Gogolides E.* Tunable poly(dimethylsiloxane) topography in O<sub>2</sub> or Ar plasmas for controlling surface wetting properties and their ageing // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* 2007. V. 46. № 2R. P. 744.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.46.744>
13. *Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., Takai K., Yamachi G., Fujishima A.* Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 17. P. 7044–7047.  
<https://doi.org/10.1021/la000155k>
14. *Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В., Гайнутдинов 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.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291222040085>
15. *Li M., Zhai J., Liu H., Song Y., Jiang Y., Zhu D.* Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 107. № 37. P. 9954–9957.  
<https://doi.org/10.1021/jp035562u>
16. *Bravo J., Zhai L., Wu Z., Cohen R.E., Rubner M.F.* Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 13. P. 7293–7298.  
<https://doi.org/10.1021/la070159q>
17. *Li Y., Li C., Cho S.O., Duan G., Cai W.* Silver hierarchical bowl-like array: Synthesis, superhydrophobicity, and optical properties // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 19. P. 9802–9807.  
<https://doi.org/10.1021/la700847c>
18. *Oner D., McCarthy T.J.* Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scale on wettability // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 20. P. 7777–7782.  
<https://doi.org/10.1021/LA000598O>
19. *Wang M.F., Raghunathan N., Ziaie B.* A nonlithographic top-down electrochemical approach for creating hierarchical (micro–nano) superhydrophobic silicon surfaces // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 5. P. 2300–2303.  
<https://doi.org/10.1021/la0632301>
20. *He B., Patankar N., Lee J.* Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 12. P. 4999–5003.  
<https://doi.org/10.1021/la0268348>
21. *Sheng X., Zhang J.* Directional motion of water drop on ratchet-like superhydrophobic surfaces // *Applied Surface Science.* 2011. V. 257. № 15. P. 6811–6816.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.002>
22. *Xu Q., Wang J., Smith I., Sanderson K.* Directing the transportation of a water droplet on a patterned superhydrophobic surface // *Applied Physics Letters.* 2008. V. 93. P. 233112.  
<https://doi.org/10.1063/1.3039874>
23. *Malvadkar N., Hancock M., Sekeroglu K. et al.* An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties // *Nature Mater.* 2010. V. 9. № 12. P. 1023–1028.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2864>
24. *Spohr R.* Ion tracks and microtechnology. Basic principles and applications. Wiesbaden, Germany: Vieweg, 1990.
25. *Apel P.* Track etching technique in membrane technology // *Radiat. Measurements.* 2001. V. 34. № 1–6. P. 559–566.  
[https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00228-1)
26. *Ramos S., Charlaix E., Benyagoub A., Toulemonde M.* Wetting on nanorough surfaces // *Physical Review E.* 2003. V. 67. № 3. P. 31604.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.031604>
27. *Ramos S., Canut B., Benyagoub A.* Nanodesign of superhydrophobic surfaces // *Journal of Applied Physics.* 2009. V. 106. P. 024305.  
<https://doi.org/10.1063/1.3176484>
28. *Spohr R., Sharma G., Forsberg P., Karlsson M., Halten A., Westerberg L.* Stroke asymmetry of tilted superhydrophobic ion track textures // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 9. P. 6790–6796.  
<https://doi.org/10.1021/la904137t>
29. *Apel P., Schulz A., Spohr R., Trautmann C., Vutsadakis V.* Tracks of very heavy ions in polymers // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.* 1997. V. 131. № 1–4. P. 55–63.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00389-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00389-3)
30. *Enge W., Grabisch K., Dallmeyer L., Bartholoma P., Beaujean R.* Etching behaviour of the lexan polycarbonate plastic detector // *Nuc. Instr. And Meth.* 1975. № 127. P. 125–135.  
[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(75\)90312-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(75)90312-2)
31. *Fleischer R., Price P., Walker R.* Nuclear tracks in solids. California Press, 1973.
32. *Митрофанов А.В.* Кинетика травления трековых мембран с высокой пористостью // Препринт ФИАН им. П.Н. Лебедева. 2003. № 29. С. 1–48.
33. *Апель П.Ю.* Температурные эффекты (влияние температуры травления и отжига после облучения) при регистрации тяжелых заряженных частиц в полипропилене // *Приборы и техника эксперимента.* 1994. № 6. С. 80–84.

34. *Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Dmitriev S.N., Orelovitch O.L., Sartowska B.* Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the “paradoxical” pore shape // *J. Membr. Sci.* 2006. № 282. № 1–2. P. 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.045>
35. *Ziegler O., Biersack J., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon, 1985. <https://www.solidworks.com/>
36. *Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Анель П.Ю.* Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран // *Химия высоких энергий.* 1997. Т. 31. № 2. С. 108–113.
37. *Blonskaya I. V., Kristavchuk O.V., Nechaev A. N., Orelovich O.L., Polezhaeva O.A., Apel P.Y.* Observation of latent ion tracks in semicrystalline polymers by scanning electron microscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. № 8. P. 49869. <https://doi.org/10.1002/app.49869>
38. *Apel P.Y.* Track-etching. In encyclopedia of membrane science and technology; Hoek E.M.V., Tarabara V.V., Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons. 2013. P. 332–355. <https://doi.org/10.1002/9781118522318.emst040>
39. *Briggs D., Brewis D.M., Konieczo M.B.* X-ray photoelectron spectroscopy studies of polymer surfaces. Part 1 Chromic acid etching of polyolefins // *J. Mater. Sci.* 1976. V. 11. P. 1270–1277. <https://doi.org/10.1007/BF00545146>
40. *Li J., Maekawa Y., Yamaki T., Yoshida M.* Chemical modification of a poly(ethylene terephthalate) surface by the selective alkylation of acid salts // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 17. P. 2470–2474. <https://doi.org/10.1002/macp.200290023>
41. *Korolkov I., Yeszhanov A.B., Gorin Y.G. et al.* Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. № 6. P. 065317. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc39>
42. Русанов А.И. К теории смачивания упругодеформируемых тел // *Коллоидный журнал.* 1977. Т. XXXIX. № 4. С. 704–717.
43. *Dutt S., Apel P., Lizunov N., Notthoff C., Wen Q., Trautmann C., Mota-Santiago P., Kirby N., Kluth P.* Shape of nanopores in track-etched polycarbonate membranes // *Journal of Membrane Science.* 2021. V. 638. P. 119681. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119681>
44. *Hernandez A., Martinez-villa F, Ibañez, J.A., Arribas J.I., Tejerina A.F.* An experimentally fitted and simple model for the pores in nuclepore membranes // *Separation Science and Technology.* 1986. V. 21. № 6–7. P. 665–677. <https://doi.org/10.1080/01496398608056142>
45. *Abdelsalam M., Barlett P., Kelf T., Baumberg J.* Wetting of regularly structured gold surfaces // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 5. P. 1753–1757. <https://doi.org/10.1021/la047468q>
46. *Herminghaus S.* Roughness-induced non-wetting // *Europhys. Lett.* 2000. V. 52. № 2. P. 165–170. <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00418-8>
47. *Marmur A.* From hygrophilic to superhygrophobic: Theoretical conditions for making high-contact-angle surfaces from low-contact-angle materials // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 14. P. 7573–7579. <https://doi.org/10.1021/la800304r>
48. *Whyman G., Bormashenko E.* How to make the Cassie wetting state stable? // *Langmuir.* 2011. V. 27. № 13. P. 8171–8176. <https://doi.org/10.1021/la2011869>
49. *Ou J., Fang G., Li W., Amirfazli A.* Wetting transition on textured surfaces: A thermodynamic approach // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 39. P. 23976–23986. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05477>
50. *Ерофеев Д.А., Машляковский Л.Н.* Получение и применение гидрофобных полиуретановых кремнийсодержащих покрытий. Часть 1: Основы явления гидрофобности (обзор) // *Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2022. Т. 62. С. 58–65. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-62-88-58-65>
51. *Li S., Li H., Wang X., Song Y., Liu Y., Jiang L., Zhu D.* Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 36. P. 9274–9276. <https://doi.org/10.1021/jp0209401>
52. *Cheng Y.-T., Rodak D. E.* Is the lotus leaf superhydrophobic? // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 144101. <https://doi.org/10.1063/1.1895487>
53. *Otten A., Herminghaus S.* How plants keep dry: A physicist’s point of view // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 6. P. 2405–2408. <https://doi.org/10.1021/la034961d>
54. *Extrand C.W.* Model for contact angles hysteresis on rough and ultraphobic surfaces // *Langmuir.* 2002. № 18. P. 7991–7999. <https://doi.org/10.1021/la025769z>
55. *Иваненко И. А., Гульбемян Г. Г., Казаринов Н. Ю., Калагин И. В., Франко Й.* Создание магнитной системы нового изохронного циклотрона ДЦ-140 на основе электромагнита ДЦ-72 // *Письма в ЭЧАЯ. Физика и техника ускорителей.* 2020. Т. 17. № 4 (229). С. 463–467.

## STUDYING THE FEASIBILITY OF CREATING ANISOTROPIC HIGHLY HYDROPHOBIC POLYMER SURFACES BY ION-TRACK TECHNOLOGY

M. A. Kuvaitseva, P. Yu. Apel

In the last two decades, the creation and research of superhydrophobic nanomaterials based on the “lotus effect” have attracted great interest. The effect is caused by the heterogeneous wetting of rough surfaces, when the grooves of a rough surface are filled with air (vapour) and water only contacts the tops of the protrusions. The drop forms a sphere on the surface and, if slightly inclined, rolls down and picks up the dirt particles. A wide variety of methods have been developed to produce such materials, among which potential of the ion track technology (ITT) is being explored. The aim of this research was to investigate the wettability of surface microrelief using two materials with different initial hydrophobicity degrees. By modifying the surface of polycarbonate and polypropylene films using the ITT, the samples with water contact angles of  $140 \pm 5^\circ$  and  $151 \pm 5^\circ$  at maximum, respectively, were obtained. It is shown that such angles are characteristic of microrelief, where the fraction  $f$  of the surface that is in contact with the droplet is decreased to the range  $0 < f < 0.3$ . In order to increase the probability of droplets rolling down the material surface in a certain direction, the materials with inclined microrelief were obtained. In this case, the wettability becomes anisotropic. The droplet loses its spherical shape, deforming in the direction of inclination of needle-like surface elements. It was found that the anisotropy of wettability is higher at an inclination angle of the relief elements of  $45^\circ$  than that at  $30^\circ$  (relative to the flat surface).

*Keywords:* polycarbonate, polypropylene, track etching, ion-track technology, wettability, contact angle, anisotropy

# МОДИФИКАЦИЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СТОЙКОСТИ К ЗАГРЯЗНЕНИЮ ВОЛОКНАМИ ПРИ САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2024 г. Ф. Ш. Омран<sup>1</sup>, \*, В. В. Каминский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение “Российский научный центр рентгенодиагностики”  
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, ул. Профсоюзная, д. 86, 117997 Россия

\*e-mail: fadiomran.ipce@gmail.com

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 28.07.2024 г.

Принята к публикации 28.07.2024 г.

Супергидрофильные медные поверхности с иерархической текстурой показали высокую эффективность для борьбы с инфекциями, связанными с оказанием медицинской помощи (ИСМП). Однако одним из ключевых недостатков таких поверхностей является их высокая механическая загрязняемость при санитарной обработке волокнистыми материалами. В данной работе предложен метод лазерной модификации супергидрофильных медных поверхностей, позволяющий повысить устойчивость поверхности к загрязнениям волокнами ткани при санитарной обработке. Показано, что после предложенной модификации морфологии получающиеся поверхности сохраняют супергидрофильность, а после нанесения гидрофобного агента демонстрируют супергидрофобные свойства. Кроме того, предложенный метод модификации позволил повысить стойкость иерархической текстуры к абразивному износу при сохранении высоких бактерицидных свойств поверхности. Полученные результаты указывают на возможность использования модифицированных текстурированных медных материалов в качестве бактерицидных поверхностей касания для борьбы с ИСМП в медицинских учреждениях.

*Ключевые слова:* антибактериальные поверхности, лазерное модифицирование поверхности, наночастицы, экстремальное смачивание

DOI: 10.31857/S0023291224050095 EDN: AAQENT

## ВВЕДЕНИЕ

За свою историю люди научились использовать для своих нужд бесчисленное количество материалов. Некоторые из них мы использовали в неизменном виде, но большинство — подстраивали и изменяли под свои нужды тем или иным способом. В современном мире у человечества появились комплексные методы функционализации материалов, включающие в себя достижения химии, физики, машиностроения и робототехники.

Одним из наиболее перспективных методов в этой области является лазерное текстурирование. Эта технология использует импульсное лазерное излучение для создания микро- и наноструктур

на поверхности материала. Благодаря большому набору различных параметров, используемых при лазерном текстурировании, таких как энергия в импульсе, площадь фокального пятна, частота и длительность импульсов и т. д. появляется возможность управляемым образом варьировать получаемую топологию и химический состав поверхности. В связи с вышеуказанным, лазерное текстурирование нашло применение в широком спектре областей, таких как защита металлов от коррозии и обледенения [1, 2]. Этот метод является ключевым при создании поверхностей с экстремальным смачиванием [3–6]. Также технология лазерного текстурирования используется для улучшения трибологических свойств, адгезии и биосовместимости [7–10].

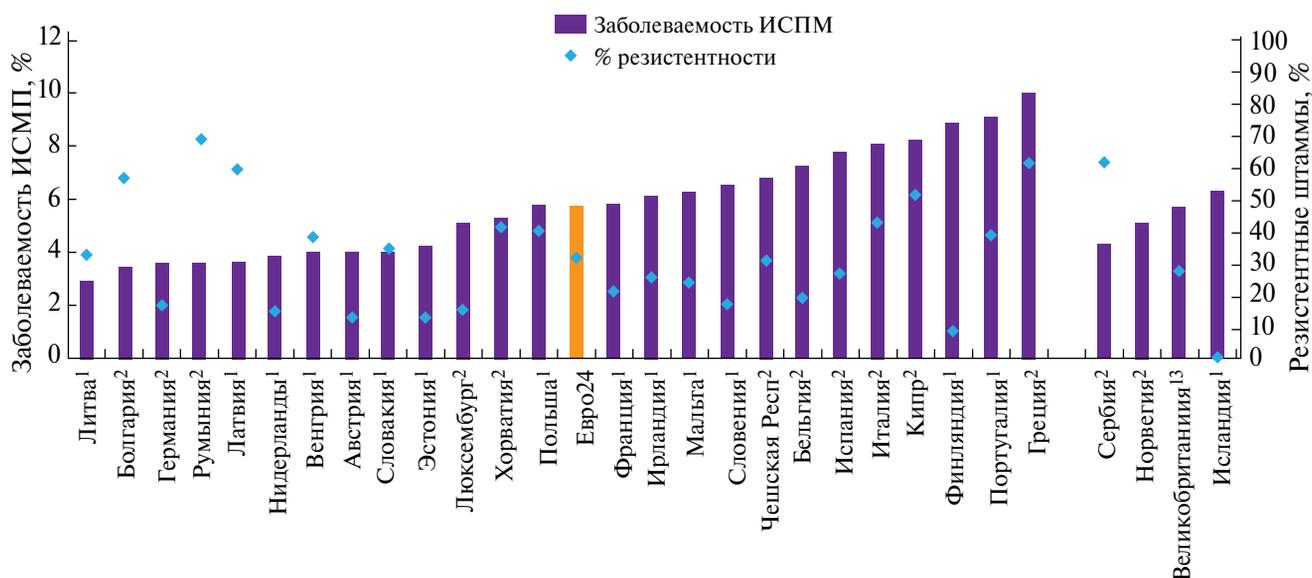
Особое внимание в последнее время уделяется разработке антибактериальных поверхностей, которые могут активно противодействовать росту и распространению патогенных микроорганизмов, в особенности в больничной среде. Одной из особенно значимых задач современного здравоохранения является предотвращение распространения инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи (ИСМП), также известных как “нозокомиальные”, “внутрибольничные” или “госпитальные”. Такие инфекции возникают в результате нахождения пациентов в стационаре или другом медицинском учреждении [11–13]. Кроме того, такие инфекции могут затрагивать и медицинский персонал [14]. Эта проблема является частым негативным явлением в медицинской практике, и ни одно лечебное учреждение ни в одной стране мира не может заявить о его полном устранении [15, 16]. Исследования, проведенные в различных странах, показывают, что ежегодно сотни миллионов пациентов по всему миру страдают от внутрибольничных инфекций [17, 18].

Наиболее часто встречающиеся патогены, вызывающие внутрибольничные инфекции, включают *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), в том числе, метициллинрезистентный золотистый стафилококк (MRSA), *Escherichia coli*, *Enterococcus spp.* и *Candida spp.* [19]. Опасность этих инфекций заключается в их высокой резистентности к антибиотикам и антибактериальным препаратам, широко

используемым в клинической практике, что существенно затрудняет их лечение [20, 21]. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых стратегий борьбы с патогенами. Одним из перспективных направлений является использование материалов, которые обладают антимикробными свойствами и могут предотвращать распространение инфекций без участия человека.

Особое внимание в этой области уделяется металлам, которые известны своими антимикробными свойствами. Среди них серебро, титан, цинк и медь занимают ведущие позиции благодаря своей способности уничтожать широкий спектр патогенов [22–26]. В частности, медь и ее сплавы демонстрируют высокие антимикробные характеристики [27–29]. Кроме того, медь обладает долговременной активностью, что делает ее особенно ценной для использования в медицинских учреждениях, где важна постоянная защита от инфекций.

Объединение методов лазерной обработки и использования бактерицидных свойств металлов открывает дорогу для нового класса покрытий, способных помочь в борьбе с внутрибольничными инфекциями. Одна из основных проблем при клинической эксплуатации текстурированных поверхностей заключается в том, что помимо бактериологического загрязнения, такие поверхности подвергаются химическому и механическому загрязнению. Химическое загрязнение предполагает



**Рис. 1.** Высота столбцов соответствует проценту госпитализированных пациентов в каждой стране с хотя бы одной ИСМП (левая ось), а отметки – доле этих инфекций, устойчивых к антибиотикам (правая ось), красный столбец – среднее значение по странам Европы, 2016–2017 гг. [18].

обогащение обработанной лазером поверхности веществами, присутствующими в воздушной среде или переносимыми руками пациентов и персонала. Под механическим загрязнением подразумевается физическое зацепление волокон и частиц тканей, контактирующих с текстурированными поверхностями.

Развитая текстура поверхности, получающаяся после лазерной обработки, включает множество элементов различного размера – от нано- до макромасштаба, что способствует зацеплению волокон ткани при регулярной санитарной обработке поверхностей касания, таких как ручки дверей, электрические выключатели, ручки кроватей и т. д. Эти зацепившиеся волокна могут затем служить новыми очагами бактериального загрязнения, создавая благоприятные условия для роста микроорганизмов.

В данной работе для решения проблемы снижения количества механических загрязнений при санитарной обработке поверхностей была выполнена модификация морфологии медных текстурированных поверхностей, ранее изученных в лабораторных и клинических условиях и показавших свою антибактериальную эффективность. Такая модификация осуществлялась путем дополнительной лазерной обработки, направленной на сглаживание самых острых или выступающих элементов текстуры. Предполагается, что улучшенная текстура поверхности будет сохранять свои антимикробные свойства, одновременно уменьшая механическое загрязнение, существенно повышая эффективность использования таких поверхностей в клинической практике.

Кроме того, учитывая возможность инкапсулирования в поры получаемых супергидрофильных поверхностей веществ, обладающих бактерицидными свойствами, в данной работе впервые исследовалось комбинированное действие супергидрофильной поверхности меди и инкапсулированного в поры мирамистина на антибактериальную эффективность создаваемых поверхностей.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Лазерное текстурирование поверхностей*

Для получения многомодальной шероховатости поверхности медные пластины марки М1М, размером  $10 \times 10 \times 1$  и  $25 \times 25 \times 1$  мм<sup>3</sup> подвергали методу импульсной лазерной обработки, основанному на

растровом сканировании поверхности материала лазерным пучком наносекундной длительности и длиной волны 1.064 мкм, длительностью импульсов 200 нс, частотой импульсов 20 кГц и пиковой мощностью до 0.95 мДж в режиме TEM<sub>00</sub>. Плотность линий составляла 400 мм<sup>-1</sup>, скорость линейного перемещения луча 100 мм/с, флюенс 0.19 Дж/м<sup>2</sup>. Луч лазера фокусировался на поверхности обрабатываемого образца в пятно с диаметром 40 мкм и двигался с помощью блока управления перемещением лазерного луча MS10 2 (Raylase, Германия). Детальное исследование морфологии получающейся в таком процессе поверхностной текстуры было проведено в работе [30]. Основные характерные элементы текстуры и их размеры следующие. Макрорельеф состоит из слабо упорядоченных чередующихся гребней и впадин, образованных пористыми ветвеобразными агрегатами наночастиц. Следующий уровень характерных размеров рельефа представлен более мелкими агрегатами наночастиц, которые формируют “листья” ветвеобразных агрегатов, размер которых составляет порядка десятков и сотен нанометров. Также при термическом отжиге формируются сфероидальные микрочастицы размером до нескольких микрометров, густо покрытые нановискерами.

К третьему уровню характерных размеров относятся нановискеры, имеющие диаметр около 10 нм и длину от сотен нанометров до нескольких микрометров, а также отдельные наночастицы, которые составляют основу вышеописанных пористых агрегатов и прочно связаны с ними. Их характерные размеры находятся в диапазоне от 30 до 50 нм.

Описанный режим лазерной обработки приводил к формированию развитой супергидрофильной поверхности, в которую капиллярное впитывание капли исследуемой бактериальной дисперсии происходило полностью в течение доли секунды. Для удобства дальнейшего изложения, описанный выше режим будет упоминаться как “базовый” и обозначаться “Cu20”.

Для получения поверхностей, менее подверженных загрязнениям из-за механического контакта с ворсистыми и ткаными материалами, была использована дополнительная обработка текстурированных поверхностей.

Текстурированные поверхности, полученные, как описано выше, повторно обрабатывали расфокусированным лазерным пучком. Расфокусировка соответствовала положению фокусной плоскости,

находящейся на 5 мм выше обрабатываемой поверхности. Длительность импульсов при этом составляла 200 нс, плотность линий –  $50 \text{ мм}^{-1}$ , скорость линейного перемещения луча –  $1000 \text{ мм/с}$ .

Для дополнительной защиты нанотекстуры, находящейся во впадинах рельефа, ряд образцов обрабатывался после охлаждения образца до температуры жидкого азота, что позволяло создавать градиент температур, защищающий от плавления более глубокие слои текстуры. Для этого массивную стальную шайбу помещали в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом, дожидались охлаждения до температуры жидкого азота, сигналом которого было прекращение кипения жидкости, после чего использовали в качестве охлаждающей платформы в процессе текстурирования поверхности.

Для исследования комбинированного влияния супергидрофильного состояния и мирамистина супергидрофильный образец, обработанный режимом 2А, на 2 мин помещался в бюкс, наполненный мирамистином. После этого остатки жидкости промокали фильтровальной бумагой, а образец оставляли на открытом воздухе на 5–10 мин до контакта с бактериальной дисперсией.

#### *Исследование топологии поверхности*

Для получения информации о рельефе поверхности и шероховатости нанесенного медного покрытия мы использовали оптический бесконтактный 3D профилометр S neox (Sensofar Metrology, Испания). Для анализа была выбрана микроскопическая линза 20x (Nikon Corp., Токио, Япония). Программное обеспечение SensoSCAN 2.0 позволило провести расширенный анализ параметров профиля и визуализацию микро топографии поверхности. Для каждого образца по всей площади поверхности было получено по пять отдельных трехмерных снимков размером около  $28 \times 23 \text{ мм}^2$ . Полученные данные обрабатывались с использованием ISO 25178 [31].

#### *Тестирование зацепления волокон*

Для предварительного исследования влияния дополнительной лазерной обработки на физическое зацепление волокон использовался следующий метод: по поверхности образца проводили вискозным тампоном, в процессе трения для каждого образца использовалась примерно одинаковая сила прижатия и область трения. После процедуры трения вискозным тампоном поверхность образцов

исследовалась с помощью оптического микроскопа, при этом для получения более полной информации оптические исследования проводили в различных точках поверхности каждого образца. При этом визуально оценивалось количество волокон, зацепившихся на поверхности, и анализировалось их распределение. Результаты, полученные для дополнительно обработанных лазером образцов, сравнивались с контрольными необработанными образцами. Таким образом, метод позволял предварительно выявить изменения в свойствах поверхности материала, вызванные дополнительной лазерной обработкой.

#### *Исследование на устойчивость к абразивной нагрузке*

Изменение угла смачивания текстурированной поверхности при разрушении текстуры является одной из наиболее чувствительных характеристик состояния поверхности. В связи с этим влияние морфологии на абразивный износ поверхности изучалось по изменению углов смачивания в тесте с осциллирующим песком. Изначально все экспериментальные поверхности являются супергидрофильными, что сильно усложняет измерение углов смачивания. Для упрощения фиксирования изменений угла смачивания было решено воспользоваться следующим приемом: супергидрофильные поверхности сначала гидрофобизовали и уже в таком состоянии подвергали испытаниям на абразивную стойкость.

Для создания супергидрофобных поверхностей полученные супергидрофильные пластины подвергали предобработке по разработанной ранее процедуре [32] на установке Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай). В данной работе применяли кислородную плазму при давлении  $\text{O}_2$  – 20–30 Па. При этом поверхность меди обогащалась хемосорбционно-активными центрами, необходимыми для дальнейшей гидрофобизации.

Гидрофобизацию проводили с помощью хемосорбции из паров гидрофобного агента – метокси- $\{3 [(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силана. Процесс хемосорбции проводился в герметичном сосуде в печи при температуре  $T = 105^\circ\text{C}$ . После печи образцы с помощью УЗ-ванны отмывали в спирте и ацетоне, чтобы избавиться от физически адсорбированных на поверхности молекул гидрофобизатора, после чего помещали в печь для окончательной сшивки гидрофобизирующего агента при  $T = 150^\circ\text{C}$ .

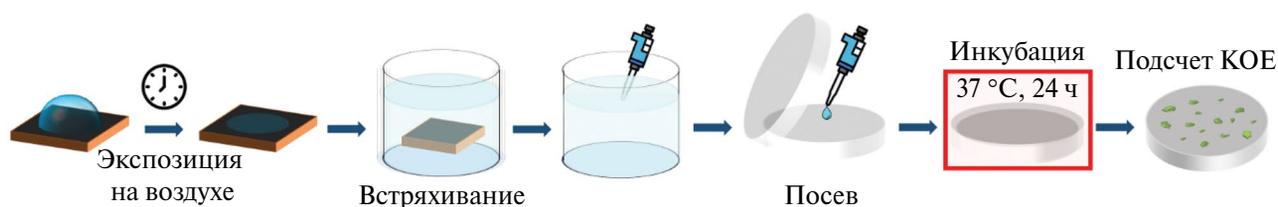


Рис. 2. Схематическое изображение протокола исследования антибактериальных свойств изготовленных образцов.

Механическую стойкость текстурированных поверхностей проверяли по стандарту ASTM F735 [33, 34]. 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 частотой  $1050 \text{ мин}^{-1}$  и амплитудой 3 мм на протяжении 30 мин. После этого образцы извлекались из емкости с песком, промывались в УЗ-ванне от частиц песка и высушивались, после чего проводилось измерение параметров смачивания.

#### Определение параметров смачивания

Углы смачивания измеряли с помощью оригинальной автоматизированной установки, описанной в работе [35]. В качестве тестовой жидкости для определения углов смачивания и скатывания использовалась дистиллированная вода. Угол смачивания определяли, как среднее арифметическое значений, полученных минимум на пяти разных местах покрытия. Угол скатывания определяли, помещая каплю воды объемом 15 мкл на горизонтальную поверхность образца, и затем, при медленном наклоне, фиксировали момент начала движения капли. Значение угла при этом определялось с использованием гониометрической шкалы.

#### Протоколы оценки бактерицидного действия

##### Влияние подложки на деконтаминацию капли бактериальной дисперсии

В данной работе исследовали бактерицидную активность медных пластин по отношению к дисперсии, содержащей клетки больничного изолята *S. Aureus 1380*. Для приготовления бактериальной дисперсии суточную бактериальную культуру *S. aureus* вносили в мясопептонный бульон (МПБ; "Медгамал", Москва) и инкубировали при  $37^\circ\text{C}$  в течение 18 ч. Затем полученную бактериальную суспензию центрифугировали в течение 5 мин

при 5000 об/мин, удаляли надосадочную жидкость и добавляли фосфатно-солевой буфер (PBS). Процедуру повторяли трижды.

Отмытые бактериальные клетки разбавляли фосфатно-солевым буфером до оптической плотности, соответствующей бактериальному титру  $\sim 10^8$  КОЕ/мл, при этом для контаминирования тестируемых пластин использовали капли бактериальной дисперсии объемом 10 мкл.

Необходимое в соответствии с экспериментальными протоколами (рис. 2) количество медных необработанных (контрольных) и текстурированных пластин помещали в чашки Петри и наносили бактериальную дисперсию. При этом в условиях окружающей среды происходило постепенное испарение жидкости из капель бактериальной дисперсии на поверхности пластин. Бактериальную загрязненность пластинки измеряли через 10 мин контакта капли с медной пластиной.

Для количественной оценки бактерицидного действия образец после экспозиции помещали в пробирку с 1 мл стерильного физиологического раствора и встряхивали на шейкере при 1050 об/мин в течение 10 мин. Далее из пробирки отбирали 0.5 мл полученной бактериальной дисперсии, готовили десятикратные разведения, из каждого разведения отбирали 0.1 мл и равномерно распределяли по поверхности чашки Петри с агаром Мюллера-Хинтона (HiMedia Laboratories Pvt. Limited, Индия). После инкубации в течение 48 ч при температуре  $37^\circ\text{C}$  проводили подсчет количества колоний и определяли титр бактерий в капле контаминирующей суспензии после контакта с пластиной. Для получения достоверных результатов каждый эксперимент повторялся не менее трех раз.

##### Исследования деконтаминации объема бактериальной дисперсии

Стерильные медные пластины размером  $25 \times 25 \times 1 \text{ мм}^3$  помещались в отдельные стерильные

**Таблица 1.** Характеристики режимов дополнительной лазерной обработки, исследованных в данной работе

Режим	1	1A	2	2A	3
Частота, кГц	400	400	800	800	1000
Длительность импульса, нс	14	14	8	8	4
Охлаждение	—	жидкий азот	—	жидкий азот	жидкий азот

контейнеры, в каждый из которых наливали по 40 мл отмытых бактериальных клеток *Staphylococcus aureus* в фосфатном буфере с известным начальным титром колониеобразующих единиц на миллилитр дисперсии (КОЕ/мл). Для оценки бактерицидного эффекта пластин по отношению к планктонным бактериальным клеткам, через определенные временные интервалы (0, 24, 36, 48, 60, 72 и 84 ч) из каждого контейнера отбирали порцию бактериальной суспензии объемом 0.5 мл.

Полученные пробы подвергали серии десятикратных разведений. Из каждого разведения брали по 0.1 мл и равномерно распределяли по поверхности чашек Петри с агаром Мюллера-Хинтона. Инкубация проводилась при температуре 37°C в течение 24 ч, после чего определяли титр бактерий в каждой пробе. Для обеспечения статистической достоверности результатов из каждого контейнера на каждом временном промежутке отбирали по две порции жидкости, которые затем обрабатывались параллельно.

Схема протокола отображена на рис. 3. Эта методика позволила оценить изменение титра планктонных бактерий в суспензии, контактирующей с пластиной во времени, что помогло получить более точную характеристику бактерицидного действия экспериментальных поверхностей в условиях продолжительного контакта с бактериальной средой.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для поиска оптимального режима дополнительной лазерной обработки были испытаны различные режимы. Путем варьирования таких параметров, как скорость линейного перемещения луча,

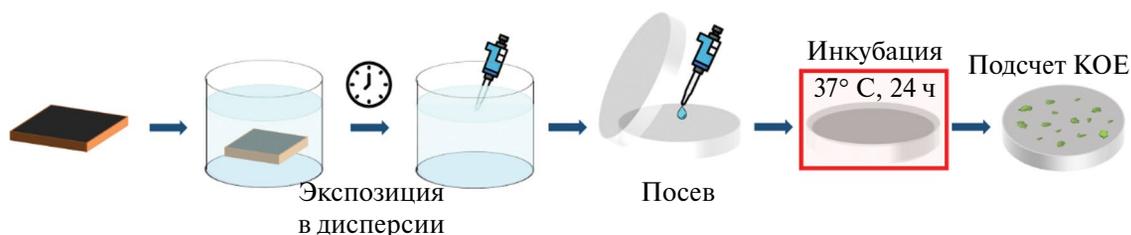
пиковая мощность, плотность линий, длительность и частота импульсов, были созданы образцы с модифицированной текстурой. В табл. 1 представлена часть режимов, которые показали уменьшение зацепления в предварительных тестах.

Для предварительного отбора режимов полученные образцы подвергались трению вискозным зондом, после чего на оптическом микроскопе визуально определялась степень физического зацепления волокон на поверхности. Образец 2A был выбран как наиболее устойчивый к механическим загрязнениям по результатам тестов на физическое зацепление.

### *Исследование топологии поверхности*

Для детального изучения поверхности полученных образцов с помощью конфокального микроскопа были получены объемные снимки их рельефа. Полученные данные были обработаны в соответствии с ISO 25178 [31], в результате чего были рассчитаны значения ряда параметров, характеризующих поверхность. Полученные значения представлены в табл. 2.

Общие параметры шероховатости  $S_a$  и  $S_{ratio}$  хорошо подходят для оценки общего состояния поверхности и прогнозирования изменения параметров смачивания, тогда как для оценки изменения верхнего слоя текстуры удобнее использовать параметры  $S_q$ ,  $S_k$ ,  $S_{pk}$  и  $S_{mrkl}$ . Данные параметры рассчитываются в результате построения кривой опорной поверхности (кривой Аббота-Файрстона), характеризующей процентное содержание материала по высоте шероховатого слоя. Наглядное графическое

**Рис. 3.** Схематическое изображение протокола деконтаминации в объеме бактериальной дисперсии.

**Таблица 2.** Параметры текстурированных поверхностей

Образец	$S_a^1$ , мкм	$S_{ratio}^2$	$S_q^3$ , мкм	$S_k^4$ , мкм	$S_{pk}^5$ , мкм	$S_{mrkl}^6$ , %
Cu20	$33.9 \pm 3.0$	$3.2 \pm 0.2$	$40.2 \pm 3.3$	$125.0 \pm 13.5$	$12.8 \pm 1.6$	$4.8 \pm 1.2$
1	$23.2 \pm 1.8$	$2.7 \pm 0.0$	$29.8 \pm 2.0$	$56.4 \pm 5.6$	$52.8 \pm 2.7$	$20.7 \pm 0.3$
1A	$27.8 \pm 0.9$	$2.9 \pm 0.0$	$34.5 \pm 1.0$	$73.9 \pm 3.1$	$52.4 \pm 1.2$	$19.5 \pm 0.6$
2	$23.1 \pm 0.5$	$2.7 \pm 0.0$	$30.5 \pm 0.6$	$50.9 \pm 1.6$	$60.6 \pm 1.0$	$21.7 \pm 0.1$
2A	$26.8 \pm 3.4$	$2.9 \pm 0.2$	$33.7 \pm 4.0$	$84.9 \pm 12.7$	$42.4 \pm 2.2$	$12.5 \pm 0.2$
3	$25.0 \pm 2.4$	$2.8 \pm 0.1$	$31.4 \pm 2.8$	$63.8 \pm 7.1$	$50.9 \pm 3.9$	$20.3 \pm 0.7$

<sup>1</sup>  $S_a$  – средняя арифметическая высота поверхности, общая мера шероховатости

<sup>2</sup>  $S_{ratio}$  – отношение между фактической и проецируемой площадью

<sup>3</sup>  $S_q$  – мера разброса значений высот относительно средней линии профиля

<sup>4</sup>  $S_k$  – глубина шероховатости центрального слоя

<sup>5</sup>  $S_{pk}$  – средняя высота пиков над основной поверхностью

<sup>6</sup>  $S_{mrkl}$  – процент материала, составляющего пики поверхности.

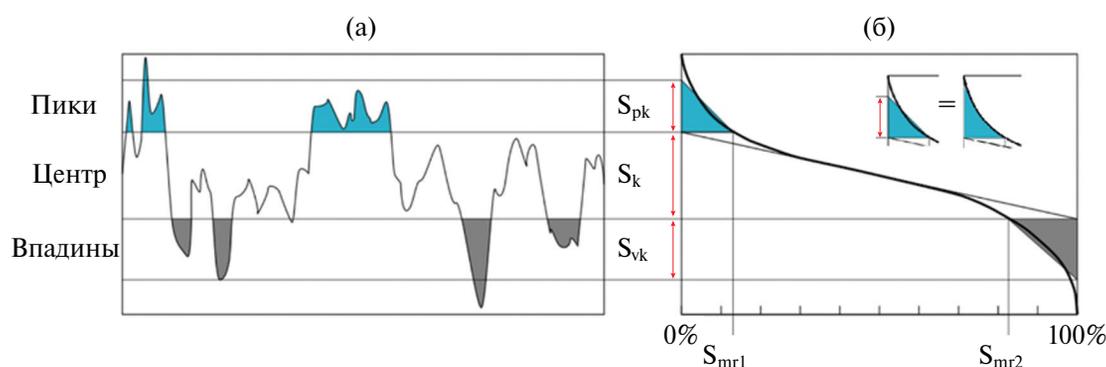
изображения этих параметров представлено на рис. 4.

Шероховатый слой делится на три зоны: центр, пики (закрашены голубым цветом) и впадины (закрашены серым цветом). Параметры  $S_{pk}$  и  $S_{vk}$  отражают среднюю (или приведенную) высоту части рельефа, которая находится, соответственно, выше или ниже центральной части рельефа.

Дополнительная лазерная обработка удаляет часть острых или выступающих элементов текстуры, что ожидаемо уменьшает значения параметров шероховатости, указанных в табл. 2, причем в режимах без охлаждения жидким азотом (1, 2, 3) на 16% сильнее, чем в режимах с охлаждением (1A, 2A), а также уменьшает значение среднеквадратичной высоты поверхности. Это согласуется с предложенным нами подходом по сглаживанию

вершин выступов при сохранении нано- и микро-элементов текстуры во впадинах рельефа.

Ситуация с функциональными параметрами, напротив, оказалась не так очевидна. Высокое значение ширины центрального слоя  $S_k$  и низкое значение значения ширины пиков над ним  $S_{pk}$  у базовой текстурированной поверхности Cu20 указывает на наличие высоких и равномерно распределенных пиков на поверхности. Это также подтверждает низкое значение  $S_{mrkl}$ . Так как все режимы дополнительной обработки для минимизации нагрева ведутся при меньшем значении плотности линий, чем у базового текстурированного ( $50 \text{ мм}^{-1}$  против  $400 \text{ мм}^{-1}$  у Cu20), у модифицированных поверхностей закономерно уменьшается равномерность распределения высот, так как лазерный луч не может пройти все точки поверхности, подвергшиеся изначальному текстурированию.



**Рис. 4.** Профилограмма поверхности (а) и графическое представление функциональных параметров относительно кривой опорной поверхности (б).

Зная это, можно увидеть, что режим 2А при сохранении достаточно высоких значений шероховатости имеет на 23% более низкие значения ширины пиковой зоны рельефа, занимающих на 38% меньше объема по сравнению с другими режимами дополнительной обработки. На поверхности образцов, обработанных режимом 2А, меньше встречаются крупные элементы рельефа, за которые может

происходить зацепление волокон. Это хорошо коррелирует с данными испытаний на физическое зацепление.

Для визуализации изменений в рельефе поверхности после дополнительной обработки на рис. 5 и 6 представлены 2D и 3D карты рельефа поверхностей образцов Cu20 и 2А.

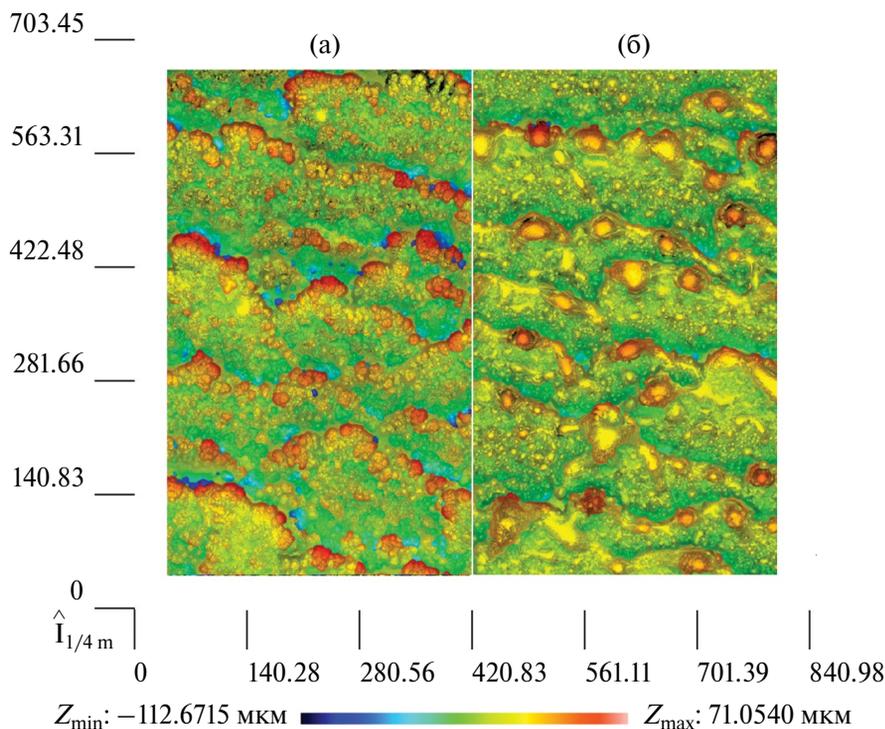


Рис. 5. Двухмерные проекции поверхностей: а – базового режима Cu20, б – режима дополнительной обработки 2А.

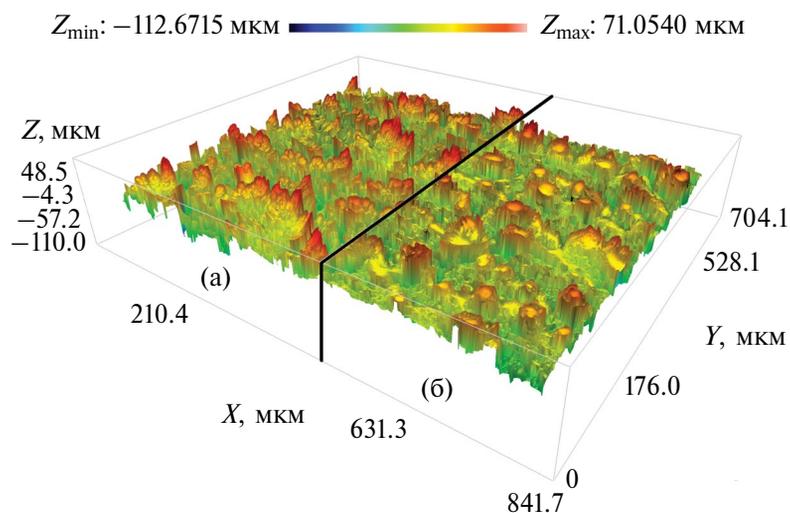


Рис. 6. Трехмерные снимки поверхностей: а – базового режима Cu20, б – режима дополнительной обработки 2А.

**Таблица 3.** Результаты испытаний образцов на абразивную стойкость.

Режим	Исходные		После абразивной нагрузки	
	Угол скатывания, °	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °	Угол смачивания, °
Cu20	1.4 ± 0.4	171.7 ± 0.3	12.1 ± 3.2	162.8 ± 0.3
1	28.9 ± 3.9	154.7 ± 1.7	44.4 ± 7.8	150.3 ± 1.1
1A	34.8 ± 4.9	149.5 ± 1.3	57.2 ± 13.4	149.0 ± 2.5
2	37.9 ± 6.9	145.3 ± 3.4	63.4 ± 13.3	138.7 ± 2.8
2A	23.3 ± 3.8	150.6 ± 2.3	46.2 ± 6.1	149.8 ± 1.5
3	24.3 ± 4.3	148.2 ± 2.4	48.5 ± 4.9	148.6 ± 1.2

Представленные изображения однозначно указывают на сглаживание выступов у образца 2A после дополнительной лазерной обработки.

#### *Абразивная стойкость*

Так как основной областью применения наших поверхностей являются поверхности касания, одним из важнейших свойств поверхности является стойкость к механическим воздействиям. По этой причине логичным продолжением было проведение испытаний на абразивную стойкость полученных модифицированных образцов. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Стоит заметить, что для оценки абразивной стойкости супергидрофильные образцы предварительно гидрофобизовали, что позволяло с высокой точностью отслеживать изменения состояния поверхности. Хотя абразивная стойкость гидрофобизованной поверхности зависит от присутствия слоя гидрофобизатора, такой искусственный прием позволяет явно обнаруживать низкую механическую стойкость текстуры. Это объясняется тем фактом, что в процессе истирания могут происходить два вида процессов – разрушение текстуры и удаление слоя гидрофобизатора. Для определения того, какой из механизмов разрушения ответственен за изменение смачивания гидрофобизованной поверхности при истирании, после абразивной обработки поверхности проводится повторная гидрофобизация. Восстановление углов смачивания образца до начальных после повторной гидрофобизации будет указывать на высокую механическую стойкость текстуры. Однако обработанный режимом 2A образец после абразивной нагрузки практически не показал понижения угла смачивания (около 0.8°). Это позволяет говорить о высокой устойчивости к абразивной нагрузке как рельефа поверхности, так и слоя гидрофобизатора.

Хорошо видно, что дополнительная обработка лазером уменьшает углы смачивания и значительно

увеличивает углы скатывания относительно образцов без дополнительной обработки, что нами связывается с удалением нанотекстуры с вершин выступающих элементов текстуры. Абразивная обработка этих поверхностей существенно меняет только угол скатывания капель.

Из дополнительно обработанных лазером образцов самые высокие начальные углы смачивания показали образцы 1 и 2A, а самое слабое падение углов смачивания после абразивной нагрузки – 3 и 2A. Самые низкие начальные углы скатывания – 2A и 3, а самое слабое их увеличение – 1 и 2A. По совокупности полученных данных самым устойчивым к абразивной нагрузке оказался режим 2A, уже неоднократно выделявшийся в описанных выше исследованиях.

#### *Исследование бактерицидного действия*

Для изучения бактериологических свойств были отобраны три режима дополнительной обработки – 1, 2A и 3, а также контрольный базовый режим Cu20.

В результате эксперимента на всех чашках Петри не было обнаружено бактериального роста – за 10 мин все образцы обеспечили гибель 100% клеток *S. aureus*. Это означает, что при данном времени экспозиции дополнительная обработка поверхности лазером для уменьшения механического загрязнения образцов не влияет на бактерицидную активность поверхности. Для того чтобы увидеть разницу в бактерицидной эффективности, необходимо было изменить условия эксперимента – увеличить соотношение объема бактериальной дисперсии к поверхности, что позволило бы отследить процесс бактерицидного действия в динамике.

Следует отметить, что пластины сохранили свойства супергидрофильности после дополнительной обработки лазером, однако капиллярное впитывание бактериальной дисперсии происходило



Рис. 7. Капиллярная пропитка дополнительно обработанных лазером текстурированных медных пластин.

на поверхности с меньшей скоростью, чем у изначальных текстурированных пластин – на рис. 7 видно, как на пластине с режимом 1 на некоторое время оставался след от капли дисперсии, и только спустя некоторое время окончательно впитывался и исчезал. Это указывает на менее развитую поверхность с меньшей площадью пор, микро- и наноканалов рельефа, что согласуется с параметрами шероховатости поверхности  $S_a$  и  $S_{ratio}$ .

Так как предварительные испытания бактерицидной эффективности показали одинаково высокую эффективность всех режимов при коротких временах контакта с каплями бактериальной суспензии, то для исследования деконтаминации в объеме бактериальной дисперсии был выбран

режим, продемонстрировавший лучшие результаты абразивной устойчивости – режим 2А.

Дополнительно было решено проверить возможность усилить бактерицидный эффект текстурированных поверхностей путем пропитки их веществом с известным противомикробным, противовоспалительным и местным иммуноадьювантным действием – мирамистином (бензилдиметил [3-(миристоиламино) пропил] аммонийхлорид) [36].

Результаты исследования деконтаминации суспензии при длительном контакте текстурированных медных пластин с суспензией отражены на рис. 8.

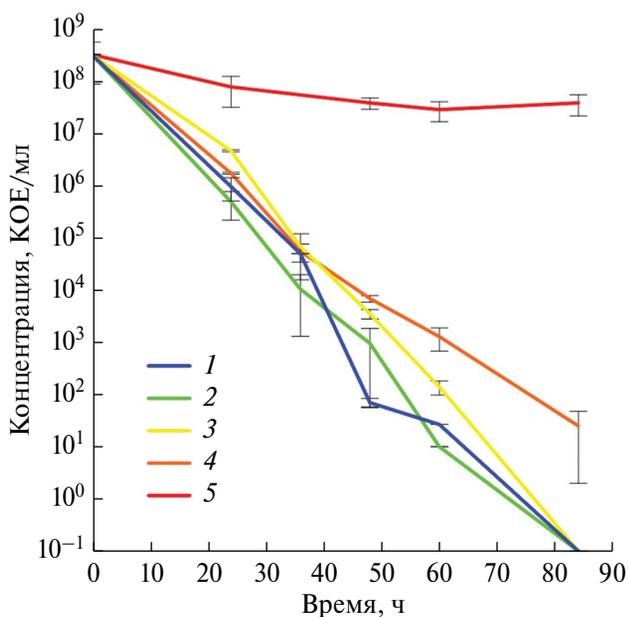


Рис. 8. Изменение концентрации бактерий в объеме дисперсии при контакте с различными образцами: 1 – гладкая медная пластина, 2 – Cu20, 3 – 2А, 4 – 2А-М (пропитка мирамистином), 5 – контроль бактериальной дисперсии.

Полученные зависимости показывают, что у модифицированных образцов 2А и 2А-М (линии 3, 4 на рис. 8) на коротких временах контакта с бактериальной дисперсией бактерицидные свойства схожи с образцом Cu20 (2) и медной необработанной (1) поверхностями. На временах контакта, превышающих 60 ч, образец 2А-М показывает меньшую бактерицидную активность. Здесь следует подчеркнуть, что заметная бактерицидная активность всех испытанных образцов начинала проявляться спустя сутки после контакта с бактериальной дисперсией. Процесс деконтаминации проходил достаточно равномерно на протяжении всего эксперимента. Изломы на зависимостях, вероятнее всего, можно объяснить статистическими флуктуациями, связанными с методикой подсчета КОЕ. Из представленных на рис. 8 данных можно сделать вывод, что модификация текстурированных поверхностей для уменьшения физического зацепления волокон при санитарной обработке значительно не влияет на антибактериальные свойства поверхности.

## ВЫВОДЫ

Одна из основных проблем при клинической эксплуатации текстурированных поверхностей

заключается в механическом загрязнении шероховатых поверхностей волокнами материалов, используемых при регулярной санитарной обработке поверхностей касания. Такие волокна в дальнейшем способствуют дополнительному бактериальному загрязнению поверхностей касания и меняют морфологию поверхности.

В ходе работы был разработан и испытан метод дополнительной лазерной обработки текстурированных поверхностей с целью уменьшения физического зацепления волокон ткани за элементы рельефа при их контакте с волокнистыми материалами. Рассчитаны параметры, характеризующие шероховатость поверхности полученных образцов, подтверждающие сглаживание вершин выступов при сохранении нанорельефа во впадинах рельефа. Проведены испытания на устойчивость к абразивной нагрузке ряда режимов. Показано, что дополнительно модифицированные лазером поверхности имеют удовлетворительный уровень устойчивости к механическим воздействиям. Наиболее устойчивый к механическим загрязнениям режим был выбран для испытания антибактериальной эффективности. Показано, что модификация рельефа текстурированных поверхностей не приводит к ухудшению антибактериальных свойств поверхности, а их последующая пропитка раствором мирамистина не дает дополнительного антибактериального эффекта.

В целом, полученные результаты позволяют рассматривать модифицированные текстурированные поверхности как эффективный метод в борьбе с инфекциями, связанными с оказанием медицинской помощи.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. и академику РАН Л.Б. Бойнович и д.ф.-м.н. А.М. Емельяненко за оказанную помощь в проведении данного исследования и обсуждении работы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-30004, <https://rscf.ru/project/21-73-30004/>).

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Laser obtained superhydrophobic state for stainless steel corrosion protection, a review // *Coatings*. 2023. V. 13. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.3390/coatings13010194>
2. *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. 4335–4346. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>
3. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Teplonogova M.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Durable superhydrophobic coatings on tungsten surface by nanosecond laser ablation and fluorooxysilane modification // *Materials*. 2022. V. 16. № 1. P. 196. <https://doi.org/10.3390/ma16010196>
4. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Domantovskii A.G., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Preparation of stable superhydrophobic coatings on a paint surface with the use of laser treatment followed by hydrophobizer deposition // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 4. P. 445–455. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040093>
5. *Liu Z., Zhang H., Wang S., Chen W.* Metal surface wettability modification by nanosecond laser surface texturing: A review // *Biosurface and Biotribology*. 2022. V. 8. № 2. P. 95–120. <https://doi.org/10.1049/bsb2.12039>
6. *Emelyanenko A.M., Makvand P., Moradialvand M., Boinovich L.B.* Harnessing extreme wettability: Combating spread of bacterial infections in healthcare // *Surface Innovations*. 2024. <https://doi.org/10.1680/jsuin.24.00048>
7. *Ji X., Sun Y.* Special issue on laser surface engineering for tribology // *Lubricants*. 2024. V. 12. № 3. P. 98. <https://doi.org/10.3390/lubricants12030098>
8. *Piscitelli F., De Palo R., Volpe A.* Enhancing coating adhesion on fibre-reinforced composite by femtosecond laser texturing // *Coatings*. 2023. V. 13. № 5. P. 928. <https://doi.org/10.3390/coatings13050928>
9. *Stepanovska J., Matejka R., Rosina J., Bacakova L., Kolarova H.* Treatments for enhancing the biocompatibility of titanium implants // *Biomedical Papers of the Medical Faculty of Palacky University in Olomouc*. 2020. V. 164. № 1. P. 54–63. <https://doi.org/10.5507/bp.2019.062>
10. *Michaljaníčová I., Slepíčka P., Kasálková N. S., Sajdl P., Švorčík V.* Plasma and laser treatment of PMP for biocompatibility improvement // *Vacuum*. 2014. V. 107. P. 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.023>

11. Rosenthal V.D., Yin R., Lu Y., Rodrigues C., Myatra S.N., Kharbanda M., Jin, Z. The impact of health-care-associated infections on mortality in ICU: a prospective study in Asia, Africa, Eastern Europe, Latin America, and the Middle East // *Am. J. Infect. Control.* 2023. V. 51. P. 675–682.  
<https://doi.org/10.1016/j.ajic.2022.08.024>
12. Shulakova N.I., Tutelyan A.V., Maleev V.V., Akimkin V.G. Risks of HAIs: problems and pitfalls // *Health Risk Anal.* 2023. 2023. P. 104–114.  
<https://doi.org/10.21668/health.risk/2023.2.10.eng>
13. Скачкова Т.С., Замятин М.Н., Орлова О.А., Юмцунова Н.А., Лашенкова Н.Н., Фомина В.С., Гусаров В.Г., Шеленков А.А., Михайлова Ю.В., Головешкина Е.Н., Акимкин В.Г. Мониторинг метициллинрезистентных штаммов стафилококка в многопрофильном стационаре Москвы с помощью молекулярно-биологических методов // *Эпидемиол. и Вакцинопроф.* 2021. Т. 20. С. 44–50.  
<https://doi.org/10.31631/2073-3046-2021-20-1-44-50>
14. Suksatan W., Jasim S.A., Widjaja G., Jalil A.T., Chupradit S., Ansari M.J., Mustafa Y.F., Hammoodi H.A., Mohammadi M.J. Assessment effects and risk of nosocomial infection and needle sticks injuries among patients and health care workers // *Toxicology Reports.* 2022. V. 9. P. 284–292.  
<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2022.02.013>
15. Nimer N. A. Nosocomial infection and antibiotic-resistant threat in the middle east // *Infection and Drug Resistance.* 2022. V. 15. P. 631–639.  
<https://doi.org/10.2147/IDR.S351755>
16. Du Q., Zhang D., Hu W., Li X., Xia Q., Wen T., Jia H. Nosocomial infection of COVID-19: A new challenge for healthcare professionals // *International Journal of Molecular Medicine.* 2021. V. 47. № 4. P. 1–1.  
<https://doi.org/10.3892/ijmm.2021.4864>
17. World Health Organization. The burden of health care-associated infection worldwide // *World Health Organization.* 2010.
18. Tackling the coronavirus (COVID-19): Contributing to a global effort. <https://www.oecd-ilibrary.org/sites/4af33743-en/index.html?itemId=/content/component/4af33743-en> (accessed on June 15, 2024)
19. Ananda T., Modi A., Chakraborty I., Managuli V., Mukhopadhyay C., Mazumder N. Nosocomial infections and role of nanotechnology // *Bioengineering.* 2022. V. 9. № 2. P. 51.  
<https://doi.org/10.3390/bioengineering9020051>
20. Saha M., Sarkar A. Review on Multiple Facets of Drug Resistance: A Rising Challenge in the 21st Century // *J. Xenobiot.* 2021. V. 11. P. 197–214.  
<https://doi.org/10.3390/jox11040013>
21. Zhen X., Lundborg C.S., Sun X., Hu X., Dong H. Economic burden of antibiotic resistance in ESKAPE organisms: a systematic review // *Antimicrob. Resist. Infect. Control.* 2019. V. 8. P. 137.  
<https://doi.org/10.1186/s13756-019-0590-7>
22. Gold K., Slay B., Knackstedt M., Gaharwar A.K. Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles // *Advanced Therapeutics.* 2018. V. 1. № 3. P. 1700033.  
<https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>
23. Hobman J.L., Crossman L.C. Bacterial antimicrobial metal ion resistance // *Journal of Medical Microbiology.* 2015. V. 64. № 5. P. 471–497.  
<https://doi.org/10.1099/jmm.0.023036-0>
24. Liu J., Zhang Y., Ren X., Chen Q. Nano-modified titanium implant materials: a way toward improved antibacterial properties // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.* 2020. V. 8. P. 576969.  
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.576969>
25. Psomas G. Copper (II) and zinc (II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity // *Coordination Chemistry Reviews.* 2020. V. 412. P. 213259.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213259>
26. Emelyanenko A.M., Kaminsky V.V., Pytskii I.S., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryayev A.A., Aleshkin A.V., Boinovich L.B. Antimicrobial activity and degradation of superhydrophobic magnesium substrates in bacterial media // *Metals.* 2021. V. 11. № 7. P. 1100.  
<https://doi.org/10.3390/met11071100>
27. de Romaña D.L., Olivares M., Uauy R., Araya M. Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.* 2011. V. 25. № 1. P. 3–13.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtsemb.2010.11.004>
28. Turnlund J.R., Keyes W.R., Kim S.K., Domek J.M. Long-term high copper intake: effects on indexes of copper status, antioxidant status, and immune function in young men // *The American Journal of Clinical Nutrition.* 2004. V. 79. № 6. P. 1037–1044.  
<https://doi.org/10.1093/ajcn/79.6.1037>
29. Pelgrom S.M.G.J., Lock R.A.C., Balm P.H.M., Bonga S.W. Integrated physiological response of *tilapia, oreochromis mossambicus*, to sublethal copper exposure // *Aquatic Toxicology.* 1995. V. 32. № 4. P. 303–320.  
[https://doi.org/10.1016/0166-445X\(95\)00004-N](https://doi.org/10.1016/0166-445X(95)00004-N)
30. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryayev A.A., Emelyanenko A.M. Pulsed laser induced triple layer copper oxide structure for durable polyfunctionality of superhydrophobic coatings // *Advanced Materials Interfaces.* 2018. V. 5. № 21. P. 1801099.  
<https://doi.org/10.1002/admi.201801099>
31. ISO 25178. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface Texture: Area - Part 2: Terms, Definitions and Surface Texture Parameters. International Organisation for Standardization. Geneva. 2012.
32. Kuzina E.A., Omran F.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. On the Significance of Selecting Superhydrophobization Conditions for Obtaining Stable Superhydrophobic Coatings // *Colloid J.* 2023. V. 85. P. 59–65.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600567>
33. 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.
34. *Guenther K.H., Kaminski L.R.* Abrasion testing of vacuum coated plastic lenses // *Ophthalmic Optics*. SPIE, 1986. V. 601. P. 69–75.
35. *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.
36. *Agafonova M.N., Kazakova R.R., Lubina A.P., Zeldi M.I., Nikitina E.V., Balakin K.V., Shtyrlin Y.G.* Antibacterial activity profile of miramistin in in vitro and in vivo models // *Microbial Pathogenesis*. 2020. V. 142. P. 104072. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104072>

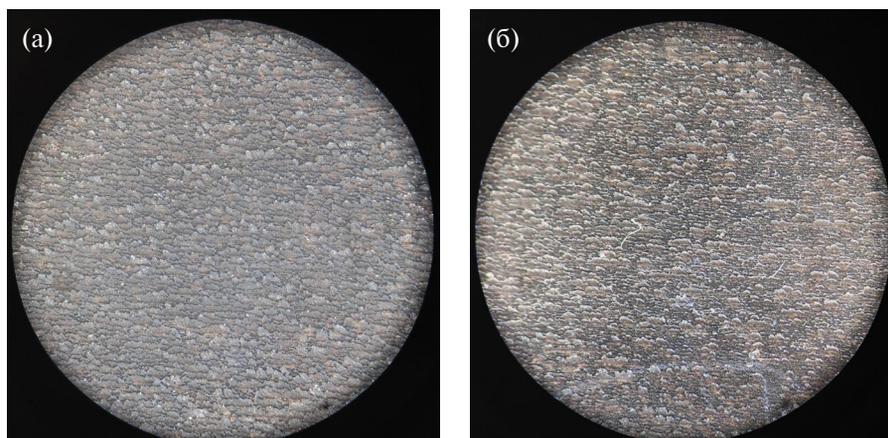
## MODIFICATION OF SUPERHYDROPHILIC SURFACES WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES TO ENHANCE THEIR RESISTANCE TO FIBER CONTAMINATION DURING SANITARY TREATMENT

F. S. Omran, V. V. Kaminsky

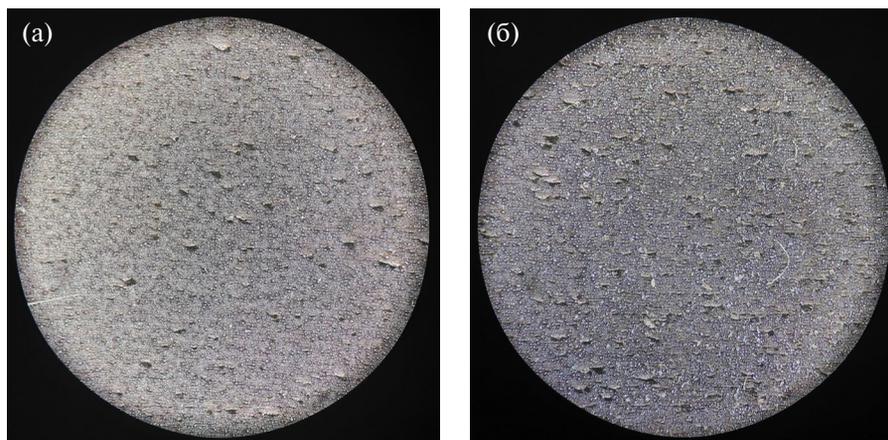
Superhydrophilic copper surfaces with hierarchical textures have demonstrated high effectiveness in combating healthcare-associated infections (HAIs). However, a key drawback of these surfaces is their susceptibility to mechanical contamination by fibrous materials during sanitary treatment. This study proposes a method for laser modification of superhydrophilic copper surfaces to enhance resistance to fiber contamination during sanitary processing. The modified surfaces retain superhydrophilicity and exhibit superhydrophobic properties upon the application of a hydrophobic agent. Additionally, the proposed modification method improves the resistance of the hierarchical texture to abrasive wear while maintaining high bactericidal properties. The results suggest that these modified textured copper materials can be utilized as bactericidal touch surfaces to combat HAIs in medical facilities.

*Keywords:* antibacterial surfaces, laser surface modification, nanoparticles, extreme wettability

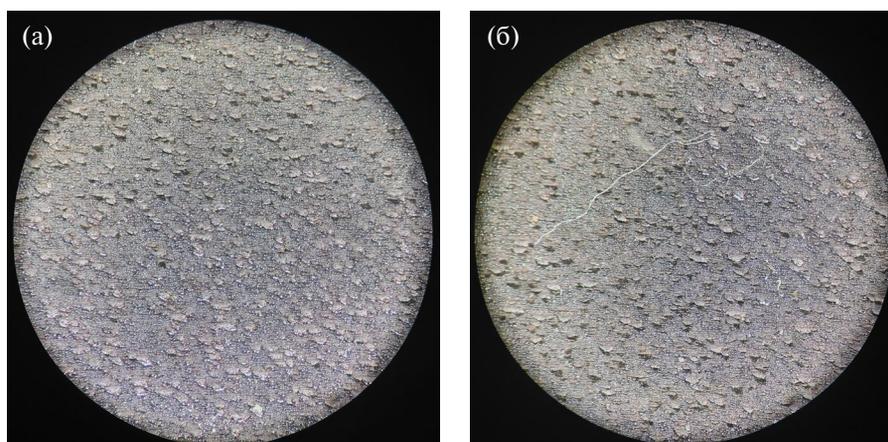
## Приложение



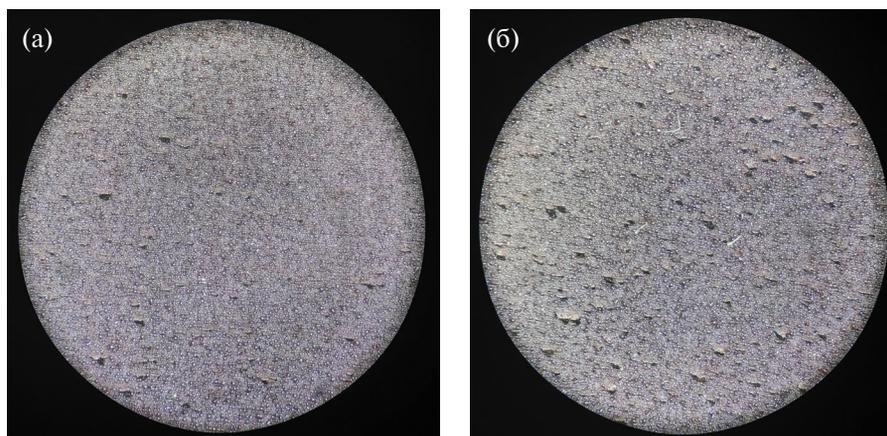
**Рис. П1.** Снимки в оптический микроскоп текстурированного режимом Cu20 образца: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.



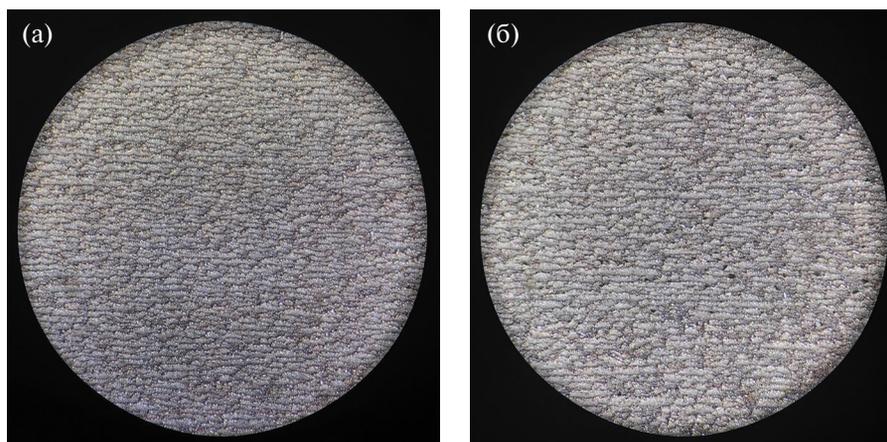
**Рис. П2.** Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 1: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.



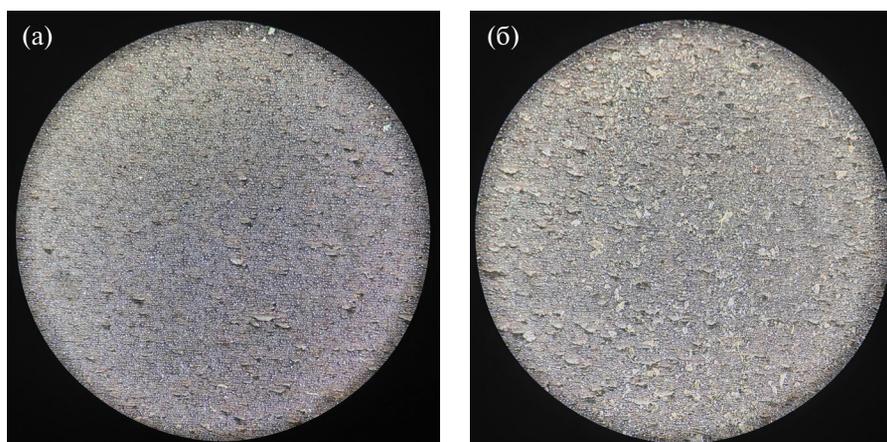
**Рис. П3.** Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 1А: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.



**Рис. П4.** Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 2: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.



**Рис. П5.** Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 2А: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.



**Рис. П6.** Снимки в оптический микроскоп текстурированного образца, дополнительно обработанного режимом 3: а – чистого, б – после предварительного теста на зацепление.

УДК 544.72:532.6

## ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА: ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ДОПИРОВАНИЯ МЕТАЛЛАМИ<sup>1</sup>

© 2024 г. А. В. Рудакова\*, К. М. Буланин

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Ульяновская ул., 1, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

\*e-mail: aida.rudakova@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Эффект самоочищения покрытий на основе диоксида титана основан на фотокаталитической окислительной способности и эффекте фотоиндуцированной супергидрофильности. Допирование металлами используют для повышения фотокаталитической активности, в то время как его влияние на гидрофильность поверхности практически не изучено. В связи с этим в работе было детально исследовано влияние гетеровалентного допирования диоксида титана фазы анатаз на его гидрофильные свойства. Тонкие пленки  $x\text{-M-TiO}_2$ , где  $M - \text{Nb}^{5+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ , с концентрацией допанта в диапазоне 0.0–1.0 ат. %, были получены на стеклянных подложках из растворов соответствующих солей методом макания. Фазовый состав, содержание допанта на поверхности, микронапряжение решетки, кислотность поверхности и значения работы выхода электрона были определены и проанализированы для трех серий допированных образцов в зависимости от концентрации примеси. Гидрофильность поверхности нанопокровов  $x\text{-M-TiO}_2$  оценивали с помощью значений контактных углов воды и свободной поверхностной энергии. Показано, что допирование ионами ниобия изменяет смачиваемость диоксида титана, в то время как его гидрофильное состояние не изменяется при допировании скандием и алюминием. Установлено, что появление ионов ниобия в анатазе приводит к резкому увеличению гидрофильности поверхности с одновременным изменением кислотности и работы выхода, однако с увеличением содержания Nb электронный фактор становится доминирующим. Полученные кинетические зависимости фотоиндуцированного контактного угла воды показали увеличение гидрофильности поверхности всех исследуемых покрытий независимо от типа допанта в пределах исследуемых концентраций, что демонстрирует их способность к самоочищению. Вместе с этим конечное УФ-индуцированное гидрофильное состояние зависит от типа допанта. Максимальная гидрофильность поверхности достигается при УФ-облучении Nb-допированных  $\text{TiO}_2$  независимо от его содержания, Al-допированная серия покрытий демонстрирует малые контактные углы, а фотоиндуцированная гидрофильность поверхностей Sc-допированных пленок диоксида титана уменьшается с увеличением содержания скандия.

*Ключевые слова:* самоочищающиеся покрытия, диоксид титана, анатаз, допирование металлами, гидрофильность, фотоиндуцированная супергидрофильность, ниобий, скандий, алюминий

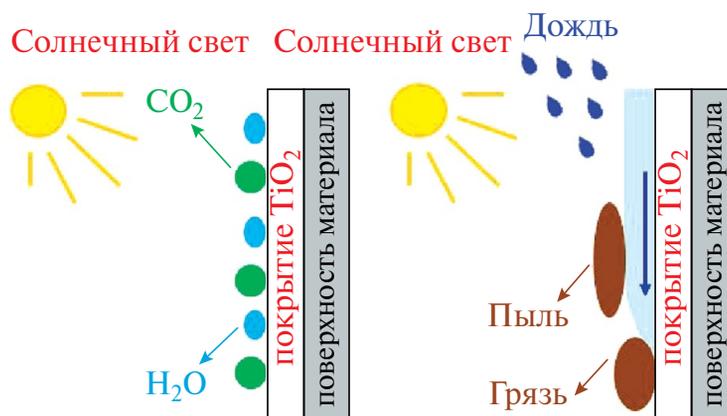
DOI: 10.31857/S0023291224050109 EDN: AARYQC

### ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к технологиям самоочищающихся покрытий обусловлен экономическим потенциалом в сфере изготовления и использования таких коммерческих продуктов на их основе, как

краски и составы для создания защитных покрытий для окон, зеркал, текстиля, цементов, асфальтов и других строительных материалов. Самоочищающиеся покрытия по принципу действия разделяют на две группы: гидрофобные и гидрофильные, однако в обоих случаях очищение поверхности происходит с участием воды. Действие гидрофобных самоочищающихся покрытий из полимерных материалов основано на эффекте лотоса и подробно описано в работах [1, 2].

<sup>1</sup> Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.



**Рис. 1.** Демонстрация фотокаталитического действия и фотоиндуцированного супергидрофильного эффекта самоочищающихся покрытий на основе фотоактивных материалов.

Действие гидрофильных самоочищающихся покрытий, способных не только к самоочищению, но и к очистке окружающего воздуха, базируется на высокой окислительной активности фотокаталитического материала и способности его поверхности под действием света переходить в супергидрофильное состояние [1, 3]. Такие самоочищающиеся фотокаталитические покрытия могут обладать также повышенной антибактериальной активностью, антизапотевающим, противообрастающим и антикоррозионным действием. Схематично механизм представлен на рис. 1.

Под действием света фотокатализатор разлагает органические загрязнения, адсорбированные на его поверхности из окружающего воздуха, с образованием углекислого газа и воды. Также при действии света на фотоактивный материал его поверхность переходит в супергидрофильное состояние, и дождевая вода очищает ее от остатков органических загрязнений и пыли, “смывая” их по высоко-гидратированной поверхности покрытия.

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является наиболее известным и широко применяемым фотокатализатором [4]. Высокая фотоокислительная способность и фотоиндуцированный супергидрофильный переход поверхности наряду с нетоксичностью и низкой стоимостью делают его подходящим материалом для изготовления самоочищающихся покрытий на его основе, в том числе для наружных поверхностей зданий.

В последние десятилетия допирование металлами фотокатализаторов стало стандартным способом модификации электронных и оптических свойств

фотоактивных материалов (фотокатализаторы второго поколения [5]), а, следовательно, и изменения их фотокаталитического поведения [6, 7].

К настоящему времени разработаны два основных систематических подхода к анализу влияния различных допантов на фотокаталитическую активность материалов. Первый подход основан на электронной теории катализа, разработанной Ф.Ф. Волькенштейном в 1960-х годах [8, 9]. Согласно постулатам данной теории, активность катализаторов на основе полупроводниковых материалов зависит от положения уровня Ферми, изменить которое можно с помощью гетеровалентного допирования: внесение атомов доноров электронов приводит к смещению уровня Ферми в сторону зоны проводимости, тогда как замещение атомов решетки атомами электроноакцепторных допантов приводит к смещению уровня Ферми в сторону валентной зоны. Второй подход был предложен недавно Д.В. Банеманном с коллегами [10]. Он основан на статистическом анализе большого массива экспериментальных данных фотокаталитической активности для фотокатализаторов, допированных ионами металлов, с различными размерами частиц и концентрацией допанта. Согласно этому подходу, более высокая активность фотокатализаторов наблюдается у тех образцов, частицы которых в среднем содержат по одному атому допанта на частицу, что соответствует концентрации допанта не выше 1 ат. % и размерам частиц фотокатализатора, не превышающим 100 нм.

Изменение фотокаталитической активности диоксида титана фазы анатаз за счет допирования представлено для широкого круга металлов [11, 12]. Показано, что в результате допирования

происходит образование новых энергетических уровней допанта в запрещенной зоне или стабилизация имеющихся собственных дефектов [5–7], за счет чего увеличивается квазистационарная концентрация свободных фотоносителей и снижается скорость электрон-дырочной рекомбинации, при этом для некоторых широкозонных фотокатализаторов наблюдается сенсбилизация к видимому свету.

При гетеровалентном допировании диоксида титана могут образовываться мелкие или глубокие дефекты дырочного или электронного типа, что, в свою очередь, определяет тип носителя заряда на его поверхности. Присутствие фотоэлектронов на поверхности приводит к образованию супероксидного радикала ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) или гидропероксильных радикалов ( $\text{HO}_2\cdot$ ), а фотодырки способны окислять адсорбированную на поверхности воду или ОН-группы с образованием гидроксильного радикала  $\text{OH}\cdot$ . Таким образом, механизм фотокаталитической окислительной реакции будет зависеть от типа и концентрации допанта.

Известно, что соотношение концентраций поверхностных носителей заряда противоположных знаков также определяет эффективность и направление фотоиндуцированного гидрофильного перехода поверхности [3]. Результаты исследования этого процесса для диоксида титана (анатаз) свидетельствуют, что за переход поверхности в супергидрофильное состояние ответственны поверхностные фотодырки.

Анализ результатов исследований влияния допирования металлами на свойства самоочистки покрытий диоксида титана показал, что систематических исследований по этому вопросу не проводилось. Найдены отдельные работы для покрытий диоксида титана, допированного ионами металлов Fe, Y, Cu и Nb [13–23], причем акцент сделан на изучении фотокаталитической активности покрытий, а не на процессе фотоиндуцированного изменения гидрофильности их поверхности. Стоит отметить, что зачастую результаты, представленные в различных работах, противоречат друг другу, а концентрации допантов не соответствует оптимальному диапазону допирования, необходимому для достижения высокой окислительной фотоактивности (до 1 ат. %), как отмечено в работе [10].

В связи с этим в настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния допирования ниобием, скандием и алюминием в диапазоне

концентрации допанта до 1 ат. % на смачиваемость тонких пленок диоксида титана фазы анатаз и на процесс УФ-индуцированной супергидрофильности его поверхности, составляющей самоочищающегося действия покрытий из фотоактивных материалов. Эта работа является продолжением серии наших исследований влияния гетеровалентного допирования диоксида титана на распределение дефектов, фотокаталитическое и фотоэлектрохимическое поведение диоксида титана [24–29]. В свою очередь, выбор гетеровалентных катионов-допантов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  продиктован следующими причинами. Во-первых, замещение катионов  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Sc}^{3+}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ) или  $\text{Nb}^{5+}$  создает соответственно избыток отрицательного или положительного заряда в решетке, который должен быть компенсирован за счет образования собственных дефектов различной электронной природы. Во-вторых, энергетические уровни 2p, 3d и 4d электронных состояний соответственно ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , расположенные выше по энергии 3d уровней иона  $\text{Ti}^{4+}$ , не образуют энергетических уровней в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ , и можно ожидать перераспределение собственных дефектов в запрещенной зоне и изменение концентрации носителей на поверхности, вызванное именно гетеровалентным легированием. В-третьих, допирование катионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  может вызывать искажение решетки из-за разницы в ионных радиусах и также приводит к образованию внутренних дефектных состояний. Таким образом, целью этой работы было проследить, как изменяются физико-химические свойства диоксида титана в зависимости от типа и концентрации допанта, и определить, какие из этих параметров оказывают ключевую роль на гидрофильные свойства поверхности пленок диоксида титана. Следует отметить, что систематизированное комплексное исследование покрытий диоксида титана, допированного алюминием и скандием, проведено в настоящей работе впервые.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки  $x\text{-M-TiO}_2$ , где M – ионы металлов-допантов  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $x$  – содержание допанта, равное 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 ат. %, формировались методом макания (дип-коутинг) из соответствующих золь (KSV Nima dip coater, Финляндия) на стеклянных подложках с покрытием  $\text{SiO}_2$  для предотвращения диффузии ионов щелочных металлов из стекла при термической обработке. Стеклянные подложки (75 мм × 25 мм) были предварительно очищены в водном растворе моющего средства, затем в изопропанол в течение

25 мин в ультразвуковой ванне Branson 5510, затем промыты деионизированной водой и отожжены при 450°C.

Для приготовления золя  $\text{SiO}_2$  использовали тетраэтилортосиликат ( $\geq 99.0\%$  (GC), Aldrich), этанол и концентрированную азотную кислоту в качестве, соответственно, исходного материала, растворителя и стабилизатора. Для получения золь  $x\text{-M-TiO}_2$ , 40 мл изопропоксида титана (IV) (99,999%, Sigma Aldrich) и рассчитанный объем золя прекурсора металла-допанта, содержащий необходимое количество молей допанта, разводили в изопропанол так, чтобы общий объем раствора составлял 120 мл, интенсивно перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре. Для приготовления золь прекурсоров металлов допантов использовали хлориды соответствующих металлов ( $\text{NbCl}_5$ , 99.8%, Acros Organics;  $\text{ScCl}_3$ , 99.9%, Alfa Aesar;  $\text{AlCl}_3$ , 99.999%, Acros Organics), изопропанол и ледяную уксусную кислоту, соответственно, в качестве прекурсора металла, растворителя и стабилизатора. Скорость вытягивания пленки из золя составляла 10 мм/мин для формирования покрытия  $\text{SiO}_2$  и 80 мм/мин для осаждения пленок  $x\text{-M-TiO}_2$ . Полученные свежеприготовленные покрытия отжигались при 450°C на воздухе в течение не менее 5 часов для удаления органических примесей. Применяемая методика приготовления покрытий позволяет получать тонкие и гладкие пленки на ровных поверхностях, что требуется в настоящем исследовании.

Фазовый состав нанопокровтий определяли методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре высокого разрешения Bruker "D8 DISCOVER" (Германия) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  со скоростью сканирования 5.0°/мин. Элементный состав поверхности определяли по спектрам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi в 5–7 различных местах образца. Морфологию поверхности и толщину пленок определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах Zeiss Crossbeam 1540XB (Carl Zeiss, Oberkochen, Германия). Шероховатость поверхности оценивали с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе NTEGRA Maximus (NT-MDT Spectrum Instruments LTD.). Значения микронапряжений решетки ( $e$ ) определялись по данным рентгенофазового анализа и рефлектометрии с использованием программного пакета TOPAS, учитывая размеры частиц,

образующих пленки, и толщины пленок, определенные из данных сканирующей электронной микроскопии. Спектры пропускания были зарегистрированы в спектральном диапазоне 300–800 нм при комнатных условиях на спектрофотометре Cary 5000. Измерения работы выхода электрона (WF) проводили методом сканирующего зонда Кельвина SKP5050 (KP Technology, Wick, Scotland) с использованием золотого электрода (площадь зонда 2 мм<sup>2</sup>). Частота колебаний зонда составляла 74 Гц, обратный потенциал – 7000 мВ. Значения работы выхода были получены путем усреднения данных по 50 измерениям в шести различных точках каждого образца. Предполагаемая экспериментальная погрешность не превышает  $\pm 0.02$  эВ.

Значения изоэлектрической точки ( $\text{pH}_{\text{iso}}$ ) для нанопокровтий были получены с помощью метода pH-метрии с использованием комбинированного pH-электрода InLab® Surface Pro-ISM с плоской мембраной (Mettler-Toledo Ltd., Новая Зеландия). Для этого исследуемые пленки помещали в чашки Петри с раствором NaCl с различными начальными значениями pH (10 мл), выдерживали при встряхивании в течение 1 часа для достижения кислотно-основного равновесия в системе, а затем измеряли конечное значение pH. Погрешность определения значений pH составляла  $\pm 0.02$ . Набор растворов NaCl с определенным значением pH в диапазоне от 4.5 до 7.5 готовили путем капельного добавления необходимого количества HCl или NaOH к сверхчистой воде (pH 7). Значения  $\text{pH}_{\text{iso}}$  находили из графиков  $\Delta\text{pH}=f(\text{pH})$  с помощью программы Origin 9.5.

Значения контактных углов жидкости с поверхностью образцов измеряли с помощью оптического тензиометра Theta Lite (Biolin Scientific, Финляндия). Используемая для измерений вода имела значение pH 5.7. Воспроизводимость результатов, достигаемая применением одной и той же процедуры подготовки поверхности пленок [30], была не хуже 70%. Экспериментальная погрешность измерений контактного угла определялась по 35 значениям и не превышала  $\pm 1.0^\circ$ . Свободная поверхностная энергия (SFE) рассчитывалась на основании подхода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кьельбле с использованием метода двух жидкостей (воды и диiodометана).

Образцы подвергались УФ-облучению с помощью ртутной лампы высокого давления ДРК-120 (МЭЛЗ, Россия) с использованием светофильтра с пропусканием в диапазоне от 250 нм до 400 нм

и водяного фильтра толщиной 5 см. Интенсивность действующего УФ-света составляла  $0.5 \text{ мВт/см}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химическая характеристика тонких пленок $x\text{-M-TiO}_2$*

В ходе синтеза были получены три набора тонких пленок диоксида титана, допированного ниобием, скандием и алюминием, с различным содержанием допанта ( $x\text{-M-TiO}_2$ ). Фазовый состав пленочных образцов и содержание допанта на их поверхности были определены методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фазовый состав образцов представлен кристаллической модификацией  $\text{TiO}_2$  анатаз (рис. П1 в Приложении). Примесных фаз, содержащих ниобий, скандий или алюминий, не обнаружено. Согласно данным РФЭС (табл. П1 в Приложении), содержание допанта на поверхности зависит от металла, используемого в качестве допанта. Для ниобий-допированных пленок содержание ниобия на поверхности хорошо согласуется с его содержанием в объеме вплоть до концентрации 0.4 ат. %, затем его содержание на поверхности становится меньше такового в объеме на 15–20%. Для скандий-допированных анатазных пленок наблюдается превышение содержания допанта на поверхности в зависимости от его общей концентрации в образце ( $x$ ): при малых  $x$  – более, чем в 2 раза, а при больших  $x$  – на 20%. Для пленок алюминий-допированного диоксида титана, независимо от концентрации вносимой примеси, концентрация ионов  $\text{Al}^{3+}$  на поверхности заметно выше его среднего содержания по объему. Такая ситуация, когда ионы допанта “выходят” из объема на поверхность частиц, образующих пленку, может наблюдаться при несоответствии ионного размера, что вызывает деформацию решетки, или при несоответствии заряда иона, что приводит к зарядовой компенсации и образованию дополнительных дефектов [31, 32].

Такие характеристики пленок, как толщина пленки, размер образующих ее частиц, шероховатость поверхности ( $R_a$ ) и микронапряжение в пленке ( $e$ ), исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рефлектометрии. Изображения СЭМ показывают (рис. П2–П4 в Приложении), что все синтезированные покрытия образованы плотно упакованными наночастицами со средним размером кристаллитов около

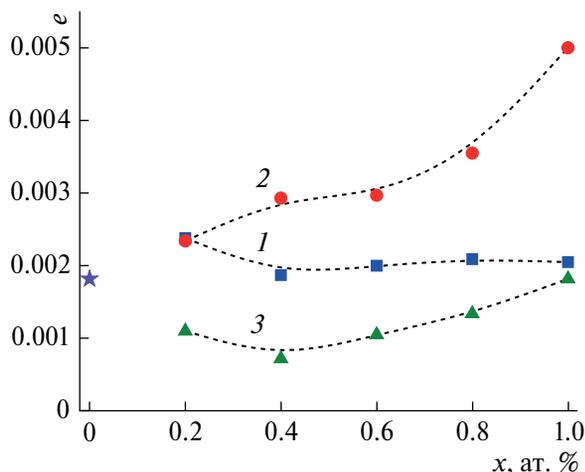
15–20 нм. Толщина пленок составила до 200 нм. По данным АСМ (рис. П5–П7 в Приложении) шероховатость поверхности пленок не превышала 4 нм, что позволяет считать пленки достаточно гладкими и использовать уравнение Юнга для гладких поверхностей при определении смачиваемости поверхности.

Полученные значения микронапряжений ( $e$ ) для пленок диоксида титана, допированного различными металлами, говорят о том, что характер зависимости этого параметра от концентрации допанта зависит от типа металла-допанта (рис. 2). При допировании анатаза ионами ниобия (радиусы иона  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) и иона  $\text{Nb}^{5+}$  (0.640 Å) различаются незначительно [33]) значительных изменений в микродеформации с увеличением концентрации допанта не наблюдается, за исключением образца 0.2-Nb-TiO<sub>2</sub>. Несмотря на то, что радиус иона  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å) меньше радиуса иона  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) на 11.6% [33], допирование анатаза алюминием до 1.0 ат. % не создает микронапряжений в решетке, однако, как отмечено выше, это обусловлено обогащением поверхности ионами алюминия (табл. П1 в Приложении). В ряду образцов  $x\text{-Sc-TiO}_2$  наблюдается искажение решетки анатаза, нарастающее с концентрацией допанта, что связано с большой разницей (>23%) в радиусах катионов хозяина и допанта (радиус иона  $\text{Sc}^{3+}$  (0.745 Å) больше радиуса иона  $\text{Ti}^{4+}$  0.605 Å [33]). Ожидается, что увеличение напряжения решетки диоксида титана будет способствовать увеличению концентрации дефектных электронных состояний в объеме образца.

Спектры пропускания исследуемых нанопокровов и построение соответствующих графиков Тауца позволили определить значения энергии запрещенной зоны ( $E_g$ ). Оценка величины  $E_g$  дает среднее значение  $3.20 \pm 0.02$  эВ для всех покрытий  $x\text{-M-TiO}_2$ , из чего следует, что допирование как трехвалентными ионами алюминия и скандия, так и пятивалентными ионами ниобия в пределах концентрации допанта до 1 ат. % не оказывает влияния на ширину запрещенной зоны диоксида титана фазы анатаз (3.21 эВ).

### *Гидрофильное поведение тонких пленок $x\text{-M-TiO}_2$*

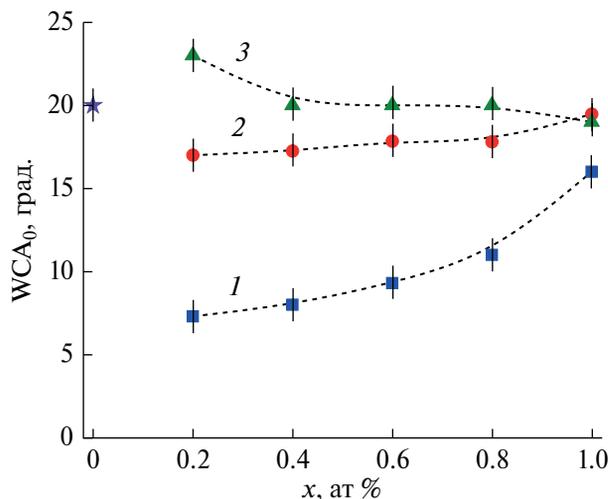
Значения начального контактного угла воды ( $\text{WCA}_0$ ) с поверхностью исследуемых нанопокровов в зависимости от типа и концентрации допанта представлены на рис. 3. Для образцов диоксида титана, допированных пятивалентными катионами ниобия, гидрофильность их



**Рис. 2.** Зависимость микронапряжения ( $e$ ) от концентрации допанта ( $x$ ) для серий покрытий  $x$ -Nb-TiO<sub>2</sub> (1),  $x$ -Sc-TiO<sub>2</sub> (2) и  $x$ -Al-TiO<sub>2</sub> (3). Символ “звездочка” указывает значение для покрытия недопированного диоксида титана.

поверхностей во всем диапазоне концентраций допанта выше (угол смачивания водой меньше), чем для поверхности недопированного образца. С увеличением концентрации ниобия контактный угол увеличивается с 8 до 16 градусов. В то же время допирование трехвалентными катионами скандия и алюминия практически не влияет на начальное гидрофильное состояние поверхности пленок.

В табл. 1 представлены значения полной свободной поверхностной энергии ( $SFE_t$ ) и ее дисперсионной ( $SFE_d$ ) и полярной ( $SFE_p$ ) составляющих для гидратированных поверхностей всех изучаемых нанопокровтий. Для Nb-допированных образцов TiO<sub>2</sub> энергия поверхности выше по сравнению с таковой для недопированного образца, главным образом, за счет полярной составляющей. Вместе



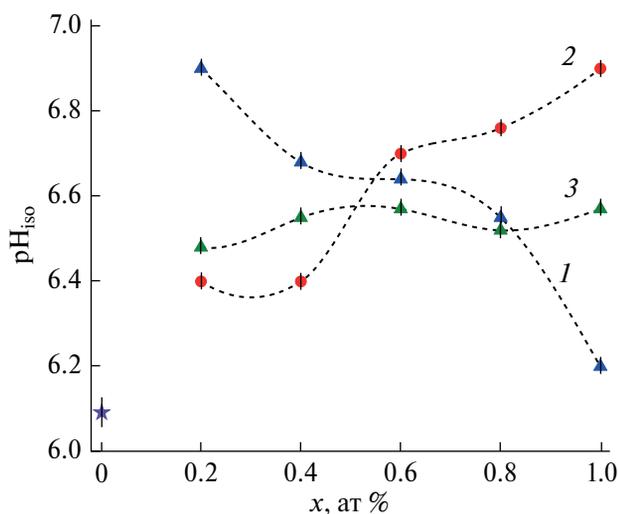
**Рис. 3.** Зависимость начального угла смачиваемости поверхности водой ( $WCA_0$ ) от концентрации допанта ( $x$ ) для серий покрытий  $x$ -Nb-TiO<sub>2</sub> (1),  $x$ -Sc-TiO<sub>2</sub> (2) и  $x$ -Al-TiO<sub>2</sub> (3). Символ “звездочка” указывает значение для покрытия недопированного диоксида титана. Погрешность измерения контактных углов отмечена вертикальными черточками.

с этим наблюдается резкое увеличение значения рН изоэлектрической точки ( $pH_{iso}$ ) для образцов с малым содержанием ниобия (рис. 4, кривая 1) по сравнению с  $pH_{iso}$  для пленки чистого TiO<sub>2</sub>. В ряду  $x$ -Nb-TiO<sub>2</sub> с увеличением концентрации допанта соотношение величин  $SFE_p$  и  $SFE_d$  остается практически неизменным, за исключением образца 1.0-Nb-TiO<sub>2</sub>, для которого величина  $SFE_d$  резко падает, что приводит к уменьшению полной энергии его поверхности. При этом в ряду  $x$ -Nb-TiO<sub>2</sub> происходит плавное уменьшение величины  $pH_{iso}$  со значений 6.9 до 6.2 (рис. 4, кривая 1).

Для Sc- и Al-допированных пленочных образцов TiO<sub>2</sub> общая поверхностная энергия при допировании сильно не изменяется. Однако вклад в нее

**Таблица 1.** Значения свободной поверхностной энергии, полной ( $SFE_t$ ) и ее дисперсионной ( $SFE_d$ ) и полярной ( $SFE_p$ ) составляющих, для гидратированных поверхностей нанопокровтий  $x$ -Nb-TiO<sub>2</sub>,  $x$ -Sc-TiO<sub>2</sub> и  $x$ -Al-TiO<sub>2</sub> в зависимости от содержания допанта ( $x$ )

x, ат. %	x-Nb-TiO <sub>2</sub>			x-Sc-TiO <sub>2</sub>			x-Al-TiO <sub>2</sub>		
	SFE <sub>t</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>d</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>p</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>t</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>d</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>p</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>t</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>d</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>p</sub> , мДж/м <sup>2</sup>
0.0	75.9	47.8	28.1	75.9	47.8	28.1	75.9	47.8	28.1
0.2	79.5	48.2	31.3	76.9	47.4	29.5	74.5	45.7	28.8
0.4	79.3	47.2	32.1	74.9	43.3	31.6	75.6	45.9	29.7
0.6	79.4	48.2	31.2	76.4	45.7	30.7	75.9	46.4	29.5
0.8	78.8	47.1	31.7	76.3	45.8	30.5	75.8	44.3	30.5
1.0	76.6	45.1	31.5	75.3	44.4	30.9	75.8	45.8	30.0



**Рис. 4.** Зависимость pH изоэлектрической точки ( $pH_{iso}$ ) от концентрации допанта ( $x$ ) для пленок диоксида титана, допированных ниобием (1), скандием (2) и алюминием (3). Символ «звездочка» указывает значение  $pH_{iso}$  для покрытия не допированного диоксида титана. Погрешность измерений величины pH отмечена вертикальными черточками.

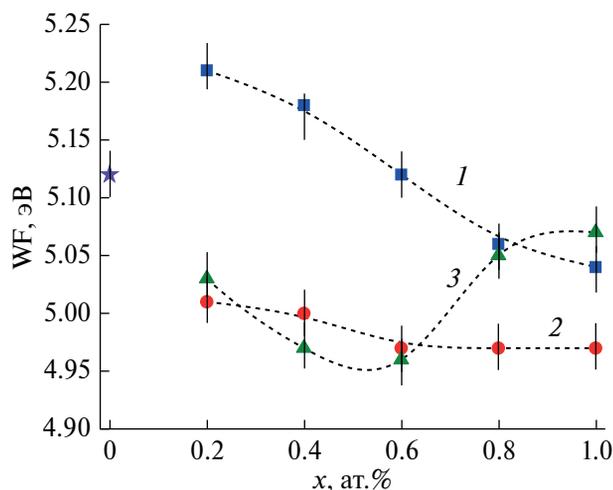
от каждой из составляющей при увеличении содержания допантов перераспределяется: доля полярной составляющей  $SFE_p$  постепенно увеличивается, а доля дисперсионной составляющей  $SFE_d$  уменьшается. Примечательно, что для образцов с трехвалентными ионами допантов значение  $pH_{iso}$  (6.4–6.5) выше значения изоэлектрической точки для не допированного диоксида титана (6.1) и с увеличением содержания допанта или существенно не меняется, как в случае допирования ионами алюминия (рис. 4, кривая 3), или постепенно увеличивается, как в случае допирования ионами скандия (рис. 4, кривая 2).

Обобщая представленные выше данные, можно сделать вывод, что благодаря присутствию на поверхности ионов допанта тип взаимодействий поверхностных центров с адсорбированными молекулами воды и гидроксильными группами изменяется по сравнению с таковым для поверхности чистого диоксида титана, однако поверхностная энергия остается достаточно высокой, что характерно для оксидных поверхностей. Для Al-допированного ряда наблюдается постоянство гидрофильного состояния поверхности нанопокровов (рис. 3, кривая 3) определяется, в первую очередь, особенностью ионов алюминия концентрироваться на поверхности частиц (табл. П1 в Приложении), что, с одной стороны, позволяет избежать

микронапряжений решетки (рис. 2, кривая 3), с другой стороны, сохранять состав гидратно-гидроксильного слоя на поверхности неизменным (рис. 4, кривая 3).

Допирование диоксида титана трехвалентными ионами скандия, способными увеличивать концентрацию кислородных вакансий, демонстрирует, тем не менее, незначительное отличие значений полной поверхностной энергии и углов смачиваемости для поверхностей Sc-допированных нанопокровов  $TiO_2$  от таковых для не допированного образца (рис. 3, кривые 2 и 3). Постоянство гидрофильного состояния Sc-допированных пленок с увеличением содержания допанта до 1.0 ат. % может быть объяснено взаимно компенсирующим действием таких факторов, как нарастание искажения решетки из-за большого отличия радиусов катионов «гостя» и «хозяина» (рис. 2, кривая 2), сопровождающееся незначительным «выходом» ионов  $Sc^{3+}$  на поверхность (табл. П1 в Приложении), и постепенное уменьшение кислотности поверхности (рис. 4, кривая 2) за счет полярной составляющей поверхностной энергии (табл. 1), что может быть связано с образованием новых или увеличением количества уже имеющихся слабых кислотных центров Бренстеда (ОН-группы или адсорбированные молекулы воды непосредственно на поверхностных ионах  $Ti^{4+}$  и  $Sc^{3+}$ ).

Для Nb-допированного ряда наблюдается зависимость смачиваемости поверхности нанопокровов, отличная от таковой для Sc- и Al-допированных рядов. Высокая поверхностная энергия для покрытия 0.2-Nb- $TiO_2$  за счет увеличения полярной составляющей (табл. 1), по сравнению с не допированным  $TiO_2$ , обеспечивает наибольшую гидрофильность поверхности анатаза (рис. 3, кривая 1). Отметим, что при этом заметно уменьшается кислотность поверхности (рис. 4, кривая 1). Дальнейшее увеличение концентрации допанта в образцах приводит к увеличению кислотности поверхности, уменьшению поверхностной энергии за счет дисперсионной составляющей и соответственно к уменьшению смачиваемости поверхности. Известно, что допирование ионами ниобия приводит к заметному увеличению концентрации электронов в диоксиде титана модификации анатаз [34–36], что способствует увеличению концентрации электронных состояний и на его поверхности. Подобное явление, когда обогащение поверхности анатазного диоксида титана электронами приводит к снижению гидрофильности, уже было продемонстрировано ранее для гетероструктурной тонкой пленки



**Рис. 5.** Зависимость величины работы выхода электрона (WF) от концентрации допанта (x) для образцов диоксида титана, допированных ниобием (1), скандием (2) и алюминием (3). Символ “звездочка” указывает значение для недопированного диоксида титана. Погрешность измерений величины WF отмечена вертикальными черточками.

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> на стеклянной подложке [37] и тонкой пленки TiO<sub>2</sub> на подложке p-Si [38, 39]. Поэтому для исследуемых в этой работе Nb-допированных образцов анатаза можно предположить, что электронный фактор начинает оказывать большее влияние на свойства поверхности, включая смачиваемость, для диоксида титана с более высоким содержанием Nb.

Для исследования электронных свойств образцов допированного TiO<sub>2</sub> были проведены измерения работы выхода электрона (WF). В общем случае изменение работы выхода обусловлено изменением положения уровня Ферми [40, 41], что свидетельствует либо о появлении новых электронных состояний, либо о перераспределении существующих электронных состояний в полосе пропускания полупроводника. На рис. 5 представлены изменения значений работы выхода электрона (WF) для недопированного и допированных нанопокровов TiO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации допантов. Как видно, влияние гетеровалентного допирования на значение работы выхода анатазного диоксида титана очевидно: при появлении в решетке ионов допантов значение WF увеличивается в случае допирования ионами Nb<sup>5+</sup> и уменьшается в случае допирования ионами Sc<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup>. Примечательно, что для серии покрытий x-Nb-TiO<sub>2</sub> наблюдается корреляция величины работы выхода с гидрофильностью поверхности (рис. 3 и 5, кривые 1): при появлении ниобия в образце работа выхода увеличивается, а контактный угол воды резко

уменьшается (гидрофильность поверхности резко возрастает); при дальнейшем увеличении содержания допанта при постепенном уменьшении работы выхода угол смачиваемости увеличивается (гидрофильность уменьшается).

Согласно данным теоретического моделирования [42–44], присутствие гетеровалентных ионов металла в решетке анатаза TiO<sub>2</sub> приводит в зависимости от типа допанта к образованию электронных или дырочных состояний, которые могут быть описаны в терминах поляронных состояний. Расчеты методом теории функционала плотности показывают, что дырочные поляроны в анатазе сильно локализованы и образуют глубокие энергетические состояния в запрещенной зоне, их рассматривают как глубокие ловушки. В свою очередь, локализация поляронов с участием электронов довольно слабая, и действие таких поляронных состояний ограничено несколькими постоянными решетки. Энергетическая глубина электронных ловушек оценивается менее чем в 0.1 эВ при энергии стабилизации образования поляронов 0–0.2 эВ [45]. Это означает, что поляроны на основе электронов могут быть описаны как очень мелкие электронные ловушки. В связи с этим такие акцепторные примеси, как Al, Ga, In, Sc, Y, приводят к образованию глубоких дырочных поляронных состояний, а донорные примеси, такие как Nb, Sb, Ta, V, – к образованию частично делокализованных неглубоких электронных поляронных состояний.

Для серий покрытий x-Sc-TiO<sub>2</sub> и x-Al-TiO<sub>2</sub> результатом появления трехвалентных ионов металлов является уменьшение значения работы выхода при их появлении в анатазе. Увеличение концентрации Sc<sup>3+</sup> практически не влияет на значение работы выхода (рис. 5, кривая 2), что подтверждает образование глубоких ловушек дырочного типа. В то же время изменение значения работы выхода с увеличением содержания Al<sup>3+</sup> происходит с некоторым минимумом (рис. 5, кривая 3), наблюдаемым для образца с концентрацией Al 0.6 ат. %, при этом значения WF для всех исследуемых Al-допированных образцов TiO<sub>2</sub> остаются меньше значения WF для недопированного анатаза.

*Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок x-M-TiO<sub>2</sub>*

Исследование влияния гетеровалентного допирования на способность перехода поверхности пленок анатаза в супергидрофильное состояние проводилось при фотовозбуждении фотокатализатора в области его собственного поглощения (E>3.2 эВ),

что соответствует УФ-свету с длиной волны короче 385 нм. На рис. 6 представлены кинетические зависимости УФ-индуцированного изменения контактного угла воды (WCA) с поверхностью всех исследуемых нанопокровов. Полученные тензиометрические данные были аппроксимированы кривыми с помощью экспоненциальной функции, результаты и параметры аппроксимации представлены на рис. П8–П10 в Приложении.

Несмотря на то, что ход кинетических кривых фотоиндуцированного изменения WCA для допированных образцов отличается от такового для чистого диоксида титана, УФ-облучение в течение 2–3 минут приводит к увеличению гидрофильного состояния поверхности тонких пленок TiO<sub>2</sub> независимо от типа допанта. Это подтверждается повышением значений поверхностной свободной энергии для всех нанопокровов после УФ-облучения (табл. 2). Повышение общей энергии SFE<sub>t</sub> для поверхностей тонких пленок чистого и допированного алюминием диоксида титана происходит, главным образом, за счет полярной составляющей SFE<sub>p</sub> на 2–4 мДж/м<sup>2</sup>, в то время как для ниобий-допированного диоксида титана – за счет дисперсионной составляющей SFE<sub>d</sub>, а для пленок x-Sc-TiO<sub>2</sub> – за счет обеих составляющих (сравнение данных табл. 1 и 2).

Таким образом, в пределах исследуемых концентраций допантов пленки диоксида титана модификации анатаз, допированного ионами ниобия, скандия и алюминия, демонстрируют эффект фотоиндуцированной супергидрофильности, характерный для гладкой поверхности чистого TiO<sub>2</sub> [3, 4]. Это означает, что для допированных образцов диоксида титана так же, как и для чистого TiO<sub>2</sub>,

ключевую роль в этом фотопроцессе играют фотодырчки [3, 30, 37, 39].

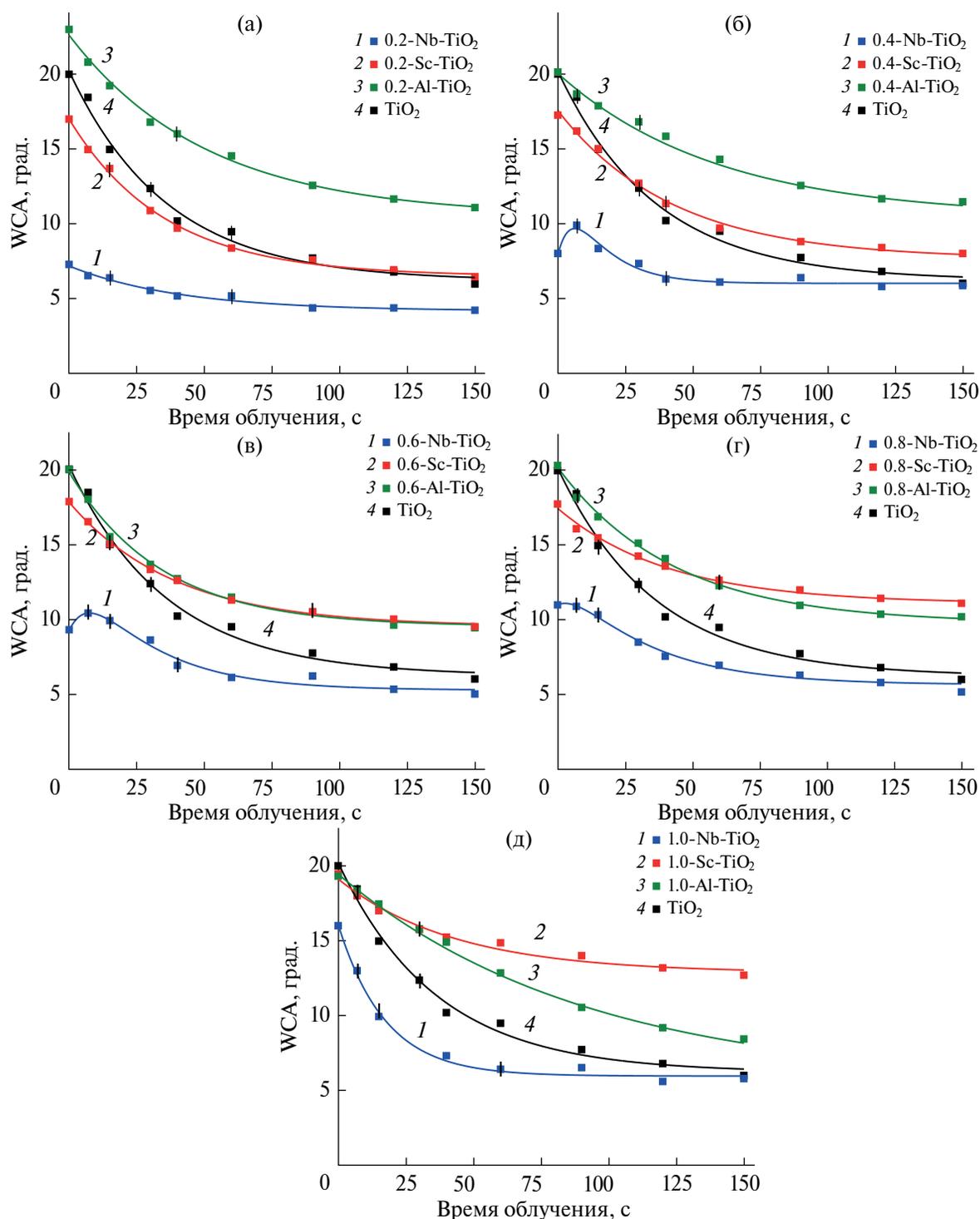
Вместе с этим стоит отметить особенности процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильного поведения, наблюдаемые для отдельных рядов покрытий. Во-первых, это касается минимального угла смачиваемости поверхности водой WCA<sub>irr∞</sub>, который можно достигнуть при длительном облучении УФ-светом заданной мощности. Этот параметр процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности определяется из аппроксимации кинетических данных (см. параметр y<sub>0</sub> на рис. П8–П10 в Приложении). Значение WCA<sub>irr∞</sub> зависит от типа допирующего металла и по-разному зависит от его концентрации в ряду образцов (рис. 7).

В случае электронодонорной примеси для Nb-допированного ряда конечное фотоиндуцированное гидрофильное состояние не зависит от содержания допанта, и значения угла смачивания водой варьируются в пределах 4–6 градусов. В ряду Al-допированных (электроноакцепторная примесь) образцов угол WCA<sub>irr∞</sub> достигает значений 10–11 градусов при содержании алюминия не выше 0.8 ат. %, при повышении концентрации до 1 ат. % угол может достигнуть 5 градусов при больших экспозициях (рис. 6д).

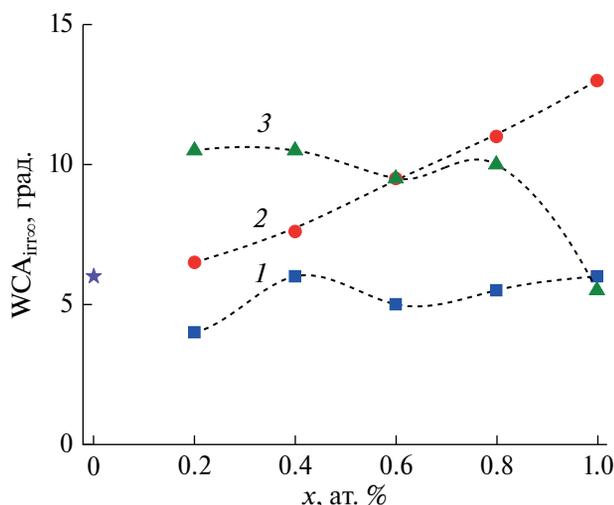
Для образцов диоксида титана, допированного ионами скандия (электроноакцепторная примесь), наблюдается зависимость достигаемого гидрофильного состояния от концентрации допанта: чем выше концентрация примеси, тем выше УФ-индуцированный угол смачивания WCA<sub>irr∞</sub> (рис. 7). Примечательно, что для этого же ряда ранее была

**Таблица 2.** Значения свободной поверхностной энергии, полной (SFE<sub>t</sub>) и ее дисперсионной (SFE<sub>d</sub>) и полярной (SFE<sub>p</sub>) составляющих, для гидратированных поверхностей нанопокровов x-Nb-TiO<sub>2</sub>, x-Sc-TiO<sub>2</sub> и x-Al-TiO<sub>2</sub> при различном содержании допанта (x) после облучения УФ-светом в течение 3 минут

x, ат. %	x-Nb-TiO <sub>2</sub>			x-Sc-TiO <sub>2</sub>			x-Al-TiO <sub>2</sub>		
	SFE <sub>t</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>d</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>p</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>t</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>d</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>p</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>t</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>d</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	SFE <sub>p</sub> , мДж/м <sup>2</sup>
0.0	80.4	48.8	31.6	80.4	48.8	31.6	80.4	48.8	31.6
0.2	80.5	49.3	31.2	79.9	48.1	31.8	78.5	46.9	31.6
0.4	80.6	48.5	32.1	79.0	46.8	32.2	78.3	46.6	31.7
0.6	80.7	48.8	31.9	79.1	46.6	32.5	78.5	46.2	32.3
0.8	80.4	49.2	31.2	78.4	47.0	31.4	78.6	46.7	31.9
1.0	80.5	49.5	31.0	77.6	46.6	31.0	78.9	46.8	32.1



**Рис. 6.** Кинетические зависимости фотоиндуцированного изменения контактного угла воды (WCA) с поверхностью пленок диоксида титана, допированных ниобием (1), скандием (2) и алюминием (3) с различным содержанием допанта: (а) 0.2 ат. %, (б) 0.4 ат. %, (в) 0.6 ат. %, (г) 0.8 ат. %, (д) 1.0 ат. %. Кинетическая зависимость фотоиндуцированного изменения WCA с поверхностью пленки недопированного диоксида титана (4) представлена для сравнения. Линиями показаны кривые аппроксимации (см. рис. П8–П10 в Приложении). Погрешность измерений WCA отмечена вертикальными черточками.



**Рис. 7.** Зависимости значений контактных углов воды с поверхностью, достигаемых при бесконечно долгом облучении УФ светом, ( $WCA_{итг}$ ) для серий покрытий  $x-Nb-TiO_2$  (1),  $x-Sc-TiO_2$  (2) и  $x-Al-TiO_2$  (3) от содержания допанта. Символ “звездочка” указывает значение для недопированного диоксида титана. Плотность действующего УФ-света равна  $0.5 \text{ мВт/см}^2$ . Значения  $WCA_{итг}$  определены из аппроксимации кинетических данных (см. рис. П8–П10 Приложения).

обнаружена схожая тенденция увеличения микронапряжения в решетке анатаза с увеличением скандия в образце (рис. 2). Таким образом, можно предположить, что при допировании скандием на смачиваемость поверхности, в том числе и фотоиндуцированной, именно микродеформация решетки из-за несоответствия размерности “гостевого” иона оказывает значимое влияние, что приводит к появлению на поверхности напряжения сжатия, которое может ухудшать смачиваемость оксидных поверхностей водой [46, 47].

Вторым количественным параметром процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности является начальная скорость процесса ( $r_0$ ), значения которых были определены из аппроксимации кинетических данных (см. рис. П8–П10 в Приложении). Рассчитанные значения скорости представлены в табл. 3. Знак минус или плюс у значения скорости означает, соответственно, уменьшение или увеличение  $WCA$  при УФ-облучении и, следовательно, увеличение или уменьшение гидрофильности поверхности. Из полученных данных видно, что только на поверхности пленки анатаза с 1.0 ат. % ниобия ( $1.0-Nb-TiO_2$ ) процесс фотоиндуцированного супергидрофильного перехода поверхности протекает эффективнее, чем на поверхности чистого анатаза. Для остальных допированных пленочных образцов начальная скорость этого перехода меньше таковой для пленки недопированного  $TiO_2$ .

Вторая особенность исследуемого фотопроцесса, которую следует отметить, это то, что наблюдается корреляция начальной скорости фотопроцесса ( $r_0$ ) и начального гидрофильного состояния поверхности, характеризующегося начальным углом смачивания водой поверхности ( $WCA_0$ ). Для поверхностей с малыми начальными углами смачиваемости (с более высокой гидрофильностью) процесс перехода в более гидрофильное состояние имеет малые начальные скорости или при малых временах экспозиции даже наблюдается уменьшение гидрофильности поверхности, как в случае нанопокрований  $Nb-TiO_2$  с концентрацией допанта от 0.2 ат. % до 0.8 ат. % (рис. 6, а–г и табл. 3). Обнаруженную закономерность можно более наглядно проследить на рис. П11 в Приложении. Вместе с этим эта особенность не мешает достигать поверхности этих пленок супергидрофильного состояния при более длительных временах УФ-облучения (рис. 7).

**Таблица 3.** Значения начальной скорости ( $r_0$ ) процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности для нанопокрований  $x-Nb-TiO_2$ ,  $x-Sc-TiO_2$  и  $x-Al-TiO_2$  при различном содержании допанта ( $x$ )

$x$ , ат. %	$r_0$ , град./с		
	$x-Nb-TiO_2$	$x-Sc-TiO_2$	$x-Al-TiO_2$
0.0		–0.39	
0.2	–0.07	–0.30	–0.24
0.4	0.73	–0.23	–0.14
0.6	0.38	–0.21	–0.30
0.8	0.08	–0.15	–0.23
1.0	–0.58	–0.15	–0.14

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы обнаружено, что модификация диоксида титана с помощью допирования гетеровалентными ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  с концентрацией до 1 ат. % приводит не только к изменению его электронных свойств в зависимости от типа примеси (электронодонорная или электроноакцепторная), но и оказывает существенное влияние на кислотно-основные свойства его поверхности, от которых зависит состав гидратно-гидроксильного слоя, а также способна вызывать значимую микродеформацию решетки анатаза, что может создавать локальные электронные дефекты и вносить свой вклад в изменение поверхностной свободной энергии. Показано, что все перечисленные факторы влияют на смачиваемость поверхности диоксида титана одновременно, но вклад каждого различен и зависит от типа и концентрации допанта. Поэтому такое многопараметрическое влияние допирования на гидрофильные свойства анатаза, в том числе при его фотовозбуждении, трудно спрогнозировать и контролировать, что делает допирование не самым подходящим способом для проведения механистических исследований процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности фотоактивных материалов.

Вместе с тем полученные результаты по смачиваемости поверхности исследуемых пленок допированного диоксида титана имеют важное прикладное значение в области создания самоочищающихся покрытий. Так, показано, что Nb-допированные титан-оксидные покрытия, полученные золь-гель методом, исходно обладают наибольшей гидрофильностью поверхности по сравнению с покрытием недопированного  $\text{TiO}_2$ , однако это состояние принципиально не влияет на достижение фотоиндуцированной гидрофильности при временах УФ-облучения выше 2–3 минут. Среди трехвалентных допантов следует отметить ионы алюминия, которые не оказывают отрицательного эффекта на фотоиндуцированную супергидрофильность поверхности  $\text{TiO}_2$ . В то время как присутствие в анатазе ионов скандия значительно большего размера, чем ионы титана, негативно влияет на смачиваемости его поверхности. Это связано с деформацией решетки, которая особенно заметна для покрытий диоксида титана с концентрацией  $\text{Sc}^{3+}$  выше 0.6 ат. %.

Максимальная гидрофильность поверхности достигается при УФ-облучении Nb-допированных  $\text{TiO}_2$  независимо от его содержания,

Al-допированная серия покрытий демонстрирует малые контактные углы, а фотоиндуцированная гидрофильность поверхностей Sc-допированных пленок диоксида титана уменьшается с увеличением содержания скандия. Таким образом, допирование только ниобием и алюминием диоксида титана (анатаз) оказывает положительное влияние на самоочищающиеся свойства фотокаталитических покрытий на его основе и может быть рекомендовано для практического использования.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-22-00161).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность РЦ “Нанофотоника”, РЦ “Нанотехнологии”, РЦ “Рентгенодифракционные исследования”, РЦ “Центр физических методов исследования поверхности”, РЦ “Центр инновационных технологий композиционных наноматериалов”, РЦ “Методы исследования состава вещества” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за помощь в проведении синтеза и характеристики образцов. Тензиометрические исследования проводились на оборудовании Лаборатории “Фотоактивные нанокompозитные материалы” (ID 121121000186-3) при Санкт-Петербургском государственном университете.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C.* Self-cleaning applications of  $\text{TiO}_2$  by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis // *Applied Catalysis B*. 2015. V. 176–177. P. 396–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>
2. *Samal S.K., Mohanty S., Nayak S.K.* Superhydrophobic polymer coatings. Amsterdam: Elsevier. 2019. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00746-X>
3. *Рудакова А.В., Емелин А.В.* Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких

- пленок // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 3–34.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291221010109>
4. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena // Surface Science Reports. 2008. V. 63. № 12. P. 515–582.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
  5. Serpone N., Emeline A.V. Semiconductor photocatalysis – past, present, and future outlook // Journal of Physical Chemistry Letters. 2012. V. 3. P. 673–677.  
<https://doi.org/10.1021/jz300071j>
  6. Serpone N., Emeline A.V., Kuznetsov V.N., Ryabchuk V.K. Second generation visible-light-active photocatalysts: Preparation, optical properties, and consequences of dopants on the band gap energy of TiO<sub>2</sub> // Environmentally benign photocatalysts. New York: Springer New York. 2010. P. 35–111.  
[https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0_3)
  7. Serpone N. Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. P. 24287–24293.  
<https://doi.org/10.1021/jp065659r>
  8. Wolkenstein Th. The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors, 1st ed. Oxford: Pergamon Press. 1963.
  9. Wolkenstein Th. The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors // Advanced Catalysis. 1973. V. 23. P. 157–208.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60301-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60301-6)
  10. Bloh J.Z., Dillert R., Bahnemann D.W. Designing optimal metal-doped photocatalysts: Correlation between photocatalytic activity, doping ratio, and particle size // Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. P. 25558–25562.  
<https://doi.org/10.1021/jp307313z>
  11. Khlyustova A., Sirotkin N., Kusova T. et al. Doped TiO<sub>2</sub>: the effect of doping elements on photocatalytic activity // Materials Advances. 2020. V. 1. P. 1193–1201.  
<https://doi.org/10.1039/d0ma00171f>
  12. Sultana M., Mondal A., Islam S. et al. Strategic development of metal doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV–Vis irradiation: A review // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2023. V. 7. 100383.  
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100383>
  13. Yu J., Zhou M., Yu H. et al. Enhanced photoinduced super-hydrophilicity of the sol–gel-derived TiO<sub>2</sub> thin films by Fe-doping // Materials Science Communications. 2006. V. 95. P. 193–196.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.021>
  14. Mardare D., Iacomì F., Luca D. Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO<sub>2</sub> thin films // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6474–6478.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.068>
  15. Wei H., Feng J., Ma C. et al. Effect of iron doping on the hydrophobicity of titanium dioxide film: experiment and simulation // Molecular Physics. 2019. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1696477>
  16. Weng K.-W., Huang Y.-P. Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on glass surfaces with self-cleaning characteristics for solar concentrators // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 231. P. 201–204.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.058>
  17. Zhang X., Yang H., Tang A. Optical, electrochemical and hydrophilic properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite films // Journal of Physical Chemistry B. 2008. V. 112. P. 16271–16279.  
<https://doi.org/10.1021/jp806820p>
  18. Eshaghi A., Eshaghi A. Preparation and hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> sol–gel derived nanocomposite films modified with copper loaded TiO<sub>2</sub> nanoparticles // Materials Research Bulletin. 2011. V. 46. P. 2342–2345.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.035>
  19. Liu Z., Wang Y., Peng X. et al. Photoinduced superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin film with hierarchical Cu doping // Science and Technology of Advanced Materials. 2012. V. 13. 025001.  
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/2/025001>
  20. Nakamura M., Aoki T., Hatanaka Y. Hydrophilic characteristics of rf-sputtered amorphous TiO<sub>2</sub> film // Vacuum. 2000. V. 59. P. 506–513.  
[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00309-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00309-2)
  21. Mardare D., Yildiz A., Girtan M. et al. Surface wettability of titania thin films with increasing Nb content // Journal of Applied Physics. 2012. V. 112. 073502.  
<https://doi.org/10.1063/1.4757007>
  21. Adomnitei C., Tascu S., Luca D. et al. Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films as photocatalytic materials. Bull. Mater. Sci., 2015, 38, P. 1259–1262.  
<https://doi.org/10.1007/s12034-015-1008-7>
  22. da Silva A. L., Dondi M., Hotza D. Self-cleaning ceramic tiles coated with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles // Ceramics International. 2017. V. 43. P. 11986–11991.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.049>
  23. Yang X., Min Y., Li S. et al. Conductive Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films with whole visible absorption to degrade pollutants // Catalysis Science and Technology. 2018. V. 8. P. 1357–1365.  
<https://doi.org/10.1039/c7cy02614e>
  24. Murashkina A.A., Murzin P.D., Rudakova A.V. et al. Influence of the dopant concentration on the photocatalytic activity: Al-doped TiO<sub>2</sub> // Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 24695–24703.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06252>
  25. Murashkina A.A., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K. et al. Influence of the dopant concentration on the photoelectrochemical behavior of Al-doped TiO<sub>2</sub> // Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. P. 7975–7981.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12840>
  26. Murzin P.D., Murashkina A.A., Emeline A.V. et al. Effect of Sc<sup>3+</sup>/V<sup>5+</sup> co-doping on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> // Topics in Catalysis. 2021. V. 64. P. 817–823.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01292-1>
  27. Murzin P.D., Rudakova A.V., Emeline A.V. et al. Effect of the heterovalent doping of TiO<sub>2</sub> with Sc<sup>3+</sup> and Nb<sup>5+</sup>

- on the defect distribution and photocatalytic activity // *Catalysts*. 2022. V. 12. 484.  
<https://doi.org/10.3390/catal12050484>
28. *Shaitanov L., Murashkina A., Rudakova A. et al.* UV-induced formation of color centers in dispersed TiO<sub>2</sub> particles: Effect of thermal treatment, metal (Al) doping, and adsorption of molecules // *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 2018. V. 354. P. 33–46.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.038>
29. *Siliavka E.S., Rudakova A.V., Bakiev T.V. et al.* Effect of the heterovalent Sc<sup>3+</sup> and Nb<sup>5+</sup> doping on photoelectrochemical behavior of anatase TiO<sub>2</sub> // *Catalysts*. 2024. V. 14. 76.  
<https://doi.org/10.3390/catal14010076>
30. *Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M. et al.* Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of a TiO<sub>2</sub> surface // *Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117. P. 12086–12092.  
<https://doi.org/10.1021/jp400421v>
31. *Gesenhues U.* Doping of TiO<sub>2</sub> pigments by Al<sup>3+</sup> // *Solid State Ionics*. 1997. V. 101–103. P. 1171–1180.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00443-8)
32. *Taylor M.L., Morris G.E., Smart R.S.C.* Influence of aluminum doping on titania pigment structural and dispersion properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V. 262. P. 81–88.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00212-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00212-1)
33. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. V. 32. P. 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
34. *Furubayashi Y., Hitosugi T., Yamamoto Y. et al.* A transparent metal: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> // *Applied Physics Letters*. 2005. V. 86. 252101.  
<https://doi.org/10.1063/1.1949728>
35. *Singh S., Sharma V., Sachdev K.* Investigation of effect of doping concentration in Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films for TCO applications // *Journal of Materials Science*. 2017. V. 52. P. 11580–11591.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1328-7>
36. *Lü X., Mou X., Wu J. et al.* Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrodes: Efficient electron injection and transfer // *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20. P. 509–515.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200901292>
37. *Maevskaya M.V., Rudakova A.V., Emeline A.V. et al.* Effect of Cu<sub>2</sub>O substrate on photoinduced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanocoatings // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. 1526.  
<https://doi.org/10.3390/nano11061526>
38. *Deshpande R.A., Navne J., Adelmarm M.V. et al.* Understanding the light induced hydrophilicity of metal-oxide thin films // *Nature Communications*. 2024. V. 15. 124.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-44603-2>
39. *Rudakova A.V., Emeline A.V., Romanychev A.I. et al.* Photoinduced hydrophilic behavior of TiO<sub>2</sub> thin film on Si substrate // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 872. 159746.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159746>
40. *Kahn A.* Fermi level, work function and vacuum level // *Materials Horizons*. 2016. V. 3. P. 7–10.  
<https://doi.org/10.1039/c5mh00160a>
41. *Shao G.* Work function and electron affinity of semiconductors: Doping effect and complication due to Fermi level pinning // *Energy and Environmental Materials*. 2021. V. 4. P. 273–276.  
<https://doi.org/10.1002/eem2.12218>
42. *De Angelis F., Di Valentin C., Fantacci S. et al.* Theoretical studies on anatase and less common TiO<sub>2</sub> phases: Bulk, surfaces, and nanomaterials // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. P. 9708–9753.  
<https://doi.org/10.1021/cr500055q>
43. *Stashans A., Bermeo S.* Al-bound hole polarons in TiO<sub>2</sub> // *Chemical Physics*. 2009. V. 363. P. 100–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.08.006>
44. *Deak P., Aradi B., Frauenheim T.* Polaronic effects in TiO<sub>2</sub> calculated by the HSE06 hybrid functional: Dopant passivation by carrier self-trapping // *Physical Review B*. 2011. V. 83. 155207.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155207>
45. *Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A.* Reduced and n-type doped TiO<sub>2</sub>: Nature of Ti<sup>3+</sup> species // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. P. 20543–20552.  
<https://doi.org/10.1021/jp9061797>
46. *Shibata T., Irie H., Hashimoto K.* Enhancement of photoinduced highly hydrophilic conversion on TiO<sub>2</sub> thin films by introducing tensile stress // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107. P. 10696–10698.  
<https://doi.org/10.1021/jp0357830>
47. *Alhomoudi I.A., Newaz G.* Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO<sub>2</sub> thin film // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 4372–4378.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.141>

## PHOTOINDUCED SUPERHYDROPHILICITY OF TITANIUM DIOXIDE: EFFECT OF HETEROVALENT METAL DOPING

A. V. Rudakova, K. M. Bulanin

The self-cleaning effect of titanium dioxide coatings is based on the photocatalytic oxidizing ability and the effect of photoinduced superhydrophilicity. Metal doping is used to enhance photocatalytic activity, while its effect on surface hydrophilicity is practically not studied. In this work, the influence of heterovalent doping of anatase titanium dioxide on its hydrophilic properties was investigated in detail. Thin films  $x$ -M-TiO<sub>2</sub>, where M – Nb<sup>5+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, with dopant concentration in the range of 0.0–1.0 at. %, were obtained on glass substrates from solutions of the corresponding sols by dip-coating method. The phase composition, surface dopant content, lattice microstress, surface acidity and electron work function values were determined and analyzed for three series of doped samples as a function of dopant concentration. The surface hydrophilicity of  $x$ -M-TiO<sub>2</sub> nanocoatings was evaluated using the water contact angle and surface free energy values. It was shown that doping with niobium ions changes the wettability of titanium dioxide, while its hydrophilic state does not change when doped with scandium and aluminum ions. It was found that the appearance of niobium ions in anatase leads to a sharp increase in the hydrophilicity of the surface with a simultaneous change in the acidity and work function, but with increasing Nb content the electronic factor becomes dominant. The obtained kinetic dependences of the photoinduced water contact angle showed an increase in the surface hydrophilicity of all investigated coatings irrespective of the dopant type within the given concentrations, which demonstrates their self-cleaning ability. At the same time, the final UV-induced hydrophilic state depends on the dopant type. Maximum surface hydrophilicity is achieved with UV irradiation of Nb-doped TiO<sub>2</sub> regardless of its content, the Al-doped series of coatings exhibit small contact angles, and the photoinduced surface hydrophilicity of Sc-doped titanium dioxide films decreases with increasing scandium content. Maximum surface hydrophilicity was achieved with UV irradiation of Nb-doped TiO<sub>2</sub> regardless of its content, the Al-doped series of coatings exhibit small water contact angle values, and the photoinduced surface hydrophilicity of Sc-doped titanium dioxide films decreases with increasing scandium content.

*Keywords:* self-cleaning coatings, titanium dioxide, anatase, metal doping, hydrophilicity, photoinduced superhydrophilicity, niobium, scandium, aluminum

УДК 532.64.08:67.017

## УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ЗАДАННЫМИ СМАЧИВАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2024 г. В. В. Сирота<sup>1</sup>, С. Е. Савотченко<sup>1, 2, \*</sup>, В. В. Строкова<sup>1</sup>, Д. С. Подгоронный<sup>1</sup>,  
С. В. Зайцев<sup>1</sup>, А. С. Чуриков<sup>1</sup>, М. Г. Ковалева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова,  
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

<sup>2</sup>Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе,  
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия

<sup>3</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

\*e-mail: savotchenkose@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2024 г.

После доработки 23.07.2024 г.

Принята к публикации 23.07.2024 г.

Проведено исследование водоотталкивающих свойств поверхности металлокерамического покрытия защитного назначения на основе диоксида титана. Показано, что водоотталкивающие свойства поверхности покрытия можно эффективно менять, варьируя технологические параметры напыления. В процессе производства покрытий менялись такие технологические параметры, как расстояние от подложки до ствола детонационной пушки и скорость ее прохода. Выявлена закономерность, связывающая технологические параметры напыления покрытия детонационным способом и краевой угол. Установлено, что зависимости краевого угла от дистанции напыления подчиняются параболическому закону при определенных условиях. Рассчитаны параметры феноменологического уравнения, адекватно описывающего наблюдаемую параболическую зависимость. Определены оптимальные значения технологических параметров детонационного напыления, необходимые для достижения максимальной гидрофобности производимых покрытий.

*Ключевые слова:* диоксид титана, металло-керамические покрытия, детонационное напыление, гидрофобные свойства, краевой угол, угол смачивания, расстояние напыления, скорость прохождения сопла

DOI: 10.31857/S0023291224050117 EDN: AABQFS

### ВВЕДЕНИЕ

Металлокерамические композиционные покрытия на основе диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) относятся к классу фотокаталитических покрытий [1]. Существует множество технологий их создания [2–6], среди которых можно выделить детонационный способ напыления [7–9].

Многие покрытия применяются с целью защиты материалов от различных воздействий, в том числе и от загрязнения, что может достигаться их способностью к самоочищению от различных оседающих на поверхности загрязнителей за счет

фотокаталитических свойств [10]. При разработке таких покрытий водоотталкивающие свойства их поверхности играют решающую роль [11]. Поэтому важными являются исследования, позволяющие установить закономерности и выявить взаимосвязи технологических параметров процесса детонационного напыления диоксид титановых покрытий со смачивающими свойствами их поверхности.

Изменение краевого угла смачивания на поверхности диоксид титанового покрытия позволяет управлять его водоотталкивающими свойствами [12, 13]. Поэтому возникает необходимость экспериментального измерения краевого угла при контакте

жидкости (к примеру, воды) с поверхностью покрытий, полученных при различных режимах напыления. Такие эксперименты позволяют установить взаимосвязь управляемых параметров режимов напыления и водоотталкивающих свойств [14].

Несмотря на то, что технологии нанесения диоксида титановых покрытий, в том числе, детонационного напыления, широко применяются, изучение влияния параметров напыления на свойства получаемых покрытий остаются не изученными досконально [15]. Недавно мы представили результаты разработки композитных фотокаталитических покрытий на основе диоксида титана и изучения их свойств [16–18]. В этих работах нами были исследованы микроструктура, фазовый состав, кинетика фотокатализа. Однако водоотталкивающие свойства таких покрытий не изучались в контексте взаимосвязи с параметрами напыления. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, выявляющих взаимосвязи параметров детонационного напыления покрытий и смачивающих свойств их поверхностей.

Изучение поведения краевых углов на поверхностях покрытий, сформированных при различных условиях, позволяет разработать рекомендации по управлению водоотталкивающими свойствами варьированием технологических параметров в процессе изготовления самоочищающихся металло-керамических покрытий с фотокаталитическими свойствами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для напыления применялся титановый порошок марки ПТН8-ВТ1.0 (ООО “Нормин”, Россия). Ситовым методом из него отбиралась фракция 40–60 мкм. Перед напылением порошок сушили в электрической печи при температуре  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 60 мин для уменьшения агломерации и исключения возможности слипания в процессе детонационного напыления.

Подложками для покрытия служила сталь марки Ст3, из которой изготавливались образцы

квадратной формы размера 40×40 мм. Предварительно поверхности образцов стали (подложки) были обезжирены и подвергнуты пескоструйной обработке. Исследование шероховатости поверхности подложки проводилось с помощью профилометра Taylor-Hobson Surtronic 25 (Тэйлор Хобсон Лтд, Великобритания). Шероховатость поверхности подложки ( $Ra$ ) после пескоструйной обработки составила  $3.50 \pm 0.15$  мкм, оптическое изображение которой приведено на рис. 1 (карта высот) для визуального отображения морфологии поверхности подложки.

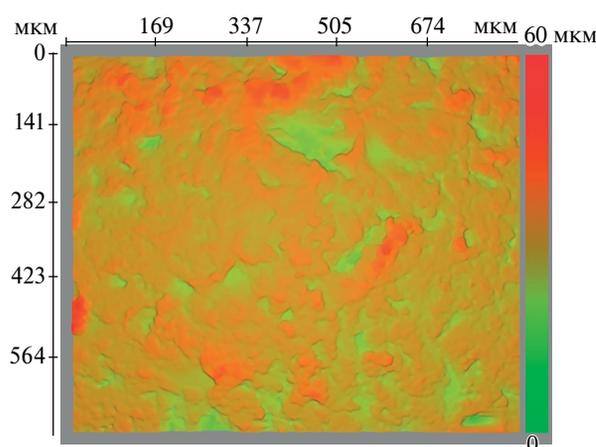


Рис. 1. Оптическое изображение поверхности подложки (карта высот).

Покрытия наносились с использованием роботизированного комплекса детонационного напыления (ООО “ИнтелМашин”, Россия). Схему установки для детонационного напыления можно найти в [8], а фотоизображения в [16]. Расход газа определялся с помощью поплавковых расходомеров. Неизменяемые параметры работы детонационного устройства в процессе нанесения покрытия приведены в табл. 1.

Покрытия формировались при различных режимах, в которых варьируемыми параметрами были: расстояние  $d$  (мм) от сопла детонационной

Таблица 1. Постоянные параметры напыления (\* – цилиндрическая камера сгорания, \*\* – кольцевая камера сгорания)

Расход компонентов горючей смеси, м <sup>3</sup> /ч			Скорость подачи порошка, г/ч	Длина ствола пушки, мм	Диаметр сопла пушки, мм
воздух	кислород	пропан			
1.3*/1.54**	2.44*/3.04**	0.56*/0.67**	800	300	16

пушки до подложки (дистанции напыления) – 40, 50, 60, 70, 80; скорость  $s$  (мм/мин) прохода детонационной пушки – 400, 800, 1200, 1600, 2000. На каждом образце делалось 2 прохода.

Краевой угол, шероховатость и профиль изменялись на поверхностях образцов покрытий, полученных при комбинациях каждого из указанных значений параметров напыления. Профиль и шероховатость поверхности покрытий измерялись в видимом поле прямого оптического металлографического микроскопа MT-24RF (SIAMS, Китай) с использованием программного комплекса SIAMS 800 (SIAMS, Россия). Данный программный комплекс имеет функцию построения рельефа по сечущим фокусным плоскостям. Порядок проведения измерения: выбирается функция построения 3D-поверхности, выбирается шаг (в мкм) и количество шагов перемещения объектива. В нашем случае перемещение производилось на расстояние 300 мкм с шагом 2 мкм. Автоматически определяется сфокусированный фрагмент изображения и устанавливается в качестве слоя с заданной высотой, отсчитываемой по количеству шагов. После окончания измерения (достижения заданной высоты) формируется 3D-поверхность из полученных слоев.

Шероховатость определяется путем построения сетки 15x15 линий (стандартная функция определения шероховатости в SIAMS 800). Рельеф определяется по диагональному направлению от угла до угла (также строится линия, представляющая собой массив из двух столбцов: высота рельефа и расстояние). Измерения рельефа и шероховатости повторялись по 5 раз для каждого образца, и за результат бралось их среднее.

Краевой угол измерялся анализатором формы капель дистиллированной воды KRUSS DSA30E (KRUSS, Германия). Данный прибор оснащен автоматическим, программно-регулируемым дозатором. В качестве жидкости применялась дистиллированная вода. Объем капли 4 мкл, время ожидания стабилизации 30 с. Прибор имеет аппаратно-программное устройство перемещения шприца-дозатора капли. Общее описание процесса: шприц-дозатор устанавливается на базовое расстояние от образца (15 мм) для формирования капли. Формирование капли происходит в автоматизированном режиме со скоростью 2 мкл/с. После формирования капли объемом 4 мкл шприц-дозатор перемещался к образцу со скоростью 100 мм/мин. После касания капли поверхности и доведения

шприца-дозатора на расстояние 1 мм от образца, шприц-дозатор отводится от образца со скоростью 100 мм/мин и приводится на базовое расстояние. Капля ложится на образец, после чего ожидаем стабилизации в течение 30 с. Испытания проводились при температуре 25°C и относительной влажности воздуха около 50%. Измерения повторялись по 10 раз, и за результат бралось их среднее.

Для дополнительных исследований по выявлению соотношения между расстоянием напыления и диаметром пятна напыления изготавливались крупные образцы квадратной формы размера 100×100 мм. Порядок проведения данной серии экспериментов: детонационная установка приводилась в штатный режим напыления, после чего на скорости 2000 мм/мин подводилась в точку напыления пятна, где производилось напыление в течение 5 с, после чего пушка на скорости 2000 мм/мин уводилась на исходное положение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку при детонационном напылении температура высокая, то большая доля титана окисляется в процессе формирования покрытий. Фазовый состав покрытий, изготовленных методом детонационного напыления на той же установке из такого же исходного сырья, можно найти в нашей предыдущей работе [17], где приведены изображения электронной микроскопии, а также результаты рентгенофазового анализа. Можно утверждать, что в среднем совокупная доля диоксида титана в виде рутила и анатаза составляет не менее 50%, оксида титана порядка 22%, титана не более 18%. Аналогичные результаты указаны в работе [16]. Данные результаты согласуются с результатами других авторов [7–10], свидетельствующими, что при такой технологии напыления титанового порошка основными фракциями покрытия являются рутил и анатаз, соотношение между которыми определяет фотокаталитические свойства покрытия.

Отметим, что варьируемыми факторами в технологии детонационного напыления могли бы быть скорость расхода порошка и состав газовой смеси (табл. 1). Однако предыдущие исследования показали [8, 16–18], что такие параметры необходимы для получения прочного покрытия с достаточно высоким содержанием рутила, обеспечивающим его фотокаталитическими свойствами, требуемые для возможной эксплуатации в качестве защитных самоочищающихся покрытий. В связи с этим расход порошка и газовой смеси был подобран так, чтобы

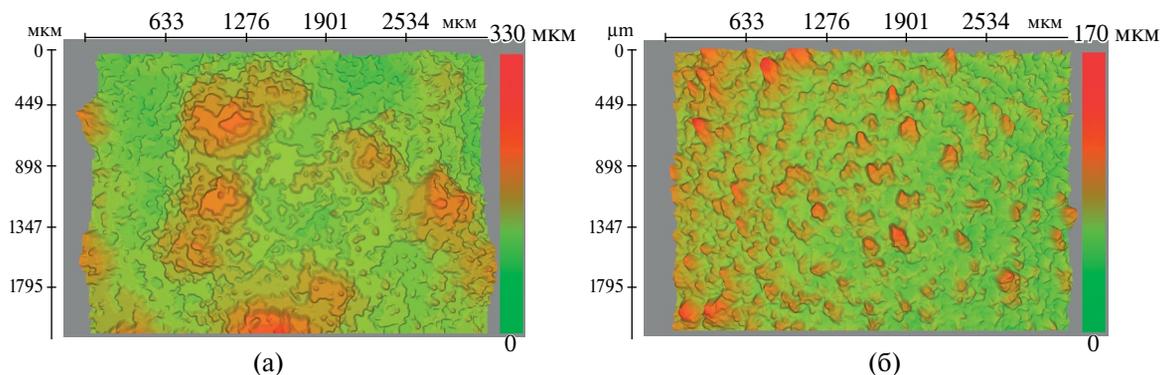


Рис. 2. Оптическое изображение поверхностей покрытий, полученных при  $d = 40$  мм,  $s = 400$  мм/мин (а) и  $s = 2000$  мм/мин (б).

кислорода было достаточное количество для окисления титана и достижения оптимальной доли его оксидов в требуемой фракции. Первоочередное же значение имеет то, что подобранный состав газовой смеси обеспечивает стабильность работы детонационной установки и повторяемость свойств покрытий, получаемых при одинаковых условиях.

Величина прочности сцепления аналогичных покрытий, полученных на аналогичной установке, была исследована ранее и составила в среднем 52–53 МПа [19].

Измерения проводились на покрытиях, полученных при различных режимах, в которых варьируемыми параметрами были: расстояние  $d$  от сопла детонационной пушки до подложки (дистанции напыления) – 40, 50, 60, 70, 80 мм; скорость  $s$  прохода детонационной пушки – 400, 800, 1200, 1600, 2000 мм/мин. Проведенные исследования поверхности полученных покрытий показали, что высота шероховатостей их профиля ( $Rz$ ) изменялась в интервале 70–250 мкм, а средняя высота профиля поверхности всех покрытий составляла 139.13 мкм. Шероховатость (среднее арифметическое отклонение профиля)  $Ra$  изменялась в интервале 12.1–33.6 мкм, а ее среднее значение для всех покрытий составила 19.91 мкм.

На рис. 2а и б приведены оптические изображения (карты высот), визуально отображающие морфологию поверхности покрытий, полученных при двух выбранных режимах напыления. Четко видно, что покрытия, полученные при различных параметрах напыления, имеют различную морфологию. На карте высот образца, полученного при самой низкой скорости прохода (рис. 2а), видно наличие неровностей поверхности с диаметром 200–700 мкм и высотой 150–330 мкм (относительно минимальной

высоты поверхности покрытия) в конкретных точках, что связано с концентрацией кинетической энергии в данных точках. В свою очередь, на карте высот образца, полученного при самой высокой скорости прохода (рис. 2б) и одинаковом с предыдущим образцом расстоянии напыления, видно равномерное распределение неровностей поверхности по площади образца, что связано с отсутствием концентрации энергии в точке при большом расстоянии напыления. Как следствие, кинетическая энергия квазиравномерно распределяется между частицами порошка в процессе напыления, что привело к более сглаженному рельефу поверхности покрытия, полученного при более высокой скорости.

Проведенные наблюдения позволили выявить взаимосвязь между технологическими параметрами напыления и шероховатостью поверхности изготавливаемых образцов. В частности, шероховатость всех образцов монотонно снижается с увеличением скорости прохода пушки (рис. 3). В среднем, шероховатость  $Ra$  снизилась с 30.46 мкм при скорости прохода 400 мм/мин до 13.60 мкм при скорости прохода 2000 мм/мин.

Анализ данных позволил установить, что наблюдаемая в экспериментах зависимость шероховатости  $Ra$  от скорости прохода пушки  $s$  подчиняется степенному закону:

$$Ra(s) = \frac{b}{s^p}, \quad (1)$$

где  $b$  и  $p$  – эмпирические коэффициенты, значения которых, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Коэффициенты детерминации  $R^2$  для степенного уравнения (1) близки к единице, что свидетельствует об достаточно хорошей согласованности

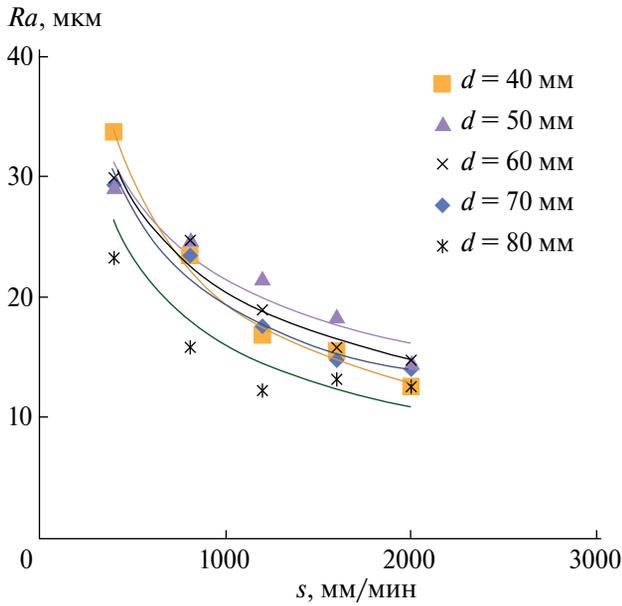


Рис. 3. Зависимость шероховатости  $Ra$  (мкм) от скорости прохода детонационной пушки  $s$  (мм/мин).

результатов наблюдений и рассчитанной теоретической зависимости.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1), описывающего зависимость шероховатости  $Ra$  от скорости прохода детонационной пушки  $s$  при различных дистанциях напыления  $d$

$d$ (мм)	$b$	$p$	$R^2$
40	1290	0.60	0.989
50	351	0.40	0.903
60	509	0.46	0.971
70	601	0.49	0.971
80	703	0.54	0.843

Результаты измерений краевого угла  $\theta$  показали, что его усредненное по всем покрытиям значение составляет  $100.58^\circ$ , наибольшее наблюдаемое значение –  $122.11^\circ$  при дистанции напыления 50 мм и скорости прохода пушки 800 мм/мин, наименьшее наблюдаемое значение –  $72.66^\circ$  при дистанции напыления 80 мм и скорости прохода пушки 800 мм/мин.

Результаты измерений краевого угла в зависимости от дистанции напыления  $d$  при двух режимах скорости прохода детонационной пушки  $s$  представлены на рис. 4. Краевой угол с увеличением дистанции напыления увеличивается от  $98.38^\circ/120.07^\circ$  до максимального значения

$114.76^\circ/122.11^\circ$ , а затем снижается до  $91.55^\circ/72.55^\circ$  при скорости прохода 400 мм/мин / 800 мм/мин соответственно.

Можно отметить, что  $\cos\theta < 0$  для подавляющего большинства образцов, а его абсолютная величина сначала возрастает с ростом скорости прохода детонационной пушки, а затем снижается. При больших скоростях и дистанциях напыления в некоторых режимах (в частности,  $d = 70, 80$  мм, и  $s = 1600, 2000$  мм/мин) наблюдаются значения  $\cos\theta > 0$ .

Установлено, что экспериментальные зависимости краевого угла  $\theta$  от дистанции напыления  $d$  при определенных скоростях прохода детонационной пушки хорошо аппроксимируются параболическим уравнением:

$$\theta(d) = a_2 d^2 + a_1 d + \theta_0, \quad (2)$$

где  $\theta_0$  – условный краевой угол смачивания, соответствующий нулевому расстоянию напыления,  $\theta_0 = \theta(d = 0)$ ;  $a_{1, 2}$  – эмпирические коэффициенты.

Параметры уравнения (2) получены методом наименьших квадратов так, чтобы оно лучше всего соответствовало экспериментальным данным, приведены в табл. 3. Коэффициенты детерминации  $R^2$  для уравнения (2) близки к единице, что

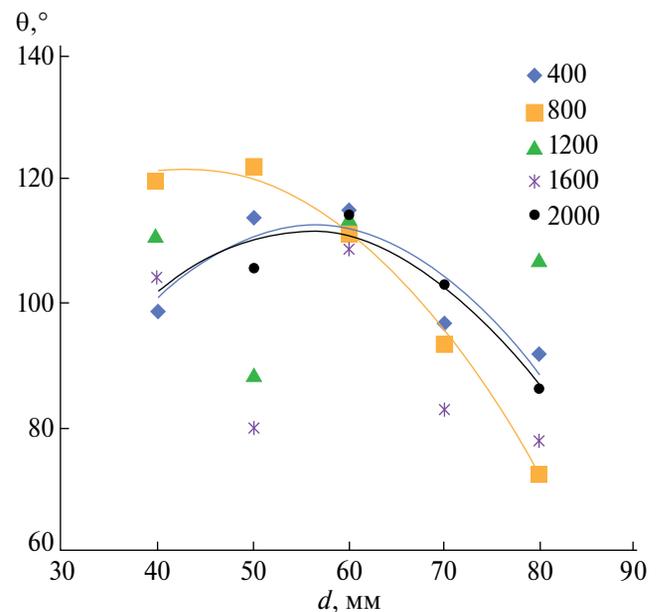


Рис. 4. Зависимость краевого угла  $\theta$  ( $^\circ$ ) от дистанции напыления  $d$  (мм).

свидетельствует об достаточно хорошей согласованности результатов наблюдений и рассчитанной теоретической зависимости.

Следует подчеркнуть, что аппроксимация экспериментальных данных параболическим уравнением (2) оказалась возможной только для указанных в табл. 3 значений скорости прохода детонационной пушки (400, 800, 2000 мм/мин). Кроме того, данное уравнение справедливо только для процесса, реализуемого используемой нами установкой детонационного напыления, причем в диапазоне ее технических возможностей при выборе дистанции напыления от 40 до 80 мм (очевидно, что допустимо небольшое отклонение  $\pm 5$  мм).

Для остальных значений  $s$  (1200 и 1800 мм/мин) распределение экспериментальных точек не позволяет использовать параболическую функцию вида (2) в силу малости рассчитанных для них значений коэффициента детерминации ( $R^2 < 0.3$ ). На рис. 4 видно, что разброс значений для данных скоростей  $s$  является существенным при разных дистанциях напыления.

Однако полученные данные свидетельствуют о том, что существуют режимы напыления покрытий, при которых получаются близкие значения краевого угла. По-видимому, его можно считать оптимальным с точки зрения обеспечения требуемой гидрофобности производимых покрытий. Для оценки параметров такого процесса, необходимых для оптимизации технологии напыления, может быть использовано параболическое уравнение (2). В частности, из уравнения (2) можно определить максимальное значение краевого угла  $\theta_m$  и оптимальную дистанцию напыления  $d_m$ , при которой он достигается. Для этого параболическую зависимость (2) следует переписать в виде:

$$\theta(d) = a_2(d - d_m)^2 + \theta_m, \quad (3)$$

где характеристики оптимального процесса напыления выражаются через эмпирические параметры:

$$\theta_m = \theta_0 - a_1^2 / 4a_2, \quad d_m = -a_1 / 2a_2. \quad (4)$$

Значения параметров уравнения (3) оптимального процесса напыления при выбранной скорости прохода детонационной пушки, рассчитанные по формулам (4), приведены в табл. 3.

Параболическое уравнение (3) также можно использовать для оценки краевого угла, полезно для разработки рекомендации по управлению водоотталкивающими свойствами путем подбора дистанции напыления при производстве покрытий детонационным способом.

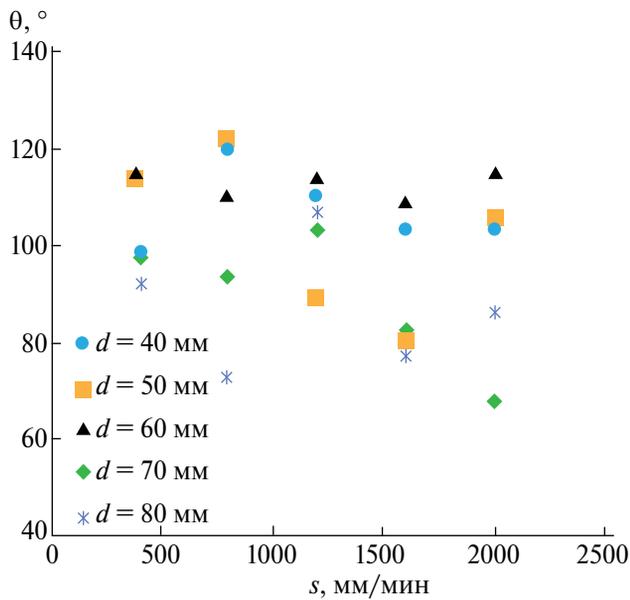
Экспериментально установлено, что при разных дистанциях напыления значения краевого угла зависят по-разному от скорости прохода детонационной пушки, не описываемые единой зависимостью. На рис. 5 представлены результаты измерений краевого угла на покрытиях, полученных при различных скоростях прохода детонационной пушки. Результаты показали, что наиболее равномерный (постоянный, то есть не зависящий от скорости  $s$ ) характер распределения значений краевого угла достигается при выборе дистанции напыления 60 мм (прямая, параллельная оси абсцисс на рис. 5). Среднее значение краевого угла для такой дистанции напыления составляет  $112.49^\circ$ . Видно, что данные технологические параметры достаточно близки к теоретически рассчитанным оптимальным значениям параметров напыления, приведенным в табл. 3.

Результаты наших экспериментов свидетельствуют о том, что поверхности большинства покрытий являются гидрофобными по отношению к воде. Гидрофобность может быть повышена при производстве покрытий путем выбора оптимального режима напыления, при котором крайевой угол достигает максимального значения.

Анализ результатов измерений краевого угла и шероховатости поверхностей, напыленных при различных режимах, позволил эмпирически

**Таблица 3.** Коэффициенты уравнений (2) и (3), описывающих зависимость краевого угла смачивания от дистанции напыления  $d$

$s$ (мм/мин)	$a_2$ ( $^\circ / \text{мм}^2$ )	$a_1$ ( $^\circ / \text{мм}$ )	$\theta_0$ ( $^\circ$ )	$R^2$	$\theta_m$ ( $^\circ$ )	$d_m$ (мм)
400	-0.042	4.824	-23.500	0.806	122.721	44.351
800	-0.037	3.282	49.940	0.994	115.018	57.381
2000	-0.041	4.588	-15.540	0.906	112.812	55.951



**Рис. 5.** Распределение значений краевого угла  $\theta$  ( $^{\circ}$ ) при различных скоростях прохода детонационной пушки  $s$  (мм/мин).

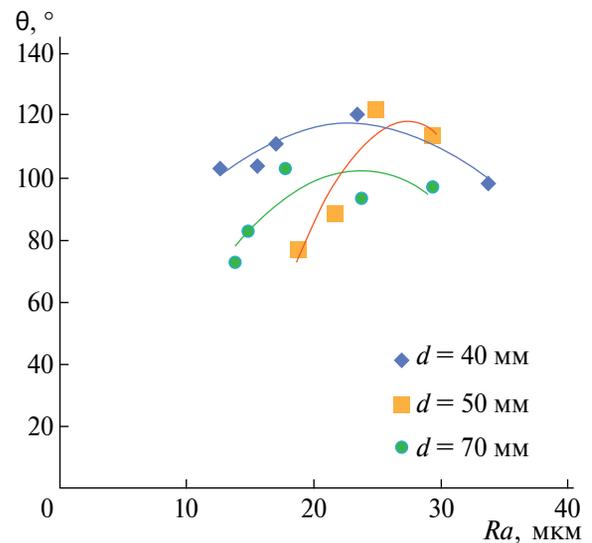
выявить наличие взаимосвязи между ними (рис. 6). Краевой угол возрастает при увеличении шероховатости до ее среднего по скоростям прохода значения (которое для определенных расстояний напыления 40, 50, 70 мм составляет около 22 мкм), а затем снижается при увеличении шероховатости. В частности, сопоставление значений шероховатости и краевого угла при изменении скорости прохода детонационной пушки и определенных фиксированных дистанций напыления (а именно: 40, 50, 70) показывает наличие параболической зависимости в виде:

$$\theta(Ra) = \alpha_2 Ra^2 + \alpha_1 Ra + \alpha_0, \quad (5)$$

где  $\alpha_0$  – условный краевой угол, соответствующий нулевой шероховатости,  $\alpha_{1,2}$  – эмпирические коэффициенты.

Уравнение (5) позволяет сопоставить шероховатость поверхности покрытия с краевым углом при различных режимах напыления. Параметры уравнения (5) получены методом наименьших квадратов так, чтобы оно лучше всего соответствовало экспериментальным данным, приведены в табл. 4.

Значения коэффициента детерминации  $R^2$  для уравнения (5) варьируются в интервале от 0.66 до 0.86, что свидетельствует об удовлетворительном уровне согласованности результатов наблюдений и рассчитанной теоретической зависимости, так как



**Рис. 6.** Взаимосвязь краевого угла  $\theta$  ( $^{\circ}$ ) и шероховатости  $Ra$  (мкм).

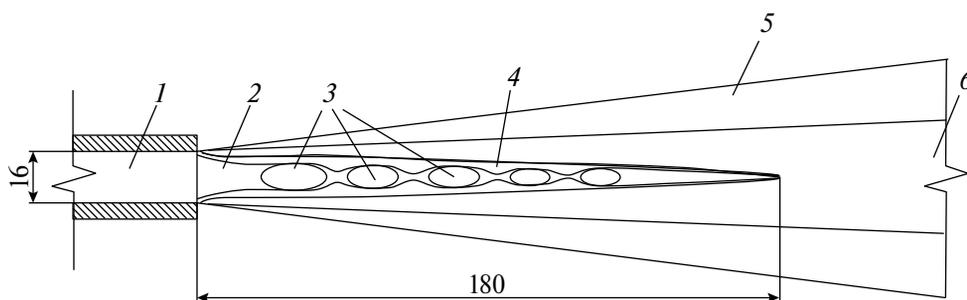
**Таблица 4.** Коэффициенты уравнения (5), описывающего зависимость краевого угла от дистанции напыления  $d$

$d$ (мм)	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_0$ ( $^{\circ}$ )	$R^2$
40	-0.159	7.347	33.08	0.862
50	-0.568	31.210	-311.10	0.861
70	-0.246	11.690	-36.73	0.662

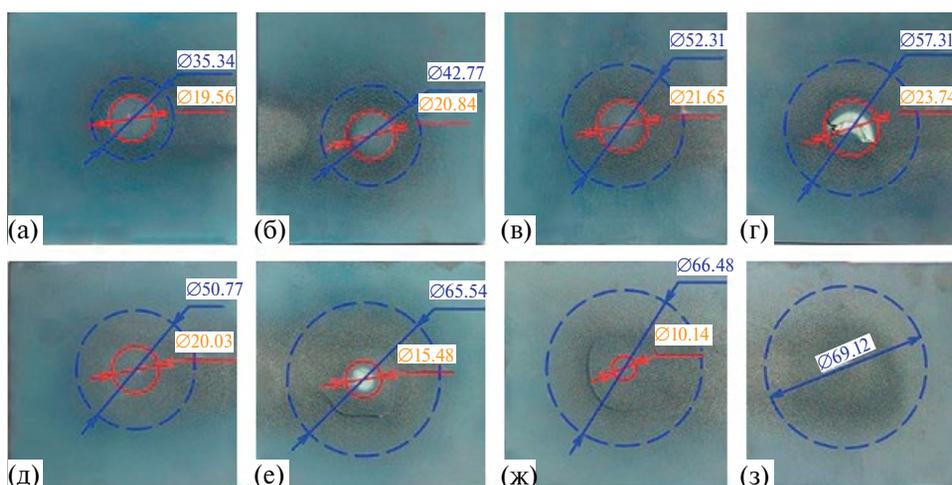
по шкале Чеддока при значениях  $R^2$  в интервале от 0.7 до 0.9 качественная характеристика силы взаимосвязи считается высокой [20].

При малых дистанциях напыления (40 и 50 мм)  $R^2 > 0.8$ . Поэтому для таких режимов напыления можно говорить о том, что на долю вариации шероховатости приходится большая часть по сравнению с остальными неучтенными в формуле (5) факторами, влияющими на изменение краевого угла. Построенная при таких условиях взаимосвязь шероховатости и краевого угла может иметь практическое значение.

Следует подчеркнуть, что использование уравнения (5) возможно только для указанных в табл. 4 значений дистанции напыления (40, 50, 70 ± 5 мм). Кроме того, данное уравнение справедливо только для технологического процесса производства покрытий, реализуемого на используемой нами установкой детонационного напыления, причем



**Рис. 7.** Схематическое изображение распределения газовых потоков в процессе детонационного напыления: 1 – сопло детонационной пушки; 2 – зона выхода из сопла; 3 – зоны повышенных температур; 4 – ядро детонационной струи; 5 – зона турбулентности; 6 – зона смешивания с атмосферными газами.



**Рис. 8.** Образцы пятен покрытия, полученных детонационным напылением порошка титана на разных расстояниях от сопла (мм): 20 (а), 40 (б), 60 (в), 80 (г), 100 (д), 130 (е), 160 (ж), 200 (з).

в диапазоне ее технических возможностей при выборе скорости прохода детонационной пушки от 400 до 2000 мм/мин (очевидно, что допустимо небольшое отклонение  $\pm 50$  мм/мин), для которых получаются значения шероховатости изготавливаемых покрытий  $Ra$  в интервале от 12 до 33 мкм. Для остальных значений  $d$  (60 и 80 мм) распределение экспериментальных точек не позволяет использовать параболическое уравнение (5) в силу малости рассчитанных для них значений коэффициента детерминации (поэтому на рис. 4 они не приводятся).

Отметим также, что в нашем случае теплофизические особенности процесса детонационного напыления являются косвенным фактором при оценке краевого угла. В первую очередь данный фактор влияет на фазовый состав покрытия, а фазовый состав влияет на остальные свойства покрытия [21].

Многие исследования как российских авторов [22, 23], так и зарубежных авторов [24, 25, 26] указывают на следующие значимые термофизические факторы процесса детонационного напыления. Скорость прохода пушки вдоль подложки влияет на нагрев подложки и толщину покрытия за счет количества выстрелов на единицу площади. Расстояние напыления также влияет на температуру подложки за счет особенностей распространения газового детонационного потока. Заполнение пушки горючей смесью влияет на давление и температуру газового потока и, как следствие, на процесс химических преобразований в процессе полета напыляемых частиц, а также на температуру подложки.

В наших экспериментах по изготовлению покрытий подобранный состав газовой смеси, остающийся неизменным, позволял поддерживать постоянную температуру в процессе напыления.

Поэтому температурные факторы в данной работе не рассматриваются.

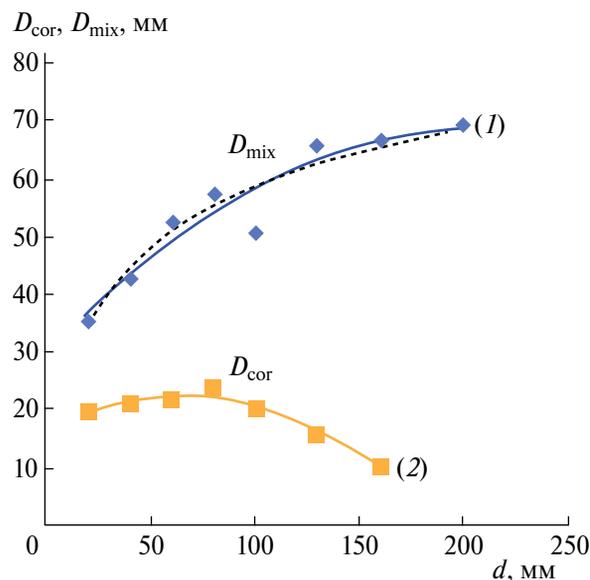
Были также проведены серии дополнительных экспериментов с целью выявления зависимости размера пятна напыляемого покрытия от расстояния напыления. Для этих экспериментов использовались более крупные подложки из стали той же марки Ст3 размера 100×100 мм. Напыление проводилось на различных дистанциях при фиксированной скорости прохода сопла 2000 мм/мин. Схематичное изображение распределения газовых потоков в процессе детонационного напыления представлено на рис. 7. Результаты данной серии экспериментов представлены в табл. 5 с визуализацией на рис. 8 и 9.

**Таблица 5.** Результаты эксперимента по оценке размеров пятна напыления от дистанции напыления

Дистанция напыления $d$ , мм	Диаметр пятна ядра потока $D_{\text{cor}}$ , мм	Диаметр пятна зоны смешивания $D_{\text{mix}}$ , мм
20	19.56	35.34
40	20.84	42.77
60	21.65	52.31
80	23.74	57.30
100	20.03	50.77
130	15.48	65.54
160	10.14	66.48
200	-	69.12

На крупных подложках наблюдались явно выраженные пятна примерно круглой формы. Для оценки размеров пятен использовались диаметры двух зон (3 и 6 на рис. 7). Красными кругами на рис. 7 указаны пятна диаметра  $D_{\text{cor}}$ , образованные ядром детонационной струи (зона 3). Синие круги указывают на пятна диаметра  $D_{\text{mix}}$  с частичным окислением, которые образованы зоной смешивания детонационной струи с атмосферными газами (зона 6). Остальная часть образца также имеет тонкое покрытие, она образована давлением турбулентного потока. Возможность такого напыления обуславливается достаточно высокой пластичностью порошка титана.

Диаметр ядра пятна контакта изменялся от 10.14 мм до 23.74 мм, его среднее при всех расстояниях значение составляет 18.78 мм. Диаметр пятна зоны смешивания изменялся от 35.34 мм до 69.12 мм, его среднее при всех расстояниях значение составляет 54.95 мм.



**Рис. 9.** Зависимость диаметра пятна зоны смешивания (1) и диаметра пятна ядра потока (2) от расстояния напыления (маркеры — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация параболическим уравнением, пунктирная линия — аппроксимация логарифмическим уравнением).

На образцах, полученных при расстояниях 80 мм (рис. 8г) и 130 мм (рис. 8е), наблюдается образование белых пятен, что, скорее всего, свидетельствует об окончательном переходе окислившегося титана в фазу рутила. Данный эффект обусловлен тем, что при таких дистанциях напыления подложка попадает в зону повышенных температур (рис. 7, зона 3) и окисление порошка титана происходит более интенсивно.

Результаты дополнительной серии экспериментов показали, что характерные диаметры пятен ядра потока  $D_{\text{cor}}$  и зоны смешивания  $D_{\text{mix}}$  по-разному зависят от дистанции напыления  $d$ . В частности, диаметр зоны пятна смешивания (1 на рис. 9) монотонно увеличивается с замедлением при напылении на более длинных дистанциях, в то время как диаметр пятен ядра потока (2 на рис. 9) сначала немного возрастает от 19.56 мм до максимального значения 23.74 мм при выборе дистанции напыления 80 мм. Затем он начинает относительно быстро снижаться до своего минимального значения при дальнейшем увеличении дистанции напыления.

Отметим, что зависимости характерных размеров пятна от дистанции напыления хорошо аппроксимируются параболическим уравнением. В частности, зависимость диаметра

зоны смешивания описывается параболическим уравнением

$$D_{\text{mix}}(d) = 29.57 + 0.3748 \cdot d - 0.00089 \cdot d^2$$

с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.915$ , а зависимость диаметра ядра потока описывается параболическим уравнением

$$D_{\text{cor}}(d) = 16.3 + 0.1817 \cdot d - 0.00139 \cdot d^2$$

с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.958$  (сплошные линии на рис. 9). Коэффициенты детерминации близки к единице, что позволяет считать выбранные уравнения адекватно описывающими экспериментальные данные в изучаемом диапазоне значений параметров напыления покрытий.

Интересно отметить, что зависимость диаметра зоны смешивания также может быть описана логарифмическим уравнением  $D_{\text{mix}}(d) = 15.05 \cdot \ln(d / 2.065)$  с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.918$  (пунктирная линия на рис. 9). Видно, что коэффициент детерминации логарифмической зависимости немного больше, чем параболической. Однако их разница весьма мала (0.003), и нет оснований предпочесть одну форму кривой другой в данном диапазоне значений параметров напыления. Логарифмическая зависимость должна соответствовать случаю замедляющегося монотонного роста по сравнению с параболической при условии возрастания до ее вершины. Следовательно, выбор между данными формами зависимости диаметра зоны смешивания от дистанции напыления может быть связан со скоростью роста величины  $D_{\text{mix}}$  при дальнейшем увеличении  $d$ , естественно, при условии технической возможности реализации таких режимов напыления покрытий на данной установке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе описаны смачивающие свойства металлокерамических покрытий на основе диоксида титана в зависимости от условий их изготовления при использовании детонационной технологии напыления. Установлено, что краевой угол и, соответственно, водоотталкивающие свойства поверхности покрытия можно эффективно изменить, варьируя технологические параметры напыления. Наибольшее влияние на водоотталкивающие свойства поверхности диоксид титановых покрытий оказывает дистанция напыления, а варьирование скорости прохода детонационной

пушки приводит к равномерному распределению значений краевого угла.

Измерения шероховатости поверхности покрытий, получаемых при различных условиях, позволили установить ярко выраженную ее зависимость от скорости прохода пушки в соответствии со степенным законом. Предложенное степенное уравнение может быть полезно для прогнозирования шероховатости поверхности изготавливаемых покрытий

На основе проведенных экспериментов сделан вывод о том, что зависимость краевого угла от дистанции напыления подчиняется параболическому закону при определенных режимах работы детонационной установки. Для описания экспериментальных данных было предложено феноменологическое уравнение, адекватно описывающее наблюдаемую в ряде экспериментов параболическую закономерность. Предложенное уравнение может быть полезно для интерполяции (а не экстраполяции) краевого угла в указанных для них диапазонах применимости. С их помощью представляется возможным определить оптимальный режим напыления покрытий, обеспечивающий наилучшую гидрофобность их поверхностей.

Эксперименты позволили установить, что можно определить оптимальные значения технологических параметров детонационного напыления, обеспечивающие максимальную гидрофобность производимых покрытий.

Результаты, представленные в статье, расширяют исследования смачивающих свойств поверхностей металлокерамических покрытий и могут быть полезны при создании новых перспективных фотокаталитических покрытий защитного назначения с прогнозируемыми водоотталкивающими характеристиками.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена в рамках реализации государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова и Объединенного исследовательского центра «Технологии и материалы» Белгородского национального исследовательского университета.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atacan K., Güy N., Özacar M.* Recent advances in photocatalytic coatings for antimicrobial surfaces // In: *Current Opinion in Chemical Engineering*. V. 36. Elsevier Ltd. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100777>
2. *Obregón S., Rodríguez-González V.* Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and coatings prepared by sol-gel processing: a brief review // *Journal of Sol-gel Science and Technology*. 2022. V. 102. P. 125–141. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05628-5>
3. *Zhang W., Gu J., Zhang C., Xie Y., Zheng X.* Preparation of titania coating by induction suspension plasma spraying for biomedical application // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 358, 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.047>
4. *Yang K., Zhong S., Yue H., Tang S., Ma K., Liu C., Qiao K., Liang B.* Application of pulsed chemical vapor deposition on the SiO<sub>2</sub>-coated TiO<sub>2</sub> production within a rotary reactor at room temperature // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2022. V. 45. P. 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.05.012>
5. *Seremak W., Baszczuk A., Jasiorski M., Gibas A., Winnicki M.* Photocatalytic activity enhancement of low-pressure cold-sprayed TiO<sub>2</sub> coatings induced by long-term water vapor exposure // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2021. V. 30. P. 1827–1836. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01244-5>
6. *Islam M.T., Dominguez A., Turley R.S., Kim H., Sultana K.A., Shuvo M.A.I., Alvarado-Tenorio B., Montes M.O., Lin Y., Gardea-Torresdey J., Noveron J.C.* Development of photocatalytic paint based on TiO<sub>2</sub> and photopolymer resin for the degradation of organic pollutants in water // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 704. P. 135406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135406>
7. *Kovaleva M.G., Prozorova M.S., Arsenko M.Yu., Vagina O.N., Sirota V.V.* Properties of alumina-titania coating formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator // *Key Engineering Materials*. 2017. V. 753. P. 117–122. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.753.117>
8. *Kovaleva M., Tyurin Y., Vasilik N., Kolisnichenko O., Prozorova M., Arsenko M., Sirota V., Pavlenko I.* Structure and microhardness of titanium-based coatings formed by multichamber detonation sprayer // *Physics Research International*. 2015. V. 2015. P. 532–825. <https://doi.org/10.1155/2015/532825>
9. *Shtertser A.A., Batraev I.S., Ulianitsky V.Yu., Kuchumova I.D., Bulina N., Ukhina, A., Bokhonov, B.B., Dudina D., Trinh P., Phuong D.D.* Detonation spraying of Ti-Cu mixtures in different atmospheres: carbon, nitrogen and oxygen uptake by the powders // *Surfaces and Interfaces*. 2020. V. 21. P. 100676. <https://doi.org/10.1016/j.surfint.2020.100676>
10. *Liu Y., Huang J., Feng X., Li H.* Thermal-sprayed photocatalytic coatings for biocidal applications: a review // *Journal of Thermal Spray Technology* 2021. V. 30. P. 1–24. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01118-2>
11. *Klochko N., Klepikova K., Kopach V., Khrypunov G., Myagchenko Yu., Melnychuk E., Lyubov V., Kopach A.* On controlling the hydrophobicity of nanostructured zinc-oxide layers grown by pulsed electrodeposition // *Semiconductors*. 2016. V. 50. P. 352–363. <https://doi.org/10.1134/S106378261603012X>
12. *Zhou H., Sun S., Ding H.* Surface organic modification of TiO<sub>2</sub> powder and relevant characterization // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017. V. 2017. P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2017/9562612>
13. *Li Y., Xia B., Jiang B.* Thermal-induced durable superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films with ultra-smooth surfaces // *Journal of Sol-gel Science and Technology*. 2018. V. 87. P. 50–58. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4684-0>
14. *Wu X.H., Then Y.Y.* Fabrication and characterization of superhydrophobic graphene/titanium dioxide nanoparticles composite // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 14. P. 122. <https://doi.org/10.3390/polym14010122>
15. *Sharifi N., Pugh M., Moreau C., Dolatabadi A.* Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO<sub>2</sub> coatings by plasma spraying // *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 289. P. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.029>
16. *Sirota V.V., Vashchilin V.S., Ogurtsova Y.N., Gubareva E.N., Podgornyi D.S., Kovaleva M.G.* Structure and photocatalytic properties of the composite coating fabricated by detonation sprayed Ti powders // *Ceramics International*. 2024. V. 50. P. 739–749. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.152>
17. *Sirota V.V., Savotchenko S.E., Strokova V.V., Vashchilin V.S., Podgornyi D.S., Prokhorenkov D.S., Zaitsev S.V., Kovaleva M.G.* Effect of detonation spray regimes on photocatalytic activity of Ti-TiO<sub>2</sub> coatings // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2024. V. 452. P. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115626>
18. *Sirota V.V., Savotchenko S.E., Strokova V.V., Vashchilin V.S., Podgornyi D.S., Limarenko M.V., Kovaleva M.G.* Effect of irradiation intensity on the rate of photocatalysis of TiO<sub>2</sub> coatings obtained by detonation

- spraying // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2024. V. 21.  
<https://doi.org/10.1111/ijac.14782>
19. Kovaleva M., Tyurin Y., Kolisnichenko O., Prozorova M., Arseenko M. Properties of detonation nanostructured titanium-based coatings // Journal of Thermal Spray Technology. 2013. V. 22. P. 518–524.  
<https://doi.org/10.1007/s11666-013-9909-8>
  20. Nikitina M. A., Chernukha I. M. Nonparametric statistics. Part 3. Correlation coefficients. // Theory and Practice of Meat Processing. 2023. V. 8. P. 237–251.  
<https://doi.org/10.21323/2414-438X-2023-8-3-237-251>
  21. Okamoto H. O-Ti (Oxygen-titanium) // J. Phase Equilib. Diffus. 2011. V. 32 P. 473–474.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
  22. Dudina D.V., Zlobin S.B., Ulianitsky V.Yu., Lomovsky O.I., Bulina N.V., Bataev I.A., Bataev V.A. Detonation spraying of TiO<sub>2</sub>-Ag: controlling the phase composition and microstructure of the coatings // Ceram. Trans. 2012. V. 237. P. 161–169.  
<https://doi.org/10.1002/9781118511466.ch17>
  23. Rakhadilov B., Buitkenov D., Sagdoldina Z., Seitov B., Kurbanbekov S., Adilkanova M. Structural features and tribological properties of detonation gun sprayed Ti–Si–C coating. // Coatings. 2021. V. 11. P. 141.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11020141>
  24. Kantay N., Rakhadilov B., Kurbanbekov S., Yeskermessov D., Yerbolatova G., Apsezhanova A. Influence of detonation-spraying parameters on the phase composition and tribological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings // Coatings. 2021. V. 11. P. 793.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11070793>
  25. Du H., Hua W., Liu J., Gong J., Sun C., Wen L. Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC-Co coatings // Materials Science and Engineering: A. 2005. V. 408. P. 202–210.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.008>
  26. Senderowski C., Bojar Z. Influence of detonation gun spraying conditions on the quality of Fe-Al intermetallic protective coatings in the presence of NiAl and NiCr interlayers // Journal of Thermal Spray Technology. 2009. V. 18. P. 435–447.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9328-z>

## CONTROL OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF DETONATION SPRAYING FOR OBTAINING COATINGS BASED ON TITANIUM DIOXIDE WITH SPECIFIED WETTING PROPERTIES

V. V. Sirota, S. E. Savotchenko, V. V. Strokova, D. S. Podgorony, S. V. Zaitsev,  
A. S. Churikov, M. G. Kovaleva

The study of the water-repellent properties of the surface of a metal-ceramic coating for protective purposes based on dioxide titanium is carried out. It is shown that the water-repellent properties of the coating surface can be effectively changed by varying the technological parameters of spraying. During the production of coatings, such technological parameters as the distance from the substrate to the barrel of the detonation gun and the speed of its passage are changed. A pattern is identified that connects the technological parameters of detonation coating spraying and the contact angle of wetting. It is established that the dependence of the contact angle on the spraying distance obeys a parabolic law under certain conditions. The parameters of phenomenological equation that adequately describes the observed parabolic dependence are calculated. The optimal values of the technological parameters of detonation spraying necessary to achieve maximum hydrophobicity of the produced coatings have been determined.

*Keywords:* titanium dioxide, metal-ceramic coatings, detonation spraying, hydrophobic properties, contact angle, wetting angle, spray distance, nozzle speed

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО 4-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА НА ГРАНИЦЕ ВОЗДУХ-ВОДА<sup>1</sup>

© 2024 г. А. Д. Хребина\*, П. С. Власов, И. М. Зорин, А. А. Лезов, А. Р. Рафикова, П. С. Челушкин, Б. А. Носков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный университет”, Университетская набережная, д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: st076362@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Определены кинетические зависимости поверхностного натяжения, дилатационной динамической поверхностной упругости и эллипсометрических углов растворов сополимеров стирола и 4-винилбензилхлорида, модифицированного *N,N*-диметилдодециламином, а также микроморфология адсорбционных и нанесенных слоев данных полиэлектролитов. Все кинетические зависимости динамической поверхностной упругости оказались монотонными, в отличие от результатов для ранее исследованных растворов полиэлектролитов, не содержащих полистирольных фрагментов. Особенности поверхностных свойств исследованных растворов могут быть связаны с образованием микроагрегатов в поверхностном слое, препятствующих формированию петель и хвостов полимерных цепей у межфазной границы, и, следовательно, уменьшению поверхностной упругости после локального максимума. На возникновение агрегатов с размерами 1–4 нм в *Z*-направлении в поверхностном слое указывают также данные атомно-силовой микроскопии. Полученные результаты подтверждают сделанные ранее выводы об образовании агрегатов в поверхностном слое растворов полиэлектролитов, содержащих фрагменты полистиролсульфоната натрия (ПСС). Для нанесенных слоев исследованного полиэлектролита без мономеров стирола на водной подложке обнаружен двумерный фазовый переход к более плотной поверхностной фазе при поверхностных давлениях 25–30 мН/м и образование агрегатов с размером 40 нм в *Z*-направлении.

**Ключевые слова:** полиэлектролиты, нанесенные и адсорбционные пленки, динамическая поверхностная упругость, динамическое поверхностное натяжение, эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия, метод осциллирующего барьера

DOI: 10.31857/S0023291224050127 EDN: WGMACL

### ВВЕДЕНИЕ

Варьирование химической структуры молекул амфифильных полиэлектролитов позволяет получать материалы с заданными свойствами, в частности, с заданной поверхностной активностью и вязкостью объемной фазы. Адсорбция синтетических и природных полиэлектролитов на границе раствор/воздух изучалась многими авторами в последние десятилетия [1–11]. Синтетические полиэлектролиты часто не проявляют поверхностной

активности при низких концентрациях, в отличие от неионных амфифильных полимеров [6, 9, 11]. Повышение ионной силы раствора приводит к появлению поверхностной активности. При этом скорость адсорбции зависит от ионной силы раствора, влияющей на величину электростатического барьера адсорбции. При достаточно высокой ионной силе поверхностные свойства полиэлектролитов могут приближаться к свойствам нейтральных полимеров. Так, например, для растворов сополимера 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоната натрия с *N*-изопропилакриламидом (ПАМПС-НИПАМ) при добавлении NaCl на кинетических зависимостях динамической

<sup>1</sup> Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.

поверхностной упругости появляются локальные максимумы, характерные для растворов неионных амфифильных полиэлектролитов и связанные с формированием петель и хвостов полимерных цепей в дальней области поверхностного слоя [10].

В то же время динамические поверхностные свойства растворов ПСС при высокой ионной силе (0.1 М) значительно отличаются от свойств растворов неионных полимеров. Вместо резкого падения динамической поверхностной упругости, ожидаемого для растворов полиэлектролитов при высокой ионной силе, наблюдается ее небольшой рост. Кроме того, кинетические зависимости поверхностной упругости растворов ПСС остаются монотонными во всей области концентраций полиэлектролита. Такое поведение объясняется взаимодействием между макромолекулами у межфазной границы, приводящим к образованию микроагрегатов и препятствующим обмену сегментами полимерной цепи между дальней и ближней областями поверхностного слоя [11].

Полимеры, состоящие из ковалентно связанных поверхностно-активных мономеров, представляют особый класс амфифильных полиэлектролитов. Их поверхностную активность можно регулировать в широких пределах, изменяя соотношение между гидрофильными и гидрофобными группами [12–14]. Несмотря на то, что объемные свойства растворов полимеров изучены достаточно подробно, информация об их поверхностных свойствах очень

ограничена [15–19], что может препятствовать практическому применению этих систем, в частности, при получении стабильных дисперсий и нанесении тонких пленок [20–22].

Цель данной работы состоит в исследовании поверхностных свойств растворов недавно синтезированных сополимеров стирола и винилбензилхлорида, модифицированных *N,N*-диметилдодециламином [23]. Сополимеры содержат катионные группы, расположенные между полистирольной основной цепью и алкильными боковыми группами и частично экранирующие взаимодействие гидрофобных групп с водой. В отличие от многих полимеров, эти полимеры остаются растворимыми в воде в широком диапазоне концентраций [23]. С другой стороны, исследуемые сополимеры содержат фрагменты полистирола, что позволяет сопоставить полученные результаты с данными для растворов ПСС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Полиэлектролиты были синтезированы по методике Лимузина-Мореля и др. [23]. Первый этап заключался в сополимеризации (100-*x*) мол. % стирола и *x* мол. % винилбензилхлорида, с использованием азобисизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора. Реакцию останавливали при конверсии 60%, чтобы ограничить изменение состава соответствующих сополимеров. В этих условиях два мономера случайным образом распределяются в сополимере, поскольку их реакционные способности приблизительно равны. На втором этапе сополимер растворяли в дихлорметане (ДХМ), добавляли амин и смесь перемешивали в плотно закрытой колбе в течение трех дней при комнатной температуре. Продукт был осажден в гексане и повторно осажден из ДХМ в гексан.

Состав определяли методом <sup>1</sup>H ЯМР, а молекулярно-массовое распределение характеризовали гелепроникающей хроматографией в тетрагидрофуране при 40°C (рис. 1 и табл. 1). Для очистки полиэлектролитов от низкомолекулярных примесей проводился диализ в трижды дистиллированной воде через мембрану Spectra/por (MWCO 6-8000).

В табл. 1:  $M_w$  – среднемассовая молекулярная масса,  $D$  – индекс полидисперсности,  $P$  – среднечисловая степень полимеризации, рассчитываемая с помощью соотношения  $P = M_w / (D \cdot M)$ ,

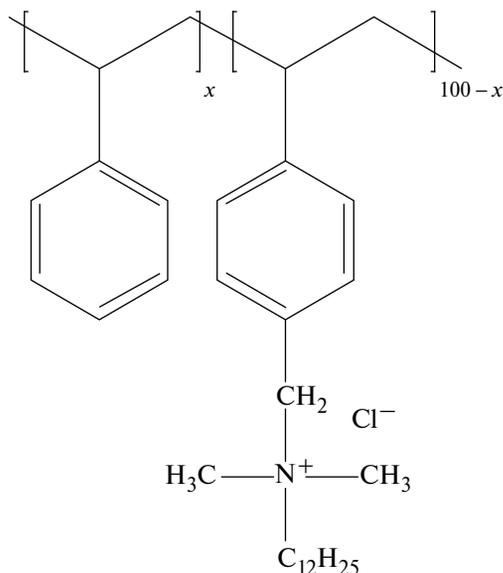


Рис. 1. Структура полимеров, использованных в данной работе.

**Таблица 1.** Состав и характеристики полимеров, использованных в данной работе

Полимер	$x$	$M_w$	$D$	$P$
p1	0.707	22200	1.84	102
p2	0.462	25400	1.82	107
p3	0.241	26100	1.83	101
p4	0	440000*	—	1300**—

\* Определено методом статического светорассеяния.

\*\* Рассчитано как  $P = M_w/M$ .

где  $M$  – средняя молекулярная масса мономерной единицы, определяемая соотношением  $M = xM_1 + (1 - x)M_2$ , где  $M_1$  – молекулярная масса  $N,N$ -диметил- $N$ -(4-винилбензил)-додециламмония хлорида,  $M_2$  – молекулярная масса стирола.

### Подготовка образцов

Все водные растворы полиэлектролитов готовили в трижды дистиллированной воде. Для удаления органических примесей хлорид натрия (“Вектон”, Россия) нагревали в муфельной печи в течение 8 часов при температуре около 900°C. Монослой полиэлектролитов на поверхности воды наносили последовательно по каплям из 0.2 г/л раствора в хлороформе с помощью хроматографического микрошприца (Гамильтон, Швейцария) до достижения желаемой поверхностной концентрации.

### Методы

#### 1. Дилатационная поверхностная упругость и поверхностное натяжение

Динамическая дилатационная поверхностная упругость измерялась методом осциллирующего барьера [24]. Периодические расширения/сжатия поверхности жидкости создавались тefлоновым барьером, движущимся вперед-назад по полированным краям прямоугольной ванны Ленгмюра. Частота и амплитуда колебаний поддерживались постоянными и составляли 0.17 Гц и 1.2% соответственно. Вызванные движением барьера колебания поверхностного натяжения регистрировались методом пластинки Вильгельми. Прямоугольная стеклянная пластинка, отшлифованная для обеспечения полного смачивания, подключалась к электронным микровесам.

Действительная  $\epsilon_r$  и мнимая  $\epsilon_i$  компоненты дилатационной динамической поверхностной упругости  $\epsilon$  рассчитывались по следующему соотношению:

$$\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i = |\epsilon|(\cos\varphi + i\sin\varphi), \quad (1)$$

где  $|\epsilon| = \frac{A\delta\gamma}{\delta A}$  – модуль динамической поверхностной упругости,  $\delta\gamma$  и  $\delta A$  – инкременты поверхностного натяжения и площади поверхности соответственно,  $\varphi$  – фазовый сдвиг между колебаниями этих величин. Экспериментальные ошибки метода осциллирующего барьера в основном определяются погрешностями измерений поверхностного натяжения и не превышают  $\pm 5\%$ .

Статическая упругость поверхности рассчитывалась по изотермам сжатия в соответствии с уравнением:

$$\epsilon_{st} = A \frac{d\gamma}{dA}. \quad (2)$$

Перед нанесением монослоя поверхность раствора очищалась пипеткой Пастера, подключенной к водоструйному насосу. Все измерения проводились при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Вся используемая стеклянная посуда и тefлоновая ванна Ленгмюра очищались хромовой смесью, промывались дистиллированной водой и высушивались перед использованием.

#### 2. Эллипсометрия

Для исследования кинетики адсорбции исследуемых веществ в данной работе использовался нуль-эллипсометр (“Multiskop”, Optel GbR, Германия) с гелий-неоновым лазером (длина волны 632.8 нм) и фиксированным компенсатором ( $45^\circ$ ). Измерения эллипсометрических углов проводились под углом падения, близкому к углу Брюстера для чистой воды ( $49^\circ$ ) для обеспечения высокой чувствительности прибора.

Электрическое поле эллиптически поляризованного света можно разделить на две компоненты: параллельную ( $p$ ) и перпендикулярную ( $s$ ) к плоскости падения. Отражение света от исследуемой границы изменяет амплитуду и фазу этих двух компонент. Отношение двух скалярных коэффициентов отражения двух компонент света определяет эллипсометрический угол  $\psi$ :

$$\tan \psi = \frac{E_p^r / E_p^i}{E_s^r / E_s^i}, \quad (3)$$

где  $E_p^r$  – амплитуда электрического поля отраженной

компоненты  $p$ ,  $E_p^i$  — амплитуда электрического поля падающей компоненты  $p$ ,  $E_s^r$  — амплитуда электрического поля отраженной компоненты  $s$ ,  $E_s^i$  — амплитуда электрического поля отраженной компоненты  $s$ .

Эта величина и соответствующее изменение разности фаз  $\Delta$  после отражения связаны с комплексными коэффициентами отражения  $r_p$  и  $r_s$  следующим образом:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(i\Delta). \quad (4)$$

Отношение коэффициентов отражения зависит от показателя преломления, длины волны падающего света и толщины пленки на поверхности. Точное соотношение можно получить в рамках конкретной модели исследуемой системы.

### 3. Измерение поверхностного давления

Изотермы поверхностного давления монослоев полиэлектролитов регистрировали с помощью пленочных весов Ленгмюра (“KSV NIMA”, Финляндия-Швеция). Сжатие/растяжение монослоев на поверхности осуществлялось двумя тefлоновыми барьерами, движущимися в противоположных направлениях вдоль полированных краев ванны Ленгмюра. Поверхностное натяжение

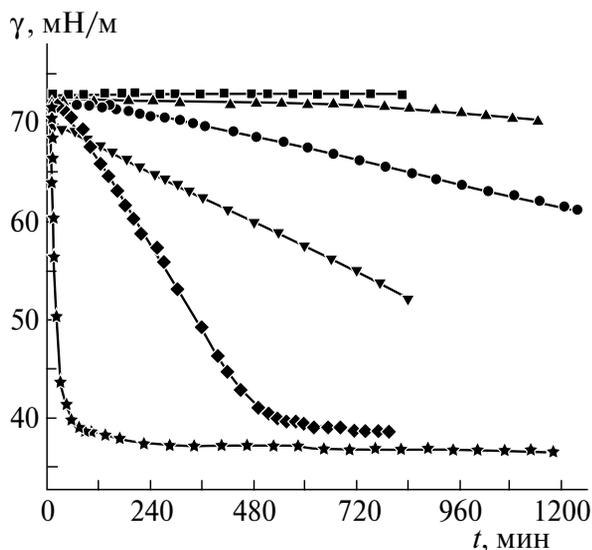


Рис. 2. Кинетические зависимости поверхностного натяжения диализованных растворов р3 с добавлением NaCl. Концентрации полиэлектролита: 0.030 масс. % (квадраты), 0.010 масс. % + 0.010 М NaCl (треугольники), 0.010% + 0.013 М NaCl (круги), 0.010 масс. % + 0.016 М NaCl (перевернутые треугольники), 0.010 масс. % + 0.020 М NaCl (ромбы), 0.010 масс. % + 0.030 М NaCl (звезды).

определялось методом пластинки Вильгельми с использованием бумажной пластинки.

### 4. Атомно-силовая микроскопия

Пленки полиэлектролитов переносились с поверхности воды на свежоочищенную пластинку слюды по методике Ленгмюра-Шефера [25] и высушивались не менее 3 суток в эксикаторе при 4°C перед исследованием методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установках NTEGRA Prima и NTEGRA Spectra (“НТ-МДТ”, Россия) в полуконтактном режиме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

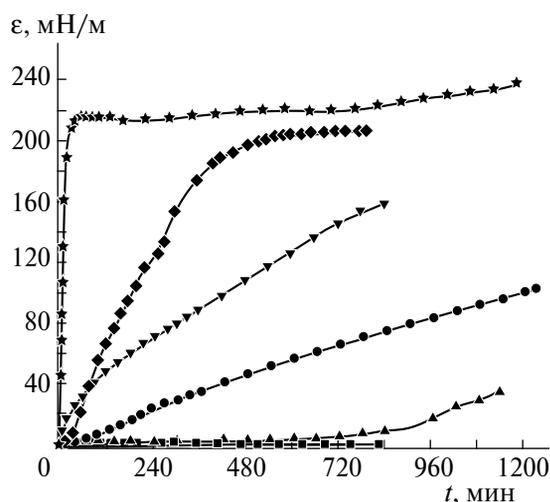
### Динамические свойства адсорбционных слоев полиэлектролитов

Полиэлектролиты р1 ( $x = 0.707$ ) и р4 ( $x = 0$ ) характеризуются крайне низкой растворимостью в воде. В связи с этим, для этих двух полиэлектролитов исследовались только нанесенные пленки на водной поверхности, тогда как динамические поверхностные свойства адсорбционных слоев определялось только для полиэлектролитов р2 ( $x = 0.462$ ) и р3 ( $x = 0.241$ ).

Для растворов полиэлектролитов характерны относительно медленные изменения поверхностных свойств с возрастом поверхности, что обусловлено электростатическим барьером адсорбции. В то же время для полиэлектролитов р2 и р3 была обнаружена относительно быстрая адсорбция при малых временах жизни поверхности, присущая растворам низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (рис. S1–S4)\*.

Для исключения влияния низкомолекулярных поверхностно-активных веществ был проведен диализ против тридистиллированной воды. При этом скорость изменения поверхностных свойств на начальном этапе сильно уменьшается (рис. 2 и 3).

Повышение ионной силы очищенных растворов приводит к заметному увеличению поверхностной активности полиэлектролитов. При концентрации NaCl 0.05 М поверхностное натяжение достигает примерно 35 мН/м. Кроме того, увеличение ионной силы также приводит к увеличению динамической поверхностной упругости, превышающей 200 мН/м. Высокая поверхностная упругость наблюдалась ранее для растворов ПСС и может быть результатом образования агрегатов в поверхностном слое [11].



**Рис. 3.** Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости диализованных растворов р3 с добавлением NaCl. Концентрации полиэлектролита: 0.030 масс. % (квадраты), 0.010 масс. % + 0.010 M NaCl (треугольники), 0.010 масс. % + 0.013 M NaCl (круги), 0.010 масс. % + 0.016 M NaCl (перевернутые треугольники), 0.010 масс. % + 0.020 M NaCl (ромбы), 0.010 масс. % + 0.030 M NaCl (звезды).

Увеличение гидрофобности полиэлектролита не вносит существенных изменений в кинетику адсорбции. Для исследованных в данной работе полиэлектролитов все кинетические зависимости динамических поверхностных свойств остаются монотонными (рис. S5 и S6). В то же время растворы неионных амфифильных полимеров и ранее исследованных полиэлектролитов без стирольных групп при повышенной ионной силе обычно имеют по крайней мере один локальный максимум на кинетической зависимости динамической поверхностной упругости [26].

В базовой модели однокомпонентного тонкого изотропного слоя между двумя однородными фазами разность эллипсометрических углов  $\Delta_s$  между значениями для исследуемой системой ( $\Delta$ ) и субфазы ( $\Delta_0$ ) пропорциональна поверхностной концентрации  $\Gamma$  [27]. При низкой ионной силе адсорбция полиэлектролита р3 не приводит к существенному увеличению  $\Delta_s$  (рис. S7). Повышение ионной силы раствора ускоряет адсорбцию полиэлектролита за счет снижения электростатического барьера адсорбции. Следует отметить, что значение угла  $\Delta_s$  флуктуирует при низких и средних ионных силах. Такие флуктуации представляют следствие гетерогенности адсорбционного слоя и могут служить дополнительным подтверждением наличия агрегатов в адсорбционном слое полиэлектролита [28].

#### *Атомно-силовая микроскопия адсорбционных пленок полиэлектролитов*

Перенос адсорбционных слоев полиэлектролита с поверхности жидкости на свежеччищенную поверхность слюды с помощью метода Лангмюра-Шефера и их исследование с помощью АСМ позволяют получить дополнительную информацию о морфологии поверхности.

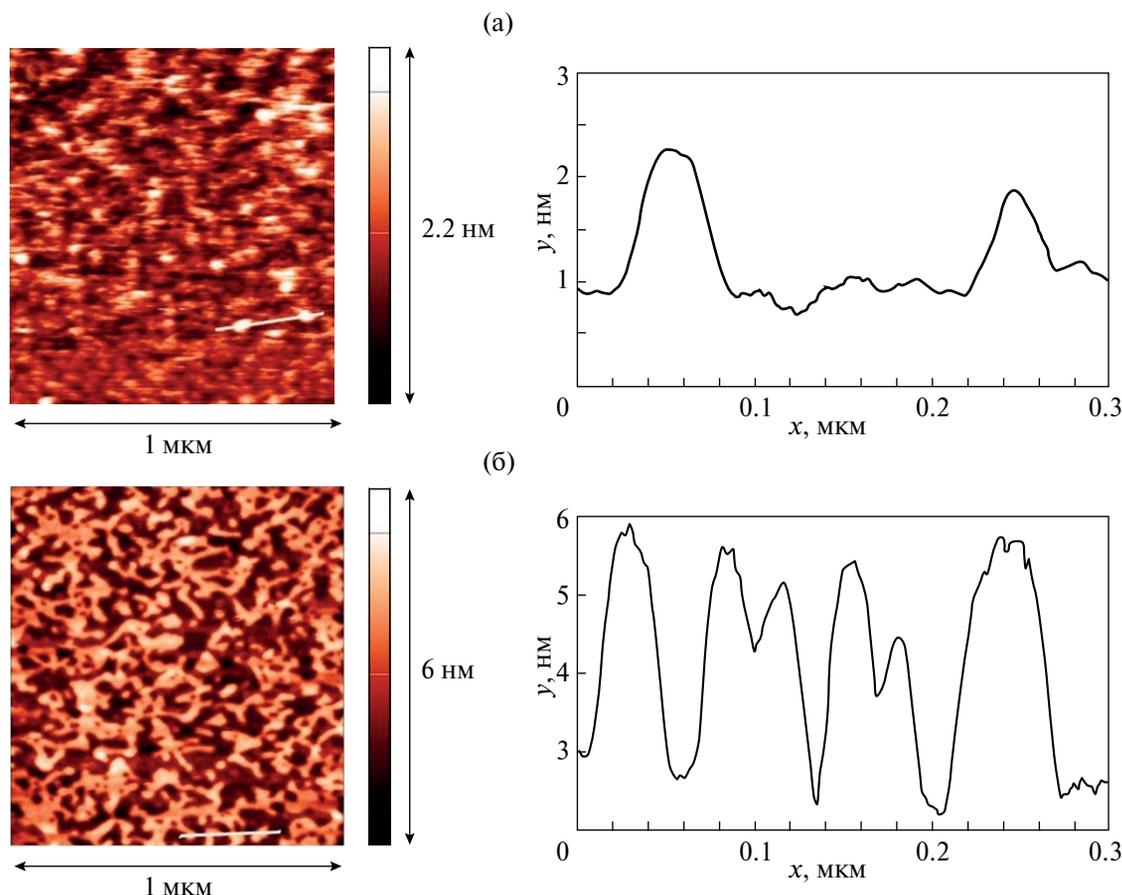
Известно, что при высоких концентрациях исследуемые полиэлектролиты образуют агрегаты в объемной фазе [23]. Такого рода агрегаты образуются и на границе раздела вода-воздух. При низкой ионной силе адсорбция р3 приводит к формированию неоднородного поверхностного слоя, состоящего из относительно малых агрегатов, размер которых в Z-направлении не превышает 1 нм (рис. 4а).

Увеличение ионной силы раствора приводит к увеличению размера агрегатов и может быть связано с уменьшением отталкивания между заряженными участками полимерной цепи полиэлектролита при повышенной ионной силе, что приводит к формированию более крупных агрегатов в поверхностном слое, размер которых в Z-направлении примерно в четыре раза превышает размер монослоя (~4 нм) (рис. 4б).

Таким образом, результаты АСМ подтверждают выводы, сделанные на основе результатов измерения динамических поверхностных свойств, о микрогетерогенной поверхности растворов исследованных полиэлектролитов. Образование микроагрегатов в поверхностном слое приводит к монотонным кинетическим зависимостям динамической поверхностной упругости, в отличие от соответствующих данных для растворов полиэлектролитов, не содержащих полистирольных групп. В то же время сделанные выводы согласуются с полученными ранее результатами для растворов ПСС [11].

#### *Изотермы сжатия нанесенных пленок полиэлектролитов*

Поверхностное давление и динамическая поверхностная упругость нанесенных монослоев полиэлектролитов р1 и р2 быстро возрастают при их сжатии, достигая в первом случае 31 мН/м и 158 мН/м соответственно (рис. 5). Дальнейшее сжатие пленки р1 приводит к уменьшению поверхностной упругости и возникновению локального максимума, тогда как поверхностное давление практически не изменяется (рис. S8). Области квазиплато на изотермах



**Рис. 4.** АСМ-изображения адсорбционных пленок р3 при различных концентрациях NaCl 0 (а) и 0.05 М (б) и полиэлектролита 0.05 масс. % (а) и 0.01 масс. % (б).

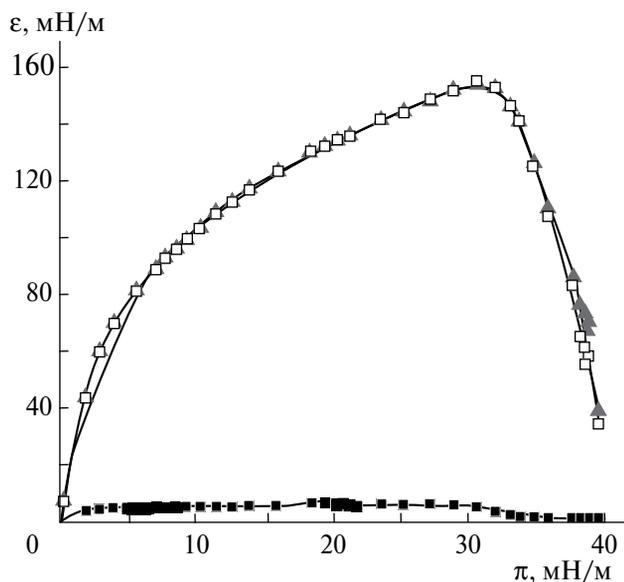
поверхностного давления могут соответствовать частичному растворению поверхностной пленки в субфазе. При последующем растяжении пленок поверхностное давление резко падает, и на зависимостях поверхностного давления от площади поверхности возникает гистерезис (рис. 7 и S8). Увеличение числа циклов растяжения/сжатия приводит к смещению изотерм в сторону меньших площадей, и гистерезис становится менее заметным.

Для полимера р2 пленка оказывается более жесткой, чем в случае пленок полимера р1, и динамическая поверхностная упругость достигает более высоких значений – 220 мН/м, по сравнению с 160 мН/м для пленки р1, что может соответствовать образованию более плотного слоя (рис. 5 и 6).

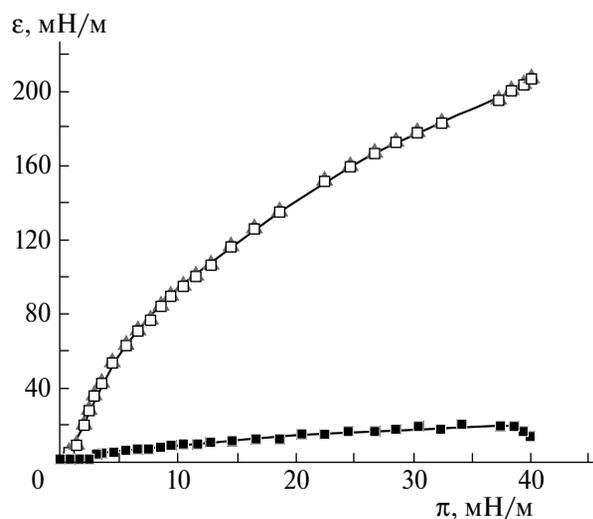
Действительная часть динамической поверхностной упругости для всех исследованных систем превышает мнимую часть примерно на один десятичный порядок, что указывает на чисто упругую пленку.

Статическая поверхностная упругость пленок полиэлектролита р1 близка к динамической поверхностной упругости (рис. 5 и S9). В то же время динамическая поверхностная упругость пленок полиэлектролитов р2 и р4 превышает статическую поверхностную упругость при высоких поверхностных давлениях (рис. 6, S10, 8 и S11). Это различие означает, что в поверхностном слое протекают релаксационные процессы с характеристическим временем, сравнимым или большим периода колебаний площади поверхности. Если поверхность оказывается гетерогенной и содержит участки различных поверхностных фаз, то релаксационные процессы могут сводиться к обмену молекулами или их сегментами между сосуществующими поверхностными фазами в процессе сжатия/растяжения межфазной границы.

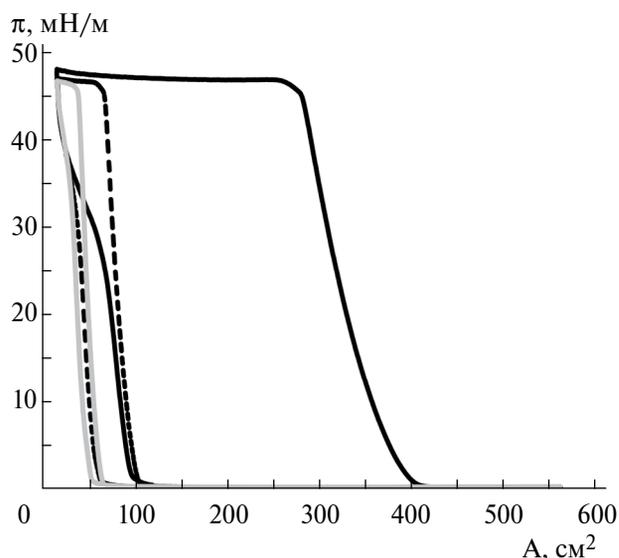
Для пленок полиэлектролита р4, в отличие от пленок р1 и р2, на изотермах поверхностного давления после области квазиплато начинается рост поверхностного давления, что может быть связано с фазовым переходом от жидкорастянутой



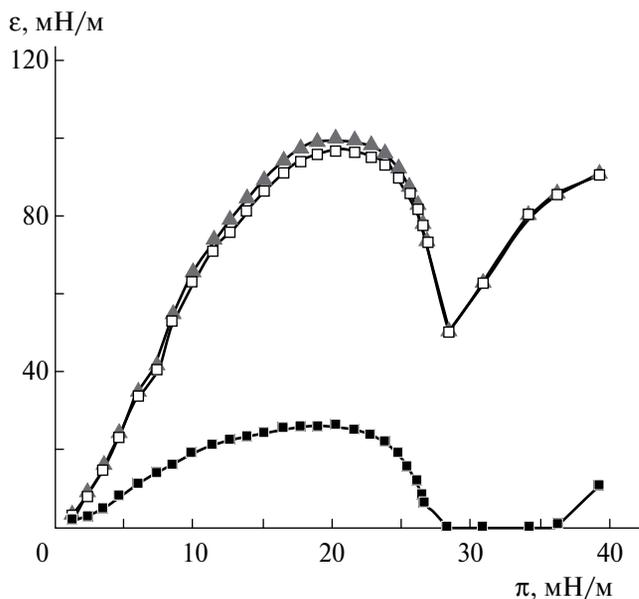
**Рис. 5.** Зависимость динамической поверхностной упругости ( $\epsilon$ ) от поверхностного давления ( $\pi$ ) для нанесенного монослоя p1. Серые треугольники соответствуют модулю динамической поверхностной упругости, незаполненные квадраты соответствуют действительной части динамической поверхностной упругости, а черные квадраты соответствуют мнимой части динамической поверхностной упругости.



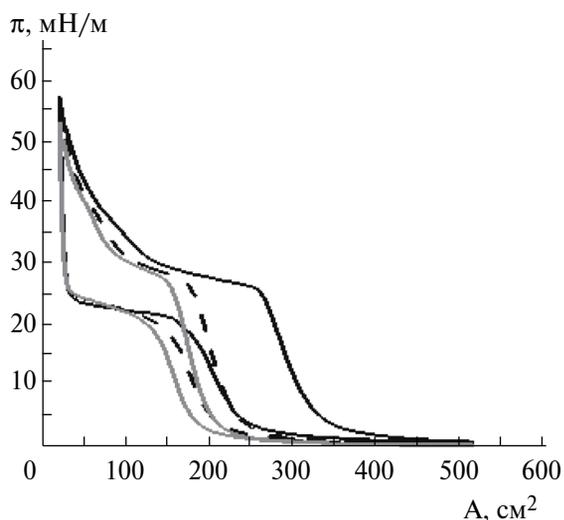
**Рис. 6.** Зависимость динамической поверхностной упругости ( $\epsilon$ ) от поверхностного давления ( $\pi$ ) для нанесенного монослоя p2. Серые треугольники соответствуют модулю динамической поверхностной упругости, незаполненные квадраты соответствуют действительной части динамической поверхностной упругости, а черные квадраты соответствуют мнимой части динамической поверхностной упругости.



**Рис. 7.** Изотермы сжатия/растяжения для нанесенного монослоя p1. Черная, пунктирная и серая линии соответствуют первому, второму и третьему циклам сжатия/растяжения, соответственно.



**Рис. 8.** Зависимость динамической поверхностной упругости ( $\epsilon$ ) от поверхностного давления ( $\pi$ ) для нанесенного монослоя p4. Серые треугольники соответствуют модулю динамической поверхностной упругости, незаполненные квадраты соответствуют действительной части динамической поверхностной упругости, а черные квадраты соответствуют мнимой части динамической поверхностной упругости.



**Рис. 9.** Изотермы сжатия/растяжения для нанесенного монослоя р4. Черная, пунктирная и серая линии соответствуют первому, второму и третьему циклам сжатия/растяжения, соответственно.

к жидкоконденсированной пленке (рис. 9). Динамическая поверхностная упругость при этом достигает более низких значений ( $\sim 100$  мН/м), а область квазиplateau появляется при более низких поверхностных давлениях ( $\sim 27$  мН/м) по сравнению с изотермами поверхностного давления для полиэлектролитов р1 и р2 (рис. 7 и 9). Хотя гистерезис изотерм сжатия также проявляется, он меньше, чем для пленок р1 и р2. Отношение между действительной и мнимой частью поверхностной упругости также увеличивается. Эти результаты указывают на то, что квазиplateau на изотермах поверхностного давления для монослоя р4 имеет отличную природу от соответствующих особенностей для пленок р1 и р2, что может быть связано с фазовым переходом, а не с растворением поверхностной пленки. Наблюдаемые различия поверхностных свойств позволяют предположить, что упаковка молекул в нанесенных слоях р4, с одной стороны, и в слоях р1 и р2, с другой стороны, значительно отличаются. АСМ-изображения поверхностной пленки р4 подтверждают эту гипотезу (рис. S12). При низких поверхностных давлениях можно наблюдать только отдельные агрегаты (рисунок S12А). В районе plateu видны участки новой фазы, напоминающие складки в слое полимера. В области plateu эти агрегаты объединяются в более крупные образования (рис. S12Б и В). При высоких поверхностных давлениях, соответствующих конечной области изотермы сжатия, можно наблюдать плотную пленку, состоящую из большого числа поверхностных агрегатов (рис. S12Г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены поверхностные свойства новой группы полиэлектролитов с различным содержанием гидрофобных мономеров: сополимеров стирола и хлорида винилбензила, функционализированного *N,N*-диметилдодециламином. Измерения кинетических зависимостей поверхностных свойств показали, что поверхностное натяжение и динамическая поверхностная упругость растворов полиэлектролитов р2 и р3 с содержанием полистирольных групп 46.2 и 24.1% при концентрации 0.03 масс. % совпадают с соответствующими значениями для воды. Однако увеличение ионной силы раствора приводит к заметному росту поверхностной активности и к резкому ускорению адсорбции. Поверхностное натяжение растворов полиэлектролитов 2 и 3 может снижаться до 35 мН/м при повышении концентрации NaCl до 0.05 М. Увеличение ионной силы растворов полиэлектролитов приводит также к росту динамической поверхностной упругости вплоть до примерно 200 мН/м, что связано с образованием агрегатов в поверхностном слое, как и в случае ранее исследованных адсорбционных пленок растворов ПСС.

Увеличение гидрофобности полиэлектролитов не оказывает значительного влияния на кинетические зависимости поверхностных свойств. В отличие от адсорбционных пленок неионных амфифильных полимеров и полиэлектролитов, не содержащих полистирольных групп, для которых характерны локальные максимумы динамической поверхностной упругости, все кинетические зависимости этой величины для растворов исследованных веществ оказались монотонными. Эти результаты согласуются с ранее сделанным выводом о том, что наличие полистирольных групп в полиэлектролитах приводит к увеличению жесткости адсорбционных пленок в результате образования агрегатов в поверхностном слое [11].

Соотношение чисел гидрофобных и амфифильных мономеров в исследованных сополимерах сильно влияет на изотермы поверхностной упругости и поверхностного давления нанесенных пленок, что связано с изменением конформации молекул полиэлектролитов в поверхностном слое. Для полиэлектролита с содержанием полистирольных групп 46.2% наблюдается более высокая динамическая поверхностная упругость, чем для полиэлектролита с содержанием полистирольных групп 70.1%. Более компактная упаковка полимера в поверхностном слое приводит к большей жесткости пленки полиэлектролита с меньшим числом полистирольных групп. Для полиэлектролита без полистирольных

групп был обнаружен двумерный фазовый переход, свидетельствующий об образовании плотной поверхностной фазы и поверхностной пленки толщиной около 40 нм. С помощью атомно-силовой микроскопии подтверждено образование агрегатов на межфазной границе, размеры которых увеличиваются при росте ионной силы субфазы.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны д-ру Theo Merland, Университет Ле Ман, за информацию о свойствах сополимеров стирола и модифицированного 4-винилбензилхлорида.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 24-13-00261).

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishimuro Y., Ueberreiter K.* The surface tension of poly(acrylic acid) in aqueous solution // *Colloid Polym Sci.* 1980. Vol. 258, № 8. P. 928–931. <https://doi.org/10.1007/BF01584922>
2. *Yim H., Kent M., Matheson A., Ivkov R., Satija S., Majewski J., Smith G.S.* Adsorption of poly(styrene-sulfonate) to the air surface of water by neutron reflectivity // *Macromolecules.* 2000. Vol. 33, № 16. P. 6126–6133. <https://doi.org/10.1021/ma000266q>
3. *Yim H., Kent M.S., Matheson A., Stevens M.J., Ivkov R., Satija S., Majewski J., Smith G.S.* Adsorption of sodium poly(styrenesulfonate) to the air surface of water by neutron and x-ray reflectivity and surface tension measurements: polymer concentration dependence // *Macromolecules.* 2002. Vol. 35, № 26. P. 9737–9747. <https://doi.org/10.1021/ma0200468>
4. *Owiwe M.T., Ayyad A.H., Takrori F.M.* Surface tension of the oppositely charged sodium poly(styrene sulfonate)/benzyltrimethylhexadecylammonium chloride and sodium poly(styrene sulfonate)/polyallylamine hydrochloride mixtures // *Colloid Polym Sci.* 2020. Vol. 298, № 9. P. 1197–1204. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04692-7>
5. *Dickhaus B.N., Priefer R.* Determination of polyelectrolyte  $pK_a$  values using surface-to-air tension measurements // *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2016. Vol. 488. P. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.015>
6. *Okubo T., Kobayashi K.* Surface tension of biological polyelectrolyte solutions // *J Colloid Interface Sci.* 1998. Vol. 205, № 2. P. 433–442. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5632>
7. *Ríos H.E., González-Navarrete J., Vargas V., Urzúa M.D.* Surface properties of cationic polyelectrolytes hydrophobically modified // *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2011. Vol. 384, № 1–3. P. 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.063>
8. *Millet F., Nedyalkov M., Renard B., Perrin P., Lafuma F., Benattar J.-J.* Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and x-ray reflectivity measurements // *Langmuir.* 1999. Vol. 15, № 6. P. 2112–2119. <https://doi.org/10.1021/la981481r>
9. *Théodoly O., Ober R., Williams C.E.* Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes at the air/water interface: Conformational effect and history dependence // *The European Physical Journal E.* 2001. Vol. 5, № 1. P. 51–58. <https://doi.org/10.1007/s101890170086>
10. *Noskov B.A., Bilibin A.Y., Lezov A. V., Loglio G., Filipov S.K., Zorin I.M., Miller R.* Dynamic surface elasticity of polyelectrolyte solutions // *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2007. Vol. 298, № 1–2. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.003>
11. *Noskov B.A., Nuzhnov S.N., Loglio G., Miller R.* Dynamic surface properties of sodium poly(styrenesulfonate) solutions // *Macromolecules.* 2004. Vol. 37, № 7. P. 2519–2526. <https://doi.org/10.1021/ma030319e>
12. *Laschewsky A.* Molecular concepts, self-organisation and properties of polysoaps // *Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR.* Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. P. 1–86. <https://doi.org/10.1007/BFb0025228>
13. *Summers M., Eastoe J., Davis S., Du Z., Richardson R.M., Heenan R.K., Steytler D., Grillo I.* Polymerization of cationic surfactant phases // *Langmuir.* 2001. Vol. 17, № 17. P. 5388–5397. <https://doi.org/10.1021/la010541h>
14. *Summers M., Eastoe J., Richardson R.M.* Concentrated polymerized cationic surfactant phases // *Langmuir.* 2003. Vol. 19, № 16. P. 6357–6362. <https://doi.org/10.1021/la034184h>
15. *Moussa W., Colombani O., Benyahia L., Nicolai T., Chassenieux C.* Structure of a self-assembled network made of polymeric worm-like micelles // *Polymer Bulletin.* 2016. Vol. 73, № 10. P. 2689–2705. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1615-5>
16. *Moussa W.* Self-assembly of comb-like amphiphilic copolymers in aqueous solution // *Polymer Bulletin.* 2017. Vol. 74, № 4. P. 1405–1419. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1910-9>
17. *Talantikie M., Aoudia K., Benyahia L., Chaal L., Chassenieux C., Deslouis C., Gaillard C., Saidani B.* Structural,

- viscoelastic, and electrochemical characteristics of self-assembled amphiphilic comblike copolymers in aqueous solutions // *J Phys Chem B*. 2017. Vol. 121, № 4. P. 867–875.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11237>
18. Dutertre F., Gaillard C., Chassenieux C., Nicolai T. Branched wormlike micelles formed by self-assembled comblike amphiphilic copolyelectrolytes // *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, № 20. P. 7604–7612.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01503>
  19. Dutertre F., Benyahia L., Chassenieux C., Nicolai T. Dynamic mechanical properties of networks of wormlike micelles formed by self-assembled comblike amphiphilic copolyelectrolytes // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, № 18. P. 7045–7053.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01369>
  20. Merland T., Drou C., Legoupy S., Benyahia L., Schmutz M., Nicolai T., Chassenieux C. Self-Assembly in water of C<sub>60</sub> fullerene into isotropic nanoparticles or nanoplatelets mediated by a cationic amphiphilic polymer // *J Colloid Interface Sci*. 2022. Vol. 624. P. 537–545.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.113>
  21. Wu A., Gao X., Liang L., Sun N., Zheng L. Interaction among worm-like micelles in polyoxometalate-based supramolecular hydrogel // *Langmuir*. 2019. Vol. 35, № 18. P. 6137–6144.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00627>
  22. Zhang X., Shen Y., Shen G., Zhang C. Simple and effective approach to prepare an epoxy-functionalized polymer and its application for an electrochemical immunosensor // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, № 5. P. 3637–3643.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05183>
  23. Limouzin-Morel C., Dutertre F., Moussa W., Gaillard C., Iliopoulos I., Bendejacq D., Nicolai T., Chassenieux C. One and two dimensional self-assembly of comb-like amphiphilic copolyelectrolytes in aqueous solution // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9, № 37. P. 8931.  
<https://doi.org/10.1039/C3SM51895G>
  24. Noskov B.A., Akentiev A. V., Bilibin A. Y., Zorin I. M., Miller R. Dilational surface viscoelasticity of polymer solutions // *Adv Colloid Interface Sci*. 2003. Vol. 104, № 1–3. P. 245–271.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00045-9)
  25. Langmuir I., Schaefer V.J. Activities of urease and pepsin monolayers // *J Am Chem Soc*. 1938. Vol. 60, № 6. P. 1351–1360.  
<https://doi.org/10.1021/ja01273a023>
  26. Novikova A.A., Vlasov P.S., Lin S.Y., Sedláková Z., Noskov B.A. Dynamic surface properties of poly(methylalkyldiallylammonium chloride) solutions // *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2017. Vol. 80. P. 122–127.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.042>
  27. Manning-Benson S., Bain C.D., Darton R.C. Measurement of dynamic interfacial properties in an overflowing cylinder by ellipsometry // *J Colloid Interface Sci*. 1997. Vol. 189, № 1. P. 109–116.
  28. Tummino A., Toscano J., Sebastiani F., Noskov B.A., Varga I., Campbell R.A. Effects of aggregate charge and subphase ionic strength on the properties of spread polyelectrolyte/surfactant films at the air/water interface under static and dynamic conditions // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 6. P. 2312–2323.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03960>

## DYNAMIC SURFACE PROPERTIES OF STYRENE AND HYDROPHOBIZED 4-VINYLBENZYL CHLORIDE COPOLYMERS AT THE AIR-WATER INTERFACE

A. D. Khrebina, P. S. Vlasov, I. M. Zorin, A. A. Lezov, A. R. Rafikova, P. S. Chelushkin, B. A. Noskov

The kinetic dependences of surface tension, dilatational dynamic surface elasticity and ellipsometric angles of solutions of copolymers of styrene and 4-vinylbenzyl chloride modified with *N,N*-dimethyldodecylamine, as well as the micromorphology of adsorption and spread layers of this polyelectrolyte were determined. All kinetic dependences of the dynamic surface elasticity were found to be monotonic, in contrast to the results for previously studied polyelectrolyte solutions without polystyrene fragments. The peculiarities of surface properties of the studied solutions may be related to the formation of microaggregates in the surface layer, preventing the formation of loops and tails of polymer chains at the interfacial boundary, and, consequently, the decrease in surface elasticity after the local maximum. The occurrence of aggregates with sizes of 1–4 nm in the *Z*-direction in the surface layer is also indicated by atomic force microscopy data. The obtained results confirm the earlier conclusions about the formation of aggregates in the surface layer of polyelectrolyte solutions containing sodium polystyrene sulfonate (PSS) fragments. A two-dimensional phase transition to a denser surface phase at surface pressures of 25–30 mN/m and the formation of aggregates with a size of 40 nm in the *Z*-direction were found for applied polyelectrolyte layers without styrene monomers on an aqueous substrate.

**Keywords:** polyelectrolytes, spread and adsorbed layers, dynamic surface elasticity, dynamic surface tension, ellipsometry, atomic force microscopy, oscillating barrier method