
**НАНОРАЗМЕРНЫЕ
СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ**

УДК 542.87+543.422.3-74

**НОВЫЙ ПОДХОД
К СОЗДАНИЮ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

© 2019 г. Ю. М. Шульга^{a, b, *}, А. В. Мележик^c, Е. Н. Кабачков^{a, d}, Ф. О. Милович^b,
Н. В. Лысков^a, А. Г. Ткачев^c, Е. П. Редкозубова^c

^aФГБУН Институт проблем химической физики РАН
Россия 142432, Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Россия 119049 Москва, Ленинский проспект 4

^cФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет
Россия 392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1

^dНаучный центр РАН в Черноголовке
Россия 142432, Черноголовка, ул. Лесная, д. 9

*E-mail: yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

После доработки 23.08.2018 г.

Принята к публикации 30.08.2018 г.

Предложен новый подход к созданию супергидрофобных поверхностей. Суть метода основана на расслоении композитов, один из компонентов которых при плавлении “выталкивает” на поверхность второй компонент, который остается в твердой фазе и частицы которого имеют форму, обеспечивающую соответствующую шероховатость поверхности. В качестве примера был выбран композит политетрафторэтилена (плавкий компонент) с малослойными графеновыми нанопластинами.

Ключевые слова: малослойные графеновые нанопластины, политетрафторэтилен, ИК спектроскопия, проводимость, супергидрофобность

DOI: 10.1134/S0023119319010121

ВВЕДЕНИЕ

Супергидрофобными принято называть поверхности, которые имеют контактные углы смачивания, превышающие 150° [1]. Такие текстурированные не смачивающие поверхности легко обнаруживаются в природе в виде листьев растений или крыльев насекомых. В принципе, супергидрофобные поверхности могут быть получены синтетически с помощью литографии, плазменной обработки, химического осаждения и других технически сложные методов [1, 2].

Для плоской поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ) краевой угол смачивания равен 108° – 110° [2–4]. Добиться эффекта супергидрофобности на изделии из ПТФЭ можно только путем придания его поверхности соответствующей шероховатости. В настоящем сообщении мы описываем новый достаточно простой метод придания супергидрофобности поверхности ПТФЭ путем введения в полимер малослойных графеновых нанопластинок (МГНП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника ПТФЭ была выбрана водная фторопластовая суспензия марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащая 60 мас. % фторопласта-4, кроме того, ОП-7 – в качестве стабилизатора, остальное – вода. МГНП является также товарным продуктом, выпускаемым ООО НаноТехЦентр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание графена в пасте 15–16%. Методы получения графена описаны в публикациях [5–7].

Пленки ПТФЭ с добавками МГНП получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием. Далее смесь наносили ровным слоем на стеклянную пластину, сушили и затем отжигали при температуре 370°C . Как правило, наносили и спекали два слоя толщиной порядка 10 мкм каждый, потому что толстые слои фторопласта-4 при спекании растрескиваются. Полученная пленка после отжига имела темный матовый цвет. Были получены пленки с содержанием МГНП 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. %.

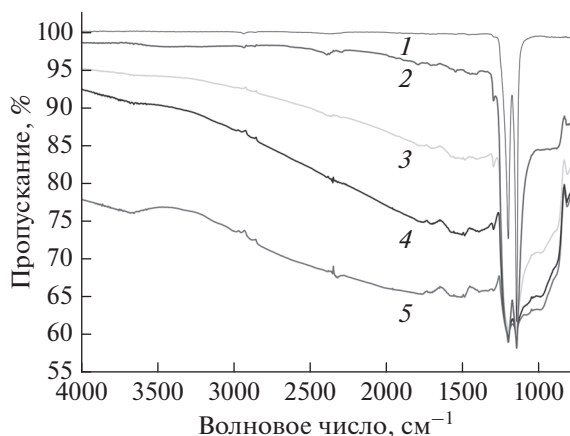


Рис. 1. ИК спектры чистого ПТФЭ (кривая 1) и с добавками МГНП 2% (кривая 2), 4% (кривая 3), 5% (кривая 4) и 6% (кривая 5).

ИК-спектры пленок в диапазоне от 675 до 4000 см^{-1} были получены с использованием Фурье-спектрометра "Perkin Elmer Spectrum 100" с приставкой UATR. Электропроводность материала композитных пленок была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе при комнатной температуре (25°C) на воздухе. Измерения осуществляли с помощью потенциостата/гальваностата Р-30S (ООО "Элинс", Россия). Контактный угол смачивания по воде измеряли на приборе ОСА 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5910LV (энергия электронов 20 кВ, давление в камере 2×10^{-5} Па).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны [8]. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей С–F. Для полимера, полученного методом низкотемпературной пострадационной полимеризации [9], эти полосы находятся при 1206 и 1151 см^{-1} (рис. 1, кривая 1).

При введении добавки полосы поглощения валентных колебаний связей С–F заметно уширяются, фон становится наклонным и уменьшается фоновое пропускание по всему спектру, причем, чем больше концентрация добавки, тем меньше пропускание. Последнее обстоятельство мы связываем с тем, что добавка графена выступает как серый светофильтр в видимой и ИК области, а также с ростом проводимости образцов с увеличением концентрации добавки.

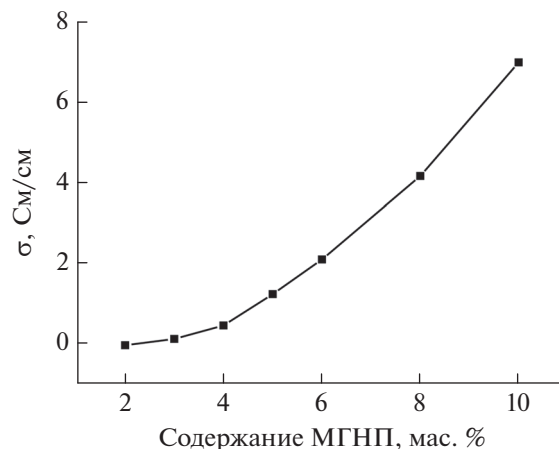


Рис. 2. Зависимость проводимости пленок от содержания МГНП.

Действительно, объемная проводимость исследованных образцов (σ) увеличивается почти на 4 порядка от значения 9.5×10^{-4} См/см для образца с содержанием МГНП 2 мас. % до значения 7.04 См/см для образца с содержанием МГНП 10 мас. % (рис. 2). Перколяционный порог для МГНП в матрице ПТФЭ находится в районе 3 мас. %.

На рис. 3 представлена зависимость контактного угла смачивания для наших пленок от содержания в них МГНП. Видно, что с увеличением содержания графеновых частиц контактный угол растет. Причем зависимость в изученном диапазоне добавок описывается линейной зависимостью, путем экстраполяции которой можно оценить, что контактный угол равный 150° может быть получен при содержании МГНП менее 15 мас. %.

Особенности рельефа поверхности можно видеть на ее фотографии, полученной с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Характерные размеры выступающих частиц находятся в пределах от 0.1 до 1.2 мкм. По форме выступающие частицы можно приписать как к графеновым нанопластинам, так и к глобулам ПТФЭ. Очевидно, что за формирование шероховатости поверхности ответственны процессы, происходящие при формировании пленок. Среди этих процессов отметим агрегацию графеновых нанопластинок и частиц фторопласта-4 при высушивании водной дисперсии и газовыделение продуктов окисления поверхностно-активных веществ, которые использовали для стабилизации суспензий как ПТФЭ, так и МГНП. Поскольку температура отжига пленок (370°C) выше температуры плавления ПТФЭ (приблизительно 330°C), то можно полагать, что при этом происхо-

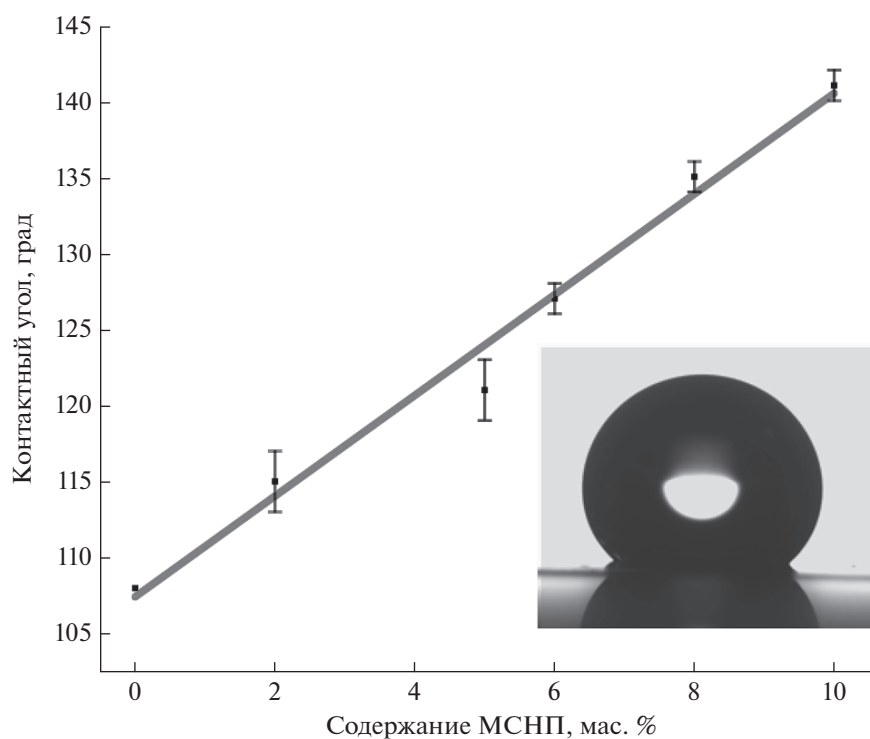


Рис. 3. Зависимость контактного угла от содержания МГНП. На вставке профиль капли воды на пленке с содержанием МГНП 10 мас. %.

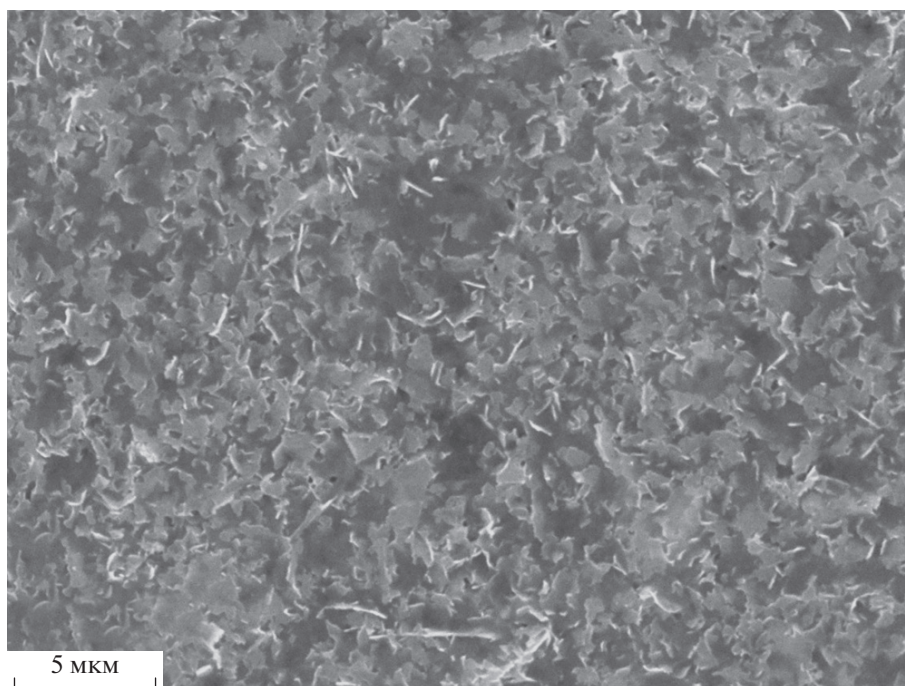


Рис. 4. Фотография СЭМ шероховатой поверхности пленки с содержанием МГНП 10 мас. %.

дит расслоение композита. В частности, на поверхность вытесняются покрытые расплавленным полимером частицы МГНП, которые и создают требуемую шероховатость. Нельзя также исключать, что структура поверхности частично формируется уже при высушивании пленок.

В качестве заключения отметим, что поверхность, сформированная описанным в настоящей работе способом, механически должна быть более устойчивой в широком температурном диапазоне по сравнению с природными супергидрофобными поверхностями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carré A., Mittal K.L.* “Superhydrophobic surfaces” (books.google.com), 2009.
2. *Бузник В.М.* // *Авиационные материалы и технологии.* 2013. № 1. С. 29.
3. *Smith S.M., Taft B.S., Moulton J.* // *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)* 2014. № 5.6. P. 1. doi 10.5098/hmt.5.6
4. *Franken A.C.M., Nolten J.A.M., Mulder M.H.V., Barge-man D., Smolders C.A.* // *J. Membrane Sci.* 1987. V. 33. P. 315.
5. *Melezhyk A.V., Tkachev A.G.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014. V. 5. № 2. P. 294.
6. *Melezhyk A.V., Kotov V.A., Tkachev A.G.* // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology,* 2016. V. 16. № 1. P. 1067.
7. *Melezhyk A.V., Pershin V.F., Memetov N.R., Tkachev A.G.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2016. V. 11. № 7–8. P. 421.
8. *Liang C.Y., Krimm S.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. № 3. P. 563.
9. *Shulga Y.M., Vasilets V.N., Kiryukhin D.P., Voylov D.N., Sokolov A.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 9865.