

УДК 532.64

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2022 г. А. М. Емельяненко*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: ame@phycbe.ac.ru*

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

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

DOI: 10.31857/S0023291222040036

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Гаджиев и Муслимов [11] исследовали процессы формирования, структуру, элементный состав и гидрофильно-гидрофобные свойства покрытий, формируемых при обработке пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода. При небольших скоростях термического распыления материала медного анода в зависимости от температуры обработки пленок титана формируется либо азотсодержащая поликристаллическая фаза рутила TiO_2 с ярко-выраженными гидрофобными свойствами за счет адсорбированной на высокоэнергетическую поверхность атмосферной органики, либо аморфизованная фаза оксида титана TiO_x с уменьшенным содержанием азота, обладающая гидрофильными свойствами. Повышение скорости распыления анода позволяет сформировать композитные структуры, включающие оксиды меди, при этом варьирование тем-

пературы обработки также позволяет регулировать смачиваемость получаемой поверхности. Предложенная методика может быть весьма перспективной в технологии изготовления фотокатализаторов как ультрафиолетового, так и видимого диапазона.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

- вестия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 383–390.
7. Рудакова А.В., Емелин А.В. Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 3–34.
 8. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Майорова Н.А., Рычагов А.Ю., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Корпанов В.И., Дремова Н.Н., Баскакова Ю.В., Шульга Ю.М. Аэрогели на основе графена с супергидрофобными и супергидрофильными свойствами и их применение для электровосстановления молекулярного кислорода // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 258–268.
 9. Агеев А.И., Осипцов А.Н. Макро- и микрогидродинамика вязкой жидкости вблизи супергидрофобной поверхности // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 380–395.
 10. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Композитные аэрогели “восстановленный оксид графена-политетрафторэтилен”, их высокогидрофобность и супергидрофильность // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 396–406.
 11. Гаджиев М.Х., Муслимов А.Э. Влияние условий плазменной обработки на структуру и гидрофильные свойства покрытий TiO_x и Cu_xO/TiO_x // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 407–414.
 12. Ганне А.А. К вопросу об устойчивости водоотгаливающих пропиток на гидрофильных и гидрофобных подложках из оксида кремния // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 415–420.
 13. Коляганова О.В., Дуридивко М.О., Климов В.В., Ле М.Д., Харламов В.О., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Высоко- и супергидрофобные покрытия на основе льняного масла и сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов для поверхности древесины // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 421–432.
 14. Kolyaganova O., Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Le M.D., Kharlamov V.O., Bryuzgina E.B., Navrotsky A. V., Novakov, I.A. Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. P. 51636.
 15. 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.
 16. Кузина Е.А., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Получение стойких супергидрофобных покрытий на поверхности краски с применением лазерной обработки и нанесения гидрофобизатора // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 453–464.
 17. Серенко О.А., Мешков И.Б., Афанасьев Е.С., Кузина Е.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б., Музафаров А.М. Кристаллизация капель воды на модифицированных покрытиях на основе полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 465–474.
 18. Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashenninikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // Polymers. 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
 19. Чулкова Е.В., Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Исследование прочности адгезионного контакта льда на поверхностях с различным смачиванием // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 2. С. 192–199.
 20. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 274–300.
 21. Уколов А.И., Попова Т.Н. Эффективность применения коммерческих супергидрофобных покрытий в приложениях морской индустрии // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 475–487.