

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 547-32:544.72:620.197.119

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МОНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. В. М. Акулова^{а, *}, А. Е. Соломянский^а, Г. Б. Мельникова^б, Ю. В. Синькевич^с,
А. Н. Красковский^а, В. Е. Агабеков^а

^аИнститут химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, Минск, 220141 Республика Беларусь

^бИнститут тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Республика Беларусь

^сБелорусский национальный технический университет,
ул. Б. Хмельницкого, 9, Минск, 220013 Республика Беларусь

*e-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

Динамическим центрифугированием на подложках из монокристаллического кремния и стали марки 12Х17 сформированы супергидрофобные покрытия толщиной от 0.7 до 1.3 мкм на основе монтановой кислоты (МК). Краевой угол смачивания (КУС) водой составляет 154.2° для покрытий МК на кремнии и 155.8° на стали. Значения КУС данных покрытий гексадеканом менее 5.0°, что позволяет использовать МК для гидрофобизации поверхности металлических фильтров с целью разделения эмульсий типа “вода в масле”.

Ключевые слова: супергидрофобное покрытие, монтановая кислота, краевой угол смачивания, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044185623700821, **EDN:** G1MAFC

ВВЕДЕНИЕ

Получение супергидрофобных покрытий на поверхностях из металлов [1, 2] и их сплавов [3, 4] позволяет увеличивать срок эксплуатации материала путем предотвращения коррозии, возникающей при контакте его поверхности с водой [3, 4]. Разделение эмульсий типа “вода в масле” путем гидрофобизации металлических фильтров также представляет интерес, в частности, для предотвращения коррозии трубопроводов и изменения вязкости сырой нефти [3].

Супергидрофобность покрытий характеризуется значениями краевого угла смачивания (КУС) больше либо равным 150.0° при гистерезисе смачивания, не превышающем 10.0° [1, 2]. Наличие супергидрофобного покрытия на поверхности различных материалов обеспечивает проявление ими специфических свойств – самоочистения, самовосстановления, сопротивления обледенению и др. [1–4]. Проявление супергидрофобных свойств поверхностью различных материалов достигается за счет ее микрорельефа с контролируемой шероховатостью и наличия покрытия, полу-

чаемого на основе веществ с низкой поверхностной энергией [1, 3]. В качестве таких соединений используют тиолы, органосиланы, фторсодержащие соединения, жирные кислоты, композиционные материалы на основе полидиметилсилоксана [3]. Для гидрофобизации поверхности подложек также применяют соли жирных кислот, например каприматы и лаураты натрия [2]. Нанесению покрытия может предшествовать обработка поверхности для увеличения ее шероховатости [5, 6]. Изучены гидрофобные свойства покрытий на основе лауриновой (CH₃(CH₂)₁₀COOH), миристиновой (CH₃(CH₂)₁₂COOH), стеариновой (CH₃(CH₂)₁₆COOH, СК) и арахиновой кислот (CH₃(CH₂)₁₈COOH, АК), сформированных методом самоорганизации на хлопчатобумажной ткани [7], древесине [8], а также на медных [9–11] и алюминиевых [1, 12, 13] поверхностях со значениями КУС водой от 152.0° до 162.0°. Исследованы морфология, смачиваемость и трибологические свойства гидрофобных покрытий на основе монтановой (CH₃(CH₂)₂₆COOH, МК) и гентриаконтиловой кислот (CH₃(CH₂)₂₉COOH, ГК), сфор-

мированных методом вертикального осаждения по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на стальной поверхности, их значения КУС водой не превышают 105.0° [15, 16]. Методом центрифугирования (“spin-coating”) сформированы покрытия из ГК на кремнии и стали, обладающие свойствами, близкими к супергидрофобным с КУС водой $\sim 148.0^\circ$ [17]. В работах [18–20] на стеклянных поверхностях распылением (“spray-coating”) и центрифугированием получены покрытия из СК, АК, бегеновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$), лигноцериновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$) и церотиновой ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$) кислот со значениями КУС водой от 110.0° до 165.0° .

Цель данной работы – методом динамического центрифугирования сформировать супергидрофобные покрытия на основе монтановой кислоты на стальной и кремниевой поверхностях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия МК (Sigma-Aldrich, степень чистоты $\geq 98.0\%$) получали на кремневых и стальных пластинах прямоугольной формы площадью 1.5 см^2 динамическим центрифугированием, используя высокоскоростную центрифугу (НПО “Центр”, Беларусь) [6]. Кремниевые подложки, вырезанные из пластин монокристаллического кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$, предварительно гидрофилизировали в растворе “пираньи” (H_2O_2 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 2.5 по объему) в течение 45 мин при температуре 50.0°C , а стальные пластины (марка стали 12X17) несколько раз промывали хлороформом. Затем на кремниевые или стальные подложки, вращающиеся со скоростью 3000 об./мин, наносили раствор МК в хлороформе концентрацией 1.5 мг/мл и останавливали их центрифугирование через 10 с. Уменьшение числа оборотов приводит к нарушению целостности и однородности покрытий. Вращение подложек с их последующей остановкой после нанесения раствора повторяли от 15 до 50 раз с целью увеличения числа слоев МК в покрытиях и их шероховатости.

Краевой угол смачивания покрытий МК измеряли методом “неподвижной” капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Krüss, Германия). Гистерезис смачивания образцов дистиллированной водой оценивали по разности значений углов ее натекания и оттекания [21]. Для измерения угла натекания на образец помещали каплю объемом 3 мкл, затем ее объем увеличивали до 5 мкл. Угол оттекания измеряли после уменьшения объема этой капли с 5 до 2 мкл [6]. Шероховатость (R) образцов определяли на профилометре M2 (Mahr, Германия).

Морфологию покрытий МК исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM6000 (JEOL, Япония). Их толщину оценивали с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIA (Veeco Instrument, США) через дефект в структуре покрытий, искусственно созданный его кантилевером. Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц; стандартный кремниевый кантилевер с жесткостью 0.12 Н/м. Разрешение получаемых изображений составляло 512×512 точек. Измерение КУС и толщины покрытий проводили трижды. Погрешность измерений не превышала 5 и 20% при определении КУС и толщины соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения КУС водой кремниевой ($R_a < 0.0005 \text{ мкм}$, $R_z < 0.050 \text{ мкм}$) и стальной ($R_a \sim 0.025 \text{ мкм}$, $R_z \sim 0.190 \text{ мкм}$) подложек без покрытий составляют 5.0° , согласно [22] и 82.0° соответственно. Покрытия из МК на кремнии и стали, содержащие 25 и 35 слоев, более однородны по толщине по сравнению с образцами с большим количеством слоев МК (рис. 1), что также подтверждается изменениями значений параметров шероховатости кремниевой и стальной поверхностей, обработанных МК (рис. 2).

Покрытия из МК на кремнии и стали представляют собой слои пластинчатых кристаллов (рис. 3). По мере увеличения количества слоев МК в покрытии происходит укрупнение кристаллов и их агрегация на поверхности кремниевых и стальных подложек (рис. 3г, 3з).

Показано, что толщина супергидрофобных покрытий из МК, сформированных динамическим центрифугированием на поверхности кремния и стали, изменяется в диапазоне от 0.7 до 1.1 мкм и от 1.1 до 1.3 мкм соответственно (рис. 4). Гистерезис смачивания образцов, демонстрирующих значение КУС водой более 150.0° , не превышает 2.0° . Наибольшие значения КУС составляют 154.2° и 155.8° (рис. 5) для покрытий из МК, содержащих 45 слоев на кремнии и стали соответственно. Дальнейшее увеличение числа слоев МК приводит к незначительному уменьшению КУС (рис. 4), которое, возможно, связано с нарушением целостности и однородности покрытий, обусловленным ростом шероховатости и количества дефектов (рис. 3в, 3е). Следует также отметить, что для покрытий из МК, обладающих супергидрофобными свойствами, значения КУС гексадеканом не превышают 5.0° , что позволяет использовать МК для гидрофобизации поверхности ме-

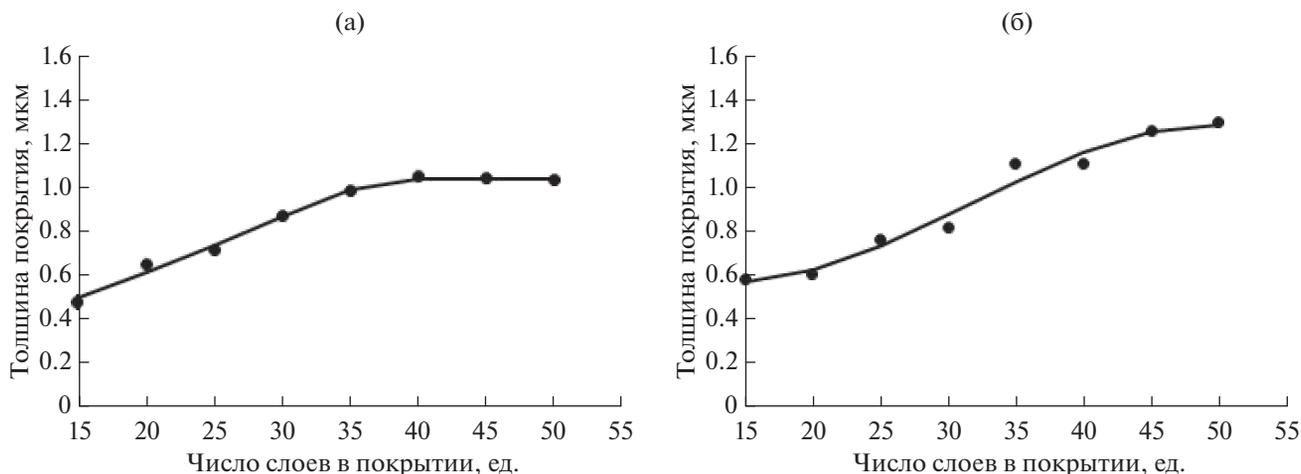


Рис. 1. Зависимость толщины покрытий из МК от количества слоев на кремниевой (а) и стальной (б) поверхности.

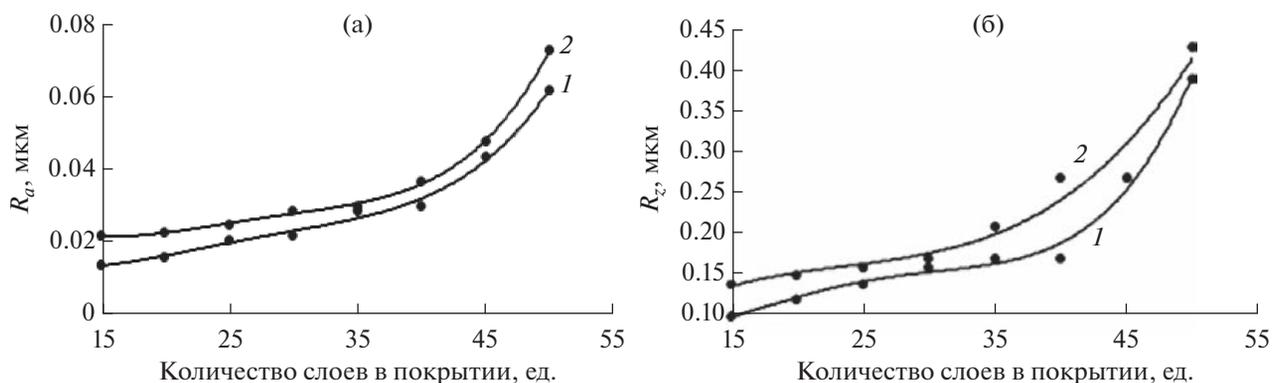


Рис. 2. Параметры шероховатости R_a (а) и R_z (б) кремниевой (1) и стальной (2) поверхностей, обработанных МК, в зависимости от количества слоев в покрытии.

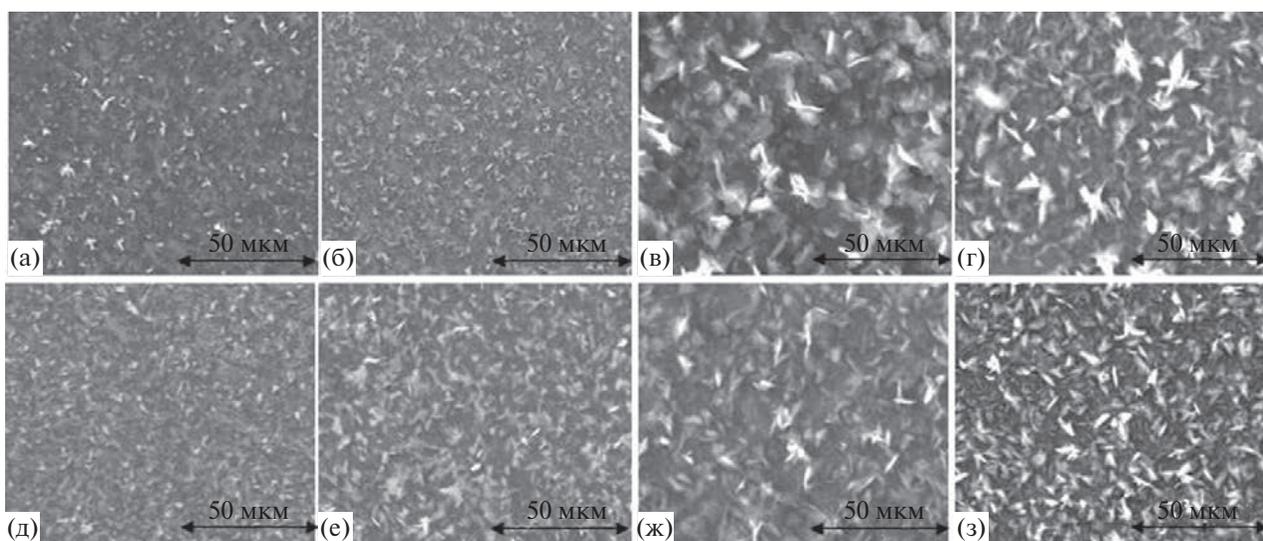


Рис. 3. СЭМ-изображение покрытий МК на кремнии (а–г) и стали (д–з), содержащих 15 (а, д), 35 (б, е), 45 (в, ж) 50 (г, з) слоев.

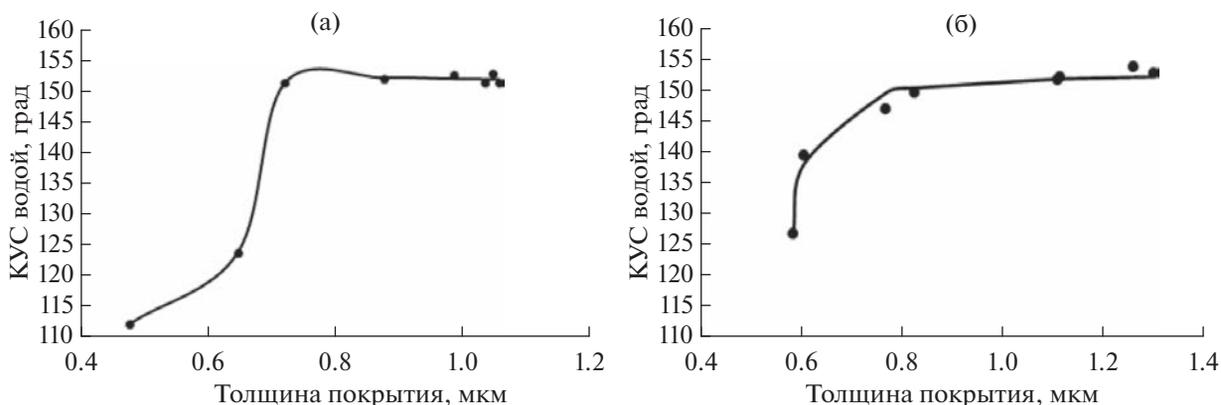


Рис. 4. Зависимость КУС водой покрытий из МК, сформированных на кремниевых (а) и стальных (б) подложках, от их толщины.

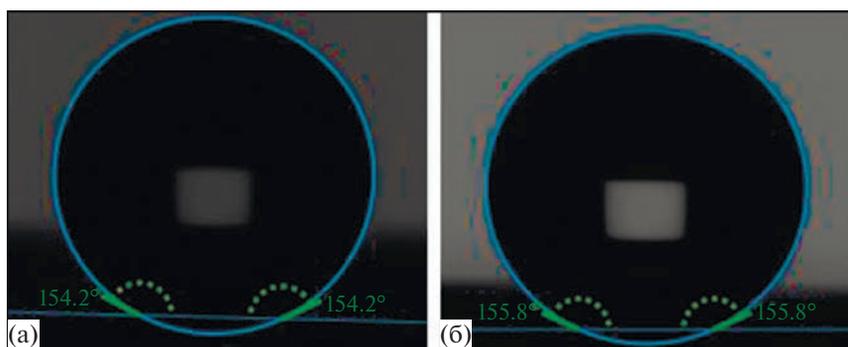


Рис. 5. Фото капель воды на кремниевой (а) и стальной (б) поверхности, покрытых 45 слоями МК.

таллических фильтров с целью разделения эмульсий типа “вода в масле” [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом динамического центрифугирования на подложках из монокристаллического кремния и стали марки 12Х17 сформированы супергидрофобные покрытия на основе монтановой кислоты (МК). Показано, что наибольший краевой угол смачивания (КУС) водой составляет 154.2° и 155.8° для покрытий из МК на кремниевой и стальной поверхности соответственно при гистерезисе смачивания менее 2.0°. Значения КУС супергидрофобных покрытий гексадеканом менее 5.0°, что позволяет использовать их для гидрофобизации поверхности металлических фильтров с целью разделения эмульсий типа “вода в масле”.

Грант аспиранта НАН Беларуси №20220875.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razavi S.M.R., Oh J., Haasch R.T. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 14509–14520.
2. Zhang Z., Li Z., Hu Y. et al. // Applied Physics A. 2019. V. 125. P. 1–8.
3. Fihri A., Bovero E., Al-Shahrani A. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2017. V. 520. P. 378–390.
4. Amruthaluru S., Mamidi S.K., Nair A.M. et al. // Key Engineering Materials. 2020. V. 833. P. 69–73.
5. Forooshani H.M., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 72. P. 220–235.
6. Соломянский А.Е., Чишанков И.Г., Лазнев К.В., Мельникова Г.Б., Агабеков В.Е. // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6. № 4. С. 67–72.
7. Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 16. P. 4593–4598.
8. Wang S., Shi J., Liu C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 22. P. 9362–9365.
9. Wang S., Song Y., Jiang L. // Nanotechnology. 2006. V. 18. 015103. P. 1–5.
10. Liu J., He J., Wu P. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 396. 125934. P. 1–34.

11. Wang S., Feng L., Jiang L. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 6. P. 767–770.
12. Escobar A.M., Llorca-Isern N. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 305. P. 774–782.
13. Vengatesh P., Kulandainathan M.A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 3. P. 1516–1526.
14. Kumar A., Tudu B.K., Pandit S.K. // *Cellulose.* 2021. V. 28. P. 4825–4834.
15. Akulova V.M., Salamianski A.E., Melnikova G.B. et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus: Chemical series.* 2021. V. 57. № 4. P. 480–487.
16. Akulova V.M., Salamianski A.E., Melnikova G.B. et al. // *Sviridov Readings: A collection of papers* / Ed. by Ivashkevich O.A. et al. M.: StroyMediaProekt, 2022. P. 77–87.
17. Акулова В.М., Соломянский А.Е., Мельникова Г.Б. и др. // *Молодежь в науке – 2022* / Под ред. Гусакова В.Г. М.: Беларуская навука, 2022. С. 556–558.
18. Fallah M., Ghashghaee M., Rabiee A. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 5. P. 909–916.
19. Kong X., Li Z., Jiang Y. et al. // *Surfaces and Interfaces.* 2021. V. 25. 101163. P. 1–7.
20. Prudnikov E., Polishchuk I., Sand A. et al. // *Materials Today Bio.* 2023. V. 18. 100516. P. 1–10.
21. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. *Физико-химические основы смачивания и растекания.* Москва: Химия, 1976. 232 с.
22. Li M., Su B., Zhou B. et al. // *Surf. Topogr.: Metrol. Prop.* 2019. V. 7. 025005. P. 1–17.