

На правах рукописи

ПАШИНИН Андрей Сергеевич

**Создание и исследование супергидрофобных покрытий на поверхности
полимерных электроизоляционных материалов**

Специальность 02.00.04 - физическая химия
02.00.11 - коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной
степени кандидата химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН
Бойнович Людмила Борисовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Чуппина Светлана Викторовна

доктор физико-математических наук
Соболев Владимир Дмитриевич

Ведущая организация: Учреждение Российской Академии наук
Институт химии Дальневосточного
отделения РАН

Защита состоится 6 октября 2011 г. в 15 часов на заседании диссертационного
совета Д 002.259.02 при Учреждении Российской академии наук Институте
физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН по адресу:
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, к.4, ИФХЭ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
ИОНХ РАН по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан сентября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.259.02,
кандидат химических наук

Платонова Н. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В условиях роста производства и потребления электроэнергии в России и в мире, возрастающего износа электросетей и линий электропередач, а также истощения запасов полезных ископаемых, играющих роль топлива для электростанций, чрезвычайно остро встаёт вопрос снижения потерь электроэнергии в ходе её транспортировки. Одной из основных причин таких потерь являются токи утечки по поверхности изоляторов. Это явление наблюдается даже при эксплуатации наиболее совершенных на сегодняшний день изоляторов, выполненных из силиконовых резин. При этом до сих пор практически неисследованы процессы, происходящие в поверхностном слое изоляторов в атмосферных условиях. Таким образом, выявление механизма токов утечки по поверхностям силиконовых изоляторов является важной и актуальной задачей, которая представляет интерес как с практической точки зрения, так и с точки зрения теоретических вопросов физической и коллоидной химии. Одним из наиболее перспективных путей решения проблемы токов утечки является создание на поверхности электрических изоляторов супергидрофобных нанокompозитных покрытий, для которых наблюдается явление самоочистки поверхности под воздействием атмосферных осадков.

Цели данной работы можно подразделить на практические и теоретические. С точки зрения фундаментальной науки необходимо было понимание природы и механизмов различных физико-химических процессов, имеющих место в поверхностных слоях гидрофобных и супергидрофобных материалов в условиях воздействия различных факторов окружающей среды. Ранее этот вопрос практически не был исследован в литературе.

Практической целью было получение и исследование основных свойств супергидрофобных покрытий, снижающих токи утечки по поверхностям полимерных изоляторов.

Научная новизна:

- предложены методы изучения и исследованы механизмы взаимодействия различных гидрофобных материалов с водными средами;
- разработаны способы получения многомодальной шероховатости поверхности путём осаждения смачивающих плёнок нанодисперсий;
- экспериментально показано существование смачивающих плёнок на поверхности гидрофобных материалов и предложен метод оценки их толщин;
- установлен механизм гидрофобности покрытий на основе нанотрубок нитрида бора.

Практическая значимость работы:

- разработаны перспективные для промышленного производства супергидрофобные покрытия для силиконовых изоляторов, позволяющие значительно снизить потери электроэнергии на линиях электропередач.

– Проведены комплексные испытания воздействия различных факторов на электроизоляционные и гидрофобные свойства разработанных покрытий.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей и обработки данных эксперимента.

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработка экспериментальных методик долговременного исследования динамического угла смачивания, а также характеристики состояния поверхности посредством измерений поверхностного удельного сопротивления.

- создание композитных нанотекстурированных супергидрофобных покрытий с использованием наночастиц наполнителя и фтороксисиланов.

- особенности взаимодействия различных гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами.

- результаты комплексных испытаний устойчивости функциональных свойств супергидрофобных покрытий при воздействии различных агрессивных факторов окружающей среды.

- результаты исследования процессов образования и роста смачивающих/адсорбционных плёнок на поверхностях гидрофобных и супергидрофобных материалов в условиях повышенной влажности.

- механизм супергидрофобности покрытий на основе нанотрубок нитрида бора.

Апробация работы.

Общее содержание работы и отдельные её результаты были изложены в следующих докладах на научных и научно-технических конференциях:

- 1) 9th Conference of Hungarian Colloid Society, Szofok, Hungary, 2007.
- 2) ECIS 2008 Conference and COST D43 Workshop, Cracow, Poland, 2008.
- 3) 13th IACIS international conference on surface & colloid science/83rd ACS colloid & surface science symposium, New York, USA, 2009.
- 4) XIVth International Conference on Surface Forces. Moscow, 2010.
- 5) 13th European Student Colloid Conference. Falkenberg, Sweden, 2011.
- 6) Конференции молодых учёных, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия»-2007, 2008, 2009, 2010. В 2007 году на конкурсе-конференции молодых учёных ИФХЭ РАН работа была отмечена премией им. академика Б.В. Дерягина.
- 7) Всероссийские семинары «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» 2009, 2010, 2011.

8) Конференции Rusnanotech 2008, 2010. Секция «Нанотехнологии в энергетике, наномеханика и наноплазма».

Некоторые практически значимые результаты работы были представлены на выставках:

1) Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Пашинин А. С., Музафаров А.М., Мышковский А.М. «Специальные гидрофобные покрытия для снижения токов утечки по поверхности силиконовых изоляторов», 6-я Международная специализированная выставка "ЛабораторияЭкспо-2008", Москва, ВВЦ, 21–24 октября 2008.

2) Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. «Супергидрофобные покрытия для снижения токов утечки по поверхности силиконовых изоляторов», 18-я Вьетнамская международная промышленная ярмарка «VIIF-2009», 20—24 октября 2009, г. Ханой, Вьетнам.

3) Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Пашинин А. С. «Супергидрофобные покрытия для снижения токов утечки по поверхности силиконовых изоляторов», Международная выставка "IENA 2010", Германия, Нюрнберг, 28 - 31 октября 2010 (Диплом и Золотая медаль выставки).

4) Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Пашинин А. С., Музафаров А.М., Мышковский А.М. «Специальные гидрофобные покрытия для снижения токов утечки по поверхности силиконовых изоляторов». Инновационный конкурс в рамках форума «Exporrigity'2010», Москва, Экспоцентр, 7-9 декабря 2010 (Диплом выставки)

По результатам выполненных исследований опубликовано 5 статей в рецензируемых международных журналах и российских журналах, входящих в перечень ВАК, 7 материалов конференций и получен один патент РФ.

Объём и структура работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованной литературы. Содержание диссертации изложено на 196 страницах печатного текста, содержит 10 таблиц, 86 рисунков. Список использованной литературы включает 248 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы. Вкратце рассмотрены существующие работы по изучению старения и деградации свойств полимерных электрических изоляторов в атмосферных условиях. Обсуждены выявленные на сегодняшний день причины ухудшения их эксплуатационных свойств, связанные с изменением состояния поверхности. Рассмотрены условия, необходимые для придания поверхности супергидрофобных свойств. Выполнен обзор существующих экспериментальных и теоретических подходов к созданию супергидрофобных поверхностей. Проанализированы различные, описанные в литературе, методики измерения

углов смачивания. На основе проведённого обзора литературных данных обоснованы и сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе описаны разработанные методики характеристики гидрофобных и электроизоляционных свойств исследуемых образцов. Для количественной характеристики гидрофобности использовалась величина угла смачивания, а для более детального описания супергидрофобного состояния дополнительно определяли угол скатывания. Измерения проводились на уникальной специализированной установке, созданной в ИФХЭ РАН, использующей метод цифровой обработки видеоизображений сидящей капли. При вычислении угла смачивания, осуществлявшемся с помощью специальной программы, профиль капли описывался кривой Лапласа. Одновременно с углом смачивания установка позволяет измерять контактный диаметр сидящей капли. Ряд характеристик установки, таких как отсутствие вибраций капли, высокая точность ориентирования камеры и исследуемого образца относительно направления гравитационного поля, высокое разрешение используемой видеокамеры (размер пикселя 5,2 мкм), квадратная форма пикселей матрицы, высокая скорость записи изображений с разрешением 1280x1024 пикселя и т.д., обусловили два серьёзных преимущества применявшейся установки перед её аналогами, а именно высокую точность измерений и возможность проведения исследований в режиме *in situ*. Отдельно был рассмотрен вопрос о влиянии объёма капли на краевой угол. Выполнены статистические исследования зависимости краевого угла от контактного диаметра капли для трёх различных поверхностей: гидрофильной германиевой пластины, свойства которой близки к свойствам идеализированной системы (пластина являлась гладкой и химически однородной) и двух изученных в ходе работы супергидрофобных поверхностей. Было показано, что изменение контактного диаметра капли в изученном интервале значений практически не влияет на величину краевого угла (см. напр. рис. 1), что позволяет утверждать, что представленные в работе данные по краевым углам без указания значений контактных диаметров сидящих капель полностью отражают состояние исследованных поверхностей с точки зрения гидрофобных свойств. Необходимо подчеркнуть, что значительная величина разброса измеренных значений краевого угла не связана с погрешностью измерений. Измерения краевого угла на 10 последовательно снятых изображениях одной и той же капли демонстрируют ошибку не более 0,2 градуса. Таким образом, наблюдаемый разброс обусловлен исключительно неоднородностью исследуемой поверхности.

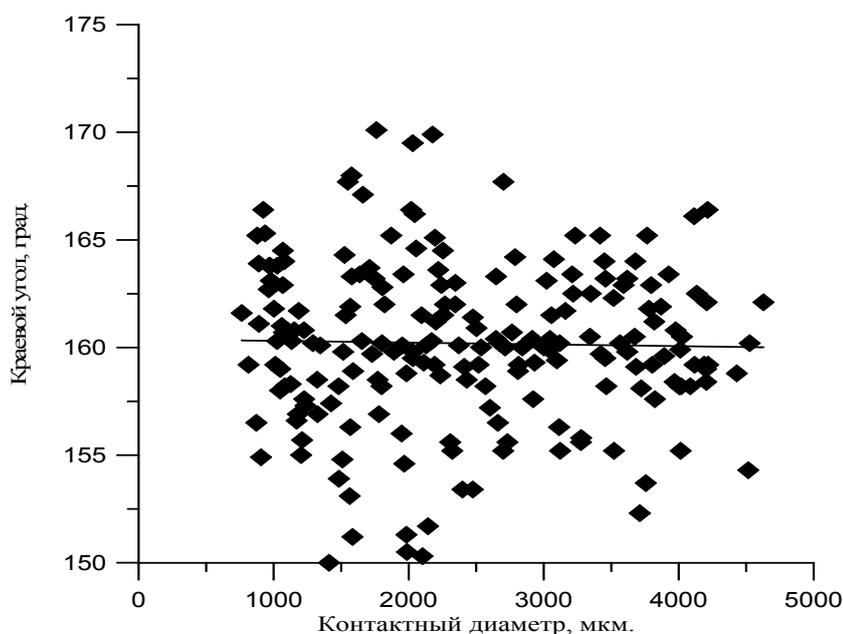


Рис. 1. Зависимость краевого угла от контактного диаметра сидящей капли на поверхности покрытия на основе нанотрубок нитрида бора и её линейная аппроксимация. Наклон прямой, полученной в результате линейной аппроксимации, составляет $-8.3 \cdot 10^{-5}$.

Особый интерес для понимания природы процессов, протекающих на поверхности при контакте с водными средами, представляло изучение зависимостей углов смачивания от времени контакта капли с подложкой (динамики смачивания). Для получения таких зависимостей была разработана экспериментальная методика, позволяющая минимизировать интенсивность процесса испарения капли и проводить эксперименты по изучению динамик смачивания в течение более 10 суток. Образец помещался внутрь экспериментальной ячейки, в которой поддерживалась 100% влажность. При этом данные по контактному диаметру капли позволяли однозначно определять измеряемые в ходе исследований динамик смачивания краевые углы как углы натекания.

Для измерения удельного поверхностного сопротивления применялся сертифицированный тераомметр ТОММ-1 производства НПП "Норма". Образец помещался в измерительную камеру с двумя измерительными кольцевыми электродами концентрической конфигурации и одним защитным, что позволяло исключать вклад объёмных слоёв образца в измеряемое значение удельного поверхностного сопротивления. Рабочее напряжение при измерениях сопротивления высокоомных диэлектрических материалов составляло 1000 В. Прибор, в качестве выходных данных, выводит на цифровое табло удельное поверхностное сопротивление при 20°C. Измерения поверхностного удельного сопротивления в силу своих некоторых специфических особенностей потребовали разработки унифицированных методик. Для снятия статического заряда перед измерениями использовались как процедура, описанная в ГОСТ 24222-80 и заключающаяся в выдержке в

течение нескольких часов между двумя слоями проводящего материала (например, фольги), так и метод циклической перезарядки, в ходе которого образец последовательно помещался между электродами, напряжение между которыми дискретно уменьшалось до 0 В. Каждое снижение напряжения сопровождалось переворачиванием образца. Наконец, если перед измерением образец находился длительное время в контакте с водной средой или парами воды, процедуры предварительного снятия остаточного заряда не требовалось. В ходе измерений поверхностного удельного сопротивления диэлектрических образцов имеет место поляризация образца под действием высокого напряжения. Возникающие при этом токи смещения зависят от времени и характеристик исследуемого объекта, что приводит к росту поверхностного сопротивления во времени. В связи с этим было выбрано определённое время после помещения образца под напряжение, когда следовало регистрировать показания прибора, равное 3 минутам. Для каждого образца проводилось не менее 5–7 циклов измерений с выполнением процедур снятия заряда.

Также были разработаны методики изучения взаимодействия водных сред и паров воды с гидрофобными поверхностями по изменению удельного поверхностного сопротивления и разработан метод оценки толщины смачивающих/адсорбционных плёнок на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях. Для формирования смачивающих/адсорбционных плёнок на поверхности, образец перед измерениями поверхностного удельного сопротивления некоторое время экспонировался в условиях 100% влажности.

Для исследования влияния непосредственного контакта с водными средами на проводимость поверхностного слоя материала, образец на некоторое время помещался под толстый слой воды. Перед измерением поверхностного сопротивления жидкость с поверхности образца удаляли при помощи обеззоленного фильтра.

Третья глава посвящена исследованиям по разработке супергидрофобных покрытий для электротехнической силиконовой резины. Первый этап работ был связан с подбором гидрофобных агентов – веществ, адсорбция которых на твердой поверхности снижает ее поверхностную энергию. В рамках совместных работ с Институтом синтетических и полимерных материалов им. Н.С.Еникополова РАН было проанализировано влияние структуры и химического состава гидрофобных агентов на смачивание поверхностей с тонким нанометровым слоем гидрофобного агента.

Выбор гидрофобных агентов был продиктован в первую очередь двумя соображениями: необходимостью обеспечения удовлетворительной для промышленных нужд адгезии покрытия к подложке, а также высоких значений юнговского краевого угла. Присутствующие в структуре молекул гидрофобных агентов метокси-, этокси-, метиламинные и галогенидные функциональные группы образуют химические связи с поверхностью, обуславливая хорошую адгезию к силиконовой резине. Высокие значения юнговских углов связаны с присутствием в составе молекулы фторированной

углеродной цепи. Применённые вещества могут быть использованы одновременно как гидрофобные и связующие агенты в процессе формирования нанокомпозитных супергидрофобных покрытий.

С целью выбора из ряда гидрофобных агентов вещества, покрытия на основе которого имеют наилучшую адгезию к подложке и наибольший угол смачивания водой, гладкие плёнки различных гидрофобных агентов были нанесены на подложки, и проведено сравнение характеристик полученных покрытий. Наилучшую адгезию к поверхности и одновременно высокое значение краевого угла удалось получить в случае покрытий на основе 1-(3-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторогептил)-окси)пропил)-N,N,N-триметилсилантриамина, который и использовался в дальнейшем. Следующим этапом работы стало создание текстурированных супергидрофобных покрытий с использованием выбранного гидрофобного агента. Для создания текстуры применялись частицы аэросила промышленной марки «ОРИСІЛ-380» с удельной поверхностью 365 м²/г и размером частиц 20-200 нм. В качестве метода нанесения покрытия был выбран наиболее быстрый и простой по процедуре метод испаряющейся капли. Полученные покрытия характеризовались углом смачивания свыше 160°. Было проведено исследование полученного покрытия методом атомно-силовой микроскопии, которое подтвердило, что его поверхность имеет многомодальную шероховатость (см. рис. 2).

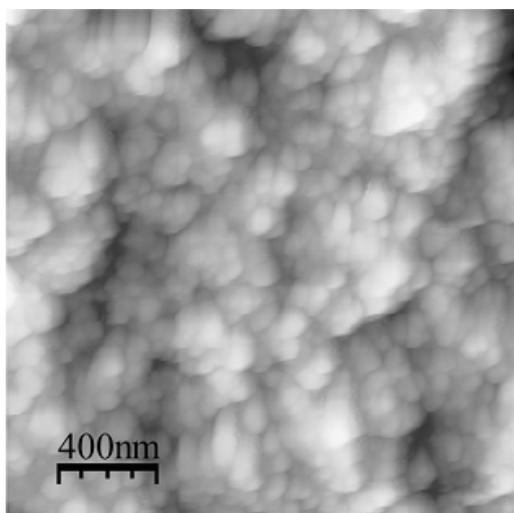


Рис. 2. Изображение супергидрофобного покрытия на поверхности силиконовой резины ПЗ303, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

В четвёртой главе было изучено взаимодействие традиционных гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами и связанное с ним возникновение поверхностных токов утечки. Зависимости краевых углов сидящей капли на поверхности гидрофобных материалов различной химической природы от времени контакта капли с подложкой показали снижение углов с течением времени (рис. 3).

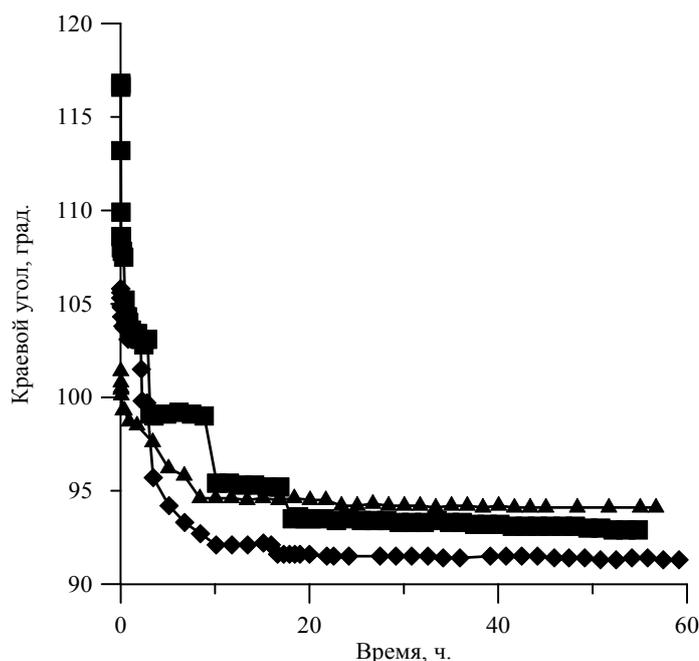


Рис. 3. Зависимости краевых углов капель дистиллированной воды на поверхности силиконовой резины (квадратные символы), тефлона (треугольные символы) и стекла, покрытого плоской плёнкой гидрофобного агента (ромбические символы) от времени контакта капли с подложкой.

Уменьшение углов во времени объясняется несколькими факторами. Прежде всего, в течение нескольких первых минут происходит быстрое падение угла, связанное с вытеснением воздуха, захваченного в неровностях в момент установления первоначальной квазиравновесной формы капли на подложке. Вторая причина имеет место для силиконовых резин и состоит во внедрении молекул воды из капли вглубь силиконовой матрицы. Такое внедрение, с одной стороны, вызывает гидрофилизацию силикона, а с другой стороны, приводит к изменению рельефа поверхности вследствие набухания поверхностных слоёв. В случае электротехнических силиконовых резин полученные результаты позволили сформулировать физический механизм возникновения поверхностных токов утечки при контакте с водными средами. Проникновение воды, как в поверхностные, так и в объёмные слои материала изолятора, приводит к возрастанию поверхностной проводимости силиконовой матрицы. Анализ динамики падения угла смачивания на всех видах исследованных поверхностей позволил предположить, что одной из причин снижения гидрофобности является образование смачивающих/адсорбционных пленок на поверхности гидрофобных и супергидрофобных материалов при их контакте с водными парами. Необходимо подчеркнуть, что долгое время в литературе полагалось, что молекулы воды не адсорбируются на гидрофобные и супергидрофобные поверхности. Поэтому в данной работе ставилась задача непосредственного изучения условий образования и определения толщин пленок воды на

высокогидрофобных поверхностях.

С этой целью были проведены измерения удельного поверхностного сопротивления силиконовой резины и фторопласта-4 при различных временах выдержки образцов в условиях 100% влажности, результаты которых приведены на рис. 4. Из полученных данных следует, что, несмотря на отличия в химическом строении, оба гидрофобных материала характеризуются очень значительным снижением удельного поверхностного сопротивления даже при малых временах экспонирования в насыщенных парах. По специально разработанной методике были оценены толщины смачивающих пленок (рис. 5). Анализ полученных данных позволяет утверждать, что на обоих гидрофобных материалах образуются неожиданно толстые слои. Нужно отметить, что полученные значения толщины могли быть завышены по двум причинам. Во-первых, наличие в поверхностном слое технического материала водорастворимых примесей, понижающих давление паров над раствором, должно вызывать увеличение равновесной толщины пленки с ростом времени нахождения пленки на поверхности. Такое явление вызвано тем, что диффузия водорастворимых примесей внутрь адсорбционной/смачивающей пленки ведет к образованию поверхностного раствора, по отношению к которому пары чистой воды оказываются пересыщенными. В результате толщина пленки раствора на поверхности гидрофобного материала будет выше, поскольку соответствует равновесию не с насыщенными, а с пересыщенными парами. Вторая причина, приводящая к кажущемуся утолщению пленки, связана с тем, что взаимодействие воды с поверхностью материала может приводить к значительному увеличению содержания воды в поверхностном слое полимерной матрицы. Как следствие, толщина пленки оказывается чувствительной к величине поверхностного удельного сопротивления материала и неучет такой зависимости может давать кажущееся увеличение толщины пленки. Для проверки влияния двух вышеописанных факторов на рассчитанные толщины смачивающих пленок были проведены три серии дополнительных экспериментов. В первой серии экспериментов образцы обоих материалов подвергались дополнительной отмывке, при которой должно обеспечиваться значительное снижение количества водорастворимых примесей в поверхностных слоях материала. Отмывка заключалась в трехчасовом кипячении в дистиллированной воде с последующей выдержкой в холодной дистиллированной воде в течение недели. Равновесные толщины пленок на обеих поверхностях после дополнительной отмывки падают очень значительно (рис. 5). Вторая и третья серии экспериментов были направлены на выяснение изменения удельного поверхностного сопротивления, относящегося непосредственно к поверхностному слою гидрофобного материала, в процессе контакта с водной средой. Для этого в экспериментах второй серии рабочая поверхность образца выдерживалась под слоем воды в течение длительного времени и, поскольку непосредственно перед измерением с поверхности образца смачивающая пленка удалялась, то измеряемое значение поверхностного сопротивления отражало именно изменения в поверхностном слое. Из

полученных данных следует, что, хотя проводимость поверхностного слоя возрастает за счет внедрения молекул воды внутрь полимерной матрицы, имеет место насыщение поверхностного слоя, достигаемое, при комнатной температуре, в течение 5 суток. При этом величины удельного поверхностного сопротивления значительно выше аналогичных значений, получаемых для поверхности, покрытой смачивающей пленкой. Наконец, в третьей серии экспериментов образцы резины и фторопласта-4 выдерживались длительное время в водяных парах, после чего смачивающая пленка с поверхности удалялась бумажным фильтром, и измерялось поверхностное сопротивление. Результаты этой серии экспериментов показывают, что при выдержке гидрофобных материалов в парах до двух часов и последующем удалении смачивающей пленки удельное поверхностное сопротивление резины падает, по сравнению с величиной, характеризующей сухой материал, очень незначительно, в то время, как для фторопласта-4 остается неизменным. Таким образом, изменение поверхностного сопротивления гидрофобных материалов за счет проникновения молекул воды в поверхностный слой мало. Совместный анализ результатов всех трех серий экспериментов позволяет утверждать, что на гидрофобных материалах в присутствии насыщенных паров воды образуются смачивающие пленки воды.

Безусловный интерес представлял также вопрос о существовании и толщине смачивающих пленок на поверхности супергидрофобных материалов. Для этого нами было измерено удельное поверхностное сопротивление силиконовой резины с нанокompозитным супергидрофобным покрытием при различных временах выдержки образцов как в условиях 100% влажности, так и при непосредственном контакте с водной фазой. Данные по изменению удельного поверхностного сопротивления супергидрофобного образца при выдержке в насыщенных парах приведены на рис. 4, а толщины адсорбционных пленок показаны на рис. 5. Из данных рис. 5 следует, что для супергидрофобных поверхностей характерно значительно более слабое, чем для гидрофобных, взаимодействие с парами воды, что хорошо согласуется с данными по динамике смачивания. Толщины пленок, возникающих при адсорбции на таких поверхностях, указывают на образование незаполненных монослоев. Анализ изменения удельного поверхностного сопротивления супергидрофобного образца, находящегося в непрерывном контакте со слоем воды, показывает, что взаимодействие молекул воды с супергидрофобной поверхностью существенно менее интенсивное, чем в случае гидрофобной поверхности силиконовой резины, на что указывают более высокие значения поверхностного сопротивления.

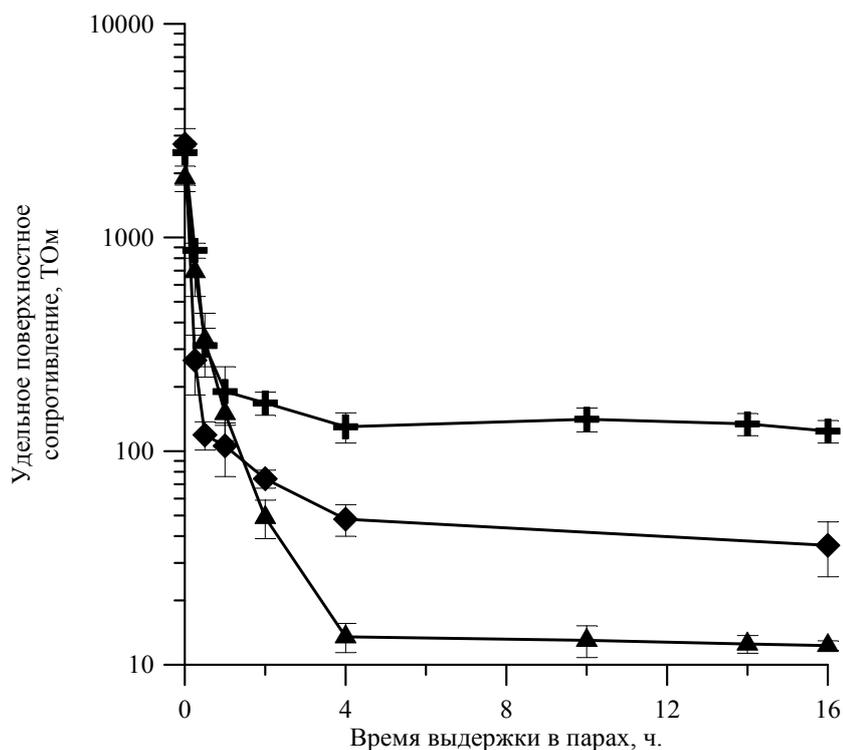


Рис. 4. Зависимость удельного поверхностного сопротивления силиконовой резины ПЗ303 с супергидрофобным покрытием (крестообразные символы), а также прошедших дополнительную отмывку образцов силиконовой резины ПЗ303 (треугольные символы) и фторопласта-4 (ромбические символы) от времени экспозиции образца в насыщенном водяном паре.

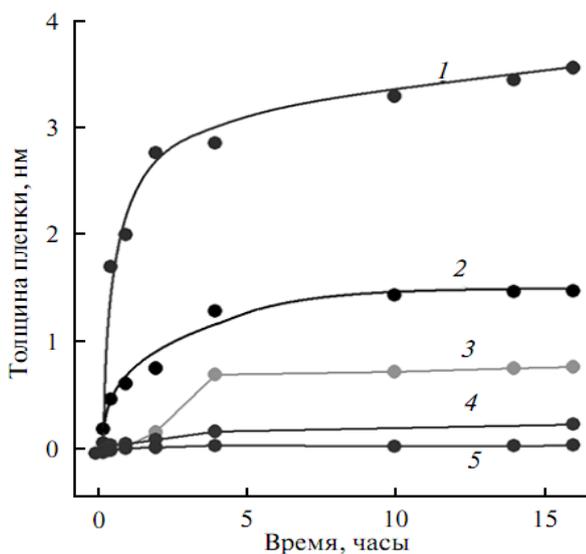


Рис. 5. Кинетика роста пленок воды на гидрофобных материалах при адсорбции из насыщенных паров. 1 – фторопласт-4, 2 – силиконовая резина, 3 – силиконовая резина после дополнительной отмывки, 4 – фторопласт после дополнительной отмывки, 5 – силиконовая резина с супергидрофобным покрытием.

Взаимодействие супергидрофобных покрытий с водными средами было изучено также в более жёстких условиях многодневной предварительной выдержки образцов в воде. Было показано, что значения угла свыше 150° в сочетании со скатыванием капель тестовой жидкости сохраняются в течение более месяца выдержки в воде. При этом метод изучения динамик смачивания оказался значительно более чувствительным к происходящим процессам взаимодействия материалов с водными средами (рис. 7), чем метод измерения статических углов смачивания (рис. 6).

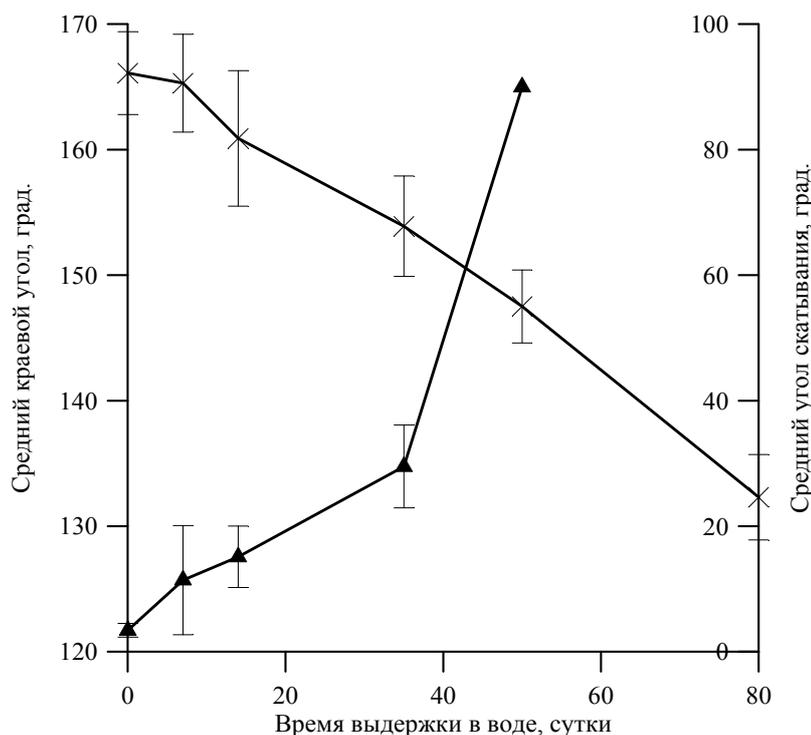


Рис. 6. Зависимости средних (начальных) краевых углов (крестообразные символы) и углов скатывания (треугольные символы) капель дистиллированной воды на поверхности силиконовой резины с текстурированным супергидрофобным покрытием от времени предварительной выдержки образца в дистиллированной воде.

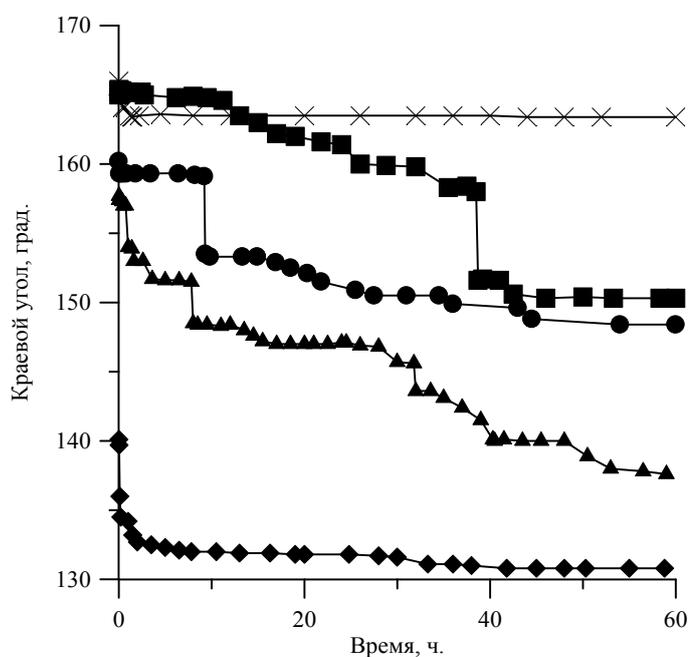


Рис. 7. Зависимости краевых углов сидящих капель дистиллированной воды от времени контакта с супергидрофобным покрытием на поверхности силиконовой резины при различных временах предварительной выдержки в воде: крестообразные символы – до помещения в воду; квадратные символы – 1 неделя в воде; круглые символы – 2 недели в воде; треугольные символы – 1 месяц в воде; ромбические символы – 80 дней в воде.

Описанные выше исследования позволили сделать вывод о высокой устойчивости разработанных нами супергидрофобных покрытий в условиях непрерывного контакта с водными средами. Более высокие, чем для традиционных полимерных материалов, значения краевых углов сохраняются в течение длительных промежутков времени.

В пятой главе описаны результаты испытаний полученных супергидрофобных покрытий к воздействию различных агрессивных факторов окружающей среды. Были проведены испытания устойчивости покрытия при контакте с органическими растворителями, воздействии высоких и низких температур, а также экспонирования в атмосферных условиях (климатические испытания). Исследования взаимодействия супергидрофобных покрытий с органическими растворителями (этиловый спирт, октан, ацетон) продемонстрировали долговременную устойчивость (более 200 суток) супергидрофобных свойств при контакте с этиловым спиртом. При выдержке в октане медленный рост угла скатывания и снижение угла смачивания, по всей вероятности, связаны с набуханием силиконовой резины и механическим разрушением покрытия. Наиболее агрессивным из исследованных растворителей по отношению к покрытию оказался ацетон. Уже после 8 часов выдержки в ацетоне наблюдаемая в первый момент после установления контакта капли воды с подложкой супергидрофобность становится метастабильной, что было показано путём исследования динамики смачивания.

Климатические испытания устойчивости гидрофобных свойств были проведены для силиконовых резин марки П 3303 производства фирмы «Пента» как с супергидрофобным текстурированным покрытием, так и без него. Образцы с помощью системы зажимов фиксировались на испытательном стенде, который затем экспонировался в климатических условиях г. Москвы, вблизи автотрассы с интенсивным движением транспорта, на уровне пяти метров от земли. Угол наклона стенда в ходе испытаний составлял 15° . Результаты измерения краевых углов в ходе климатических испытаний позволили сделать несколько важных выводов. Во-первых, значения начальных краевых углов значительно изменяются в зависимости от времени года. Во-вторых, в ряде случаев для образцов без супергидрофобного покрытия были зарегистрированы значения углов смачивания, превышающие таковые для чистого образца. Подобное поведение связано с осаждением на поверхности материала частиц пыли, образующих определённую текстуру. В то же время высокие значения краевых углов в данном случае являются метастабильными, что было показано в ходе изучения соответствующих динамик смачивания. В-третьих, даже после 1,5 лет испытаний краевой угол для образца с покрытием значительно превышает таковой для образца без покрытия.

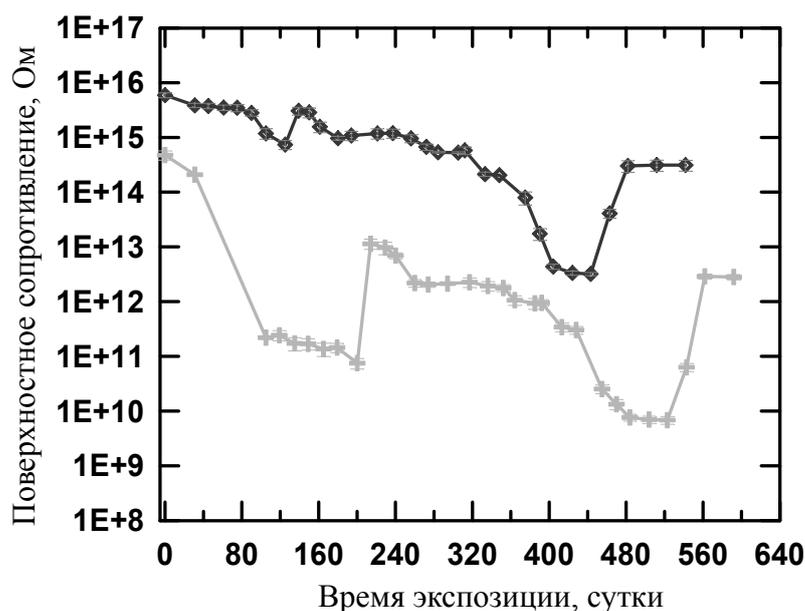


Рис. 8. Поведение поверхностного удельного сопротивления образцов электротехнической силиконовой резины с покрытием (ромбические символы) и без покрытия (крестообразные символы) в ходе климатических испытаний.

По результатам исследования изменения поверхностного удельного сопротивления в ходе климатических испытаний было показано (рис. 8), что при выдержке образцов в атмосферных условиях образцы полимерных изоляторов с супергидрофобным покрытием демонстрируют на несколько порядков более высокие значения поверхностного удельного сопротивления

на протяжении по крайней мере 1,5 лет эксперимента, в т.ч. в условиях 100% относительной влажности воздуха. При этом разработанное супергидрофобное покрытие в исходном состоянии является материалом, обладающим высоким удельным поверхностным сопротивлением порядка 10^{16} Ом, превышающим аналогичный показатель для электротехнической резины.

Последним этапом испытаний разработанных покрытий стало исследование термостойкости. Для изучения термостойкости покрытий были применены методы термогравиметрии, ИК спектроскопии, атомно-силовой и оптической микроскопии, анализа смачивания. Микроскопический анализ состояния поверхности покрытий до и после термообработки проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа Multimode с контроллером Nanoscope IV фирмы “Veeco” (США) при сканировании в полуконтактной моде. Динамический термогравиметрический анализ выполняли на анализаторе ТГА Q500 фирмы “TA Instruments” (США) с применением аргона в качестве рабочей среды. Скорость нагрева печи во всех случаях составляла $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Для получения информации об изменении химического состава покрытия при воздействии высоких температур использовали анализ спектров пропускания покрытий, наносимых на поверхность таблетки оптически прозрачного (в исследуемой области спектра) бромида калия. Спектры исследуемых образцов до и после температурной обработки записывали с помощью ИК Фурье спектрометра Nicolet 6700 (США). Гидрофобные свойства всех исследуемых покрытий характеризовали на основе измерения статических и динамических углов смачивания и углов скатывания для супергидрофобных поверхностей. Для изучения влияния температурной обработки на гидрофобные свойства покрытий применяли следующие режимы:

- 1) режим прогрева образца в сушильном шкафу Snoll 24 при однократном повышении температуры до требуемого значения и последующей выдержке образца при высокой температуре в течение 2 ч;
- 2) режим циклического изменения температуры образца с выдержкой при граничных температурах в течение 2 ч.

Результаты термического анализа исследуемого покрытия на силиконовой резине ПЗ303 и на предметном стекле представлены на рис. 9. Для сравнения на рис. 9а дана также термогравиметрическая кривая силиконовой резины без покрытия.

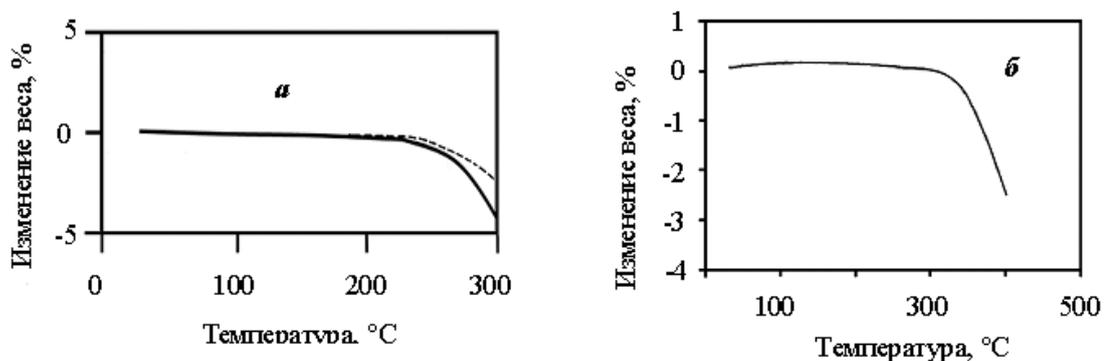


Рис. 9. Кривые термического анализа: а – супергидрофобное покрытие на силиконовой резине (штриховая линия) и исходная силиконовая резина без покрытия (сплошная линия), б – исследуемое покрытие на стеклянной подложке.

Из представленных данных следует, что значительные термически индуцированные изменения массы супергидрофобного покрытия обнаруживаются при температурах, превышающих 320°C, в то время как силиконовая резина демонстрирует снижение массы уже при температурах выше 200°C. Анализ ИК спектров поглощения покрытий в области валентных колебаний CF_2 групп, являющихся составной частью молекул гидрофобного агента, показал, что как интегральная интенсивность, так и высота полос 1198 и 1141 cm^{-1} , относимых к валентным симметричным и асимметричным C–F колебаниям, незначительно падают с ростом температуры обработки покрытия. Последнее указывает на процесс частичной возгонки гидрофобного агента при выдержке образца при высоких температурах. Сравнение изображений, полученных на оптическом и атомно-силовом микроскопах до и после температурной обработки покрытий, позволяет заключить, что при $150 < T < 200^\circ\text{C}$ удаление молекул гидрофобного агента главным образом происходит не из адсорбционных монослоев, покрывающих поверхность подложки и частиц наполнителя и обеспечивающих супергидрофобное состояние, а из нанонагрегатов, образованных избыточными молекулами гидрофобного агента при осаждении дисперсии на подложку. Таким образом, при температурах до 200°C процесс сублимации сопровождается частичным изменением поверхностной текстуры покрытия с достижением его более однородной структуры. На это же указывают и данные по измерению начальных углов смачивания покрытий и углов скатывания капель воды с поверхности покрытий, выдержанных при высоких температурах. Прогрев образца до температур ниже 200°C сопровождается незначительным ростом угла смачивания и уменьшением угла скатывания, что указывает на возрастание гидрофобности покрытий. Также было исследовано изменение смачивания силиконовой резины с супергидрофобным покрытием после прогрева при 260°C и стекла с супергидрофобным покрытием при 300°C. После обработки при 260°C, как показывает визуальный анализ, имеет место частичное

разложение силиконовой резины, сопровождающееся незначительным изменением формы и цвета образца. В то же время изучение гидрофобности покрытия показало, что при такой температурной обработке угол смачивания уменьшается от $161.8 \pm 5.1^\circ$ до $145.1 \pm 6.4^\circ$, что было связано с двумя различными процессами. Наблюдающаяся деградация покрытия, с одной стороны, вызвана деформацией подложки из силиконовой резины, а с другой – сублимацией гидрофобного агента из покрытия. Важность учета сублимации фторсилана подтверждается и изменением угла смачивания стеклянных подложек с супергидрофобным покрытием после температурной обработки образца при 300°C . Так, было обнаружено, что выдержка при этой температуре сопровождается уменьшением угла смачивания от $160.0 \pm 3.8^\circ$ до $91.8 \pm 6.8^\circ$, т.е. потерей высокогидрофобного состояния.

Особый интерес для практического применения представляло изучение гидрофобных свойств покрытия при циклических изменениях температуры, характерных для эксплуатации в атмосферных условиях. Анализ углов смачивания и скатывания на покрытиях, подвергнутых 100 циклам изменения температуры в интервале от -18 до $+25^\circ\text{C}$, позволяет однозначно рассматривать разработанные нами супергидрофобные покрытия, как термически устойчивые в исследованном интервале температур. Испытание покрытий на силиконовых резинах при циклическом изменении температуры в более широком интервале от -196 до $+25^\circ\text{C}$ показало, что после 10 циклов некоторая деградация гидрофобности, по видимому, имеет место, что следует из увеличения углов скатывания и их разброса в различных местах образца (табл. 1). Наблюдающееся снижение гидрофобности связано с механическими деформациями в образце и покрытии, возникающими за счет различия коэффициентов теплового расширения резины и покрытия при изменении температур в столь широких пределах.

Таблица 1. Зависимости средних краевых углов и углов скатывания от числа циклов выдержки в жидком азоте.

Число циклов	Угол смачивания	Угол скатывания
0	$161,1 \pm 1,4$	$5,1 \pm 1,1$
1	$160,9 \pm 3,7$	$7,6 \pm 2,9$
2	$161,8 \pm 0,5$	$8,2 \pm 2,6$
3	$160,3 \pm 3,0$	$7,3 \pm 4,6$
4	$160,7 \pm 2,9$	$9,5 \pm 5,6$
5	$160,2 \pm 3,7$	$8,2 \pm 2,9$
6	$161,1 \pm 2,8$	$8,7 \pm 2,6$
7	$160,1 \pm 4,3$	$9,7 \pm 4,4$
8	$160,9 \pm 3,5$	$10,0 \pm 3,4$
9	$160,8 \pm 4,6$	$10,0 \pm 1,9$
10	$160,6 \pm 3,9$	$10,1 \pm 2,5$

Таким образом, проведенные исследования показали, что супергидрофобные нанокompозитные покрытия, полученные с применением фторсиланов, характеризуются высокой температурной стойкостью в широком интервале температур. Было обнаружено, что главными факторами, лимитирующими стойкость покрытий при экстремально низких и высоких температурных обработках, являются несогласованность тепломеханических характеристик покрытия и подложки, на которую его наносят, и частичная возгонка гидрофобного агента из покрытия. В то же время негативное влияние первого фактора снижается за счет малой толщины покрытия, не превышающей 1–3 мкм, и хорошей адгезии покрытия к подложкам различной химической природы.

Наконец, испытания долговечности супергидрофобных свойств покрытий при циклических температурных нагрузках, характерных для атмосферных условий Центральной России, позволяют рассматривать разработанные супергидрофобные покрытия как новый, чрезвычайно перспективный вид функциональных покрытий для конструкционных материалов при температурах эксплуатации, не превышающих 200°C.

Шестая глава посвящена изучению механизма супергидрофобности покрытий на основе нанотрубок нитрида бора (далее - БННТ). Нужды промышленности обуславливают интерес к супергидрофобным материалам и покрытиям, температурная устойчивость которых превышает 200°C. В этой связи привлекают внимание недавно вышедшие работы, в которых были измерены чрезвычайно высокие углы смачивания водой подложек с покрытиями на основе нанотрубок. Особый интерес представляют нанотрубки нитрида бора. БННТ обладают рядом интересных свойств: они характеризуются достаточно большой шириной запрещенной зоны - по разным оценкам от 5,5 до 6 эВ, что позволяет рассматривать их как диэлектрик, проявляют высокую температурную и химическую стойкость, а также значительную механическую прочность. Термически БННТ устойчивы в атмосферных условиях до температур порядка 900-950 градусов Цельсия (при более высоких температурах начинается их окисление), что значительно превышает приведенный выше аналогичный показатель для традиционных гидрофобных и супергидрофобных материалов. Таким образом, БННТ могут выступать в роли представителя материалов принципиально нового класса - высокотемпературных гидрофобных материалов. Тем не менее, до сих пор были не исследованы два принципиально важных вопроса, касающиеся возможного применения покрытий на основе БННТ в этом качестве. Во-первых, был неизвестен характер воздействия высоких температур на их гидрофобные свойства. Во-вторых, оставался неясным фундаментальный вопрос о причинах гидрофобного состояния БННТ. Известно, что в других модификациях нитрид бора обладает весьма высоким значением поверхностной энергии (например, для кубического нитрида бора в литературе приводятся различные значения - от 3.1 до 5 Дж/м²), и, следовательно, имеет угол смачивания ниже 90 градусов. В литературе

методом Вильгельми были измерены значения юнговских углов смачивания и для индивидуальной БННТ, которые также имеют величину ниже 90 градусов. Следовательно, ввиду низких значений юнговского угла покрытие на основе БННТ, имеющее высокую шероховатость, согласно существующей теории, должно демонстрировать углы смачивания меньше юнговских, а его наблюдающаяся на практике супергидрофобность представляется аномальным явлением, понимание природы которого совершенно необходимо для дальнейших исследований. Для изучения этих проблем был исследован ряд кремниевых подложек с покрытиями на основе БННТ, изготовленных в Мичиганском университете и предоставленных нам в рамках совместной работы. Изображения супергидрофобного покрытия на основе БННТ, полученные по методу сканирующей электронной микроскопии, приведены на рис. 10. Помимо образцов с покрытиями на основе БННТ для сравнения были изучены также объёмный образец нитрида бора в гексагональной модификации, гладкая плёнка нитрида бора в гексагональной модификации, а также покрытие на основе нанотрубок иной химической природы — углеродных нанотрубок, предоставленных РХТУ им. Д.И.Менделеева.

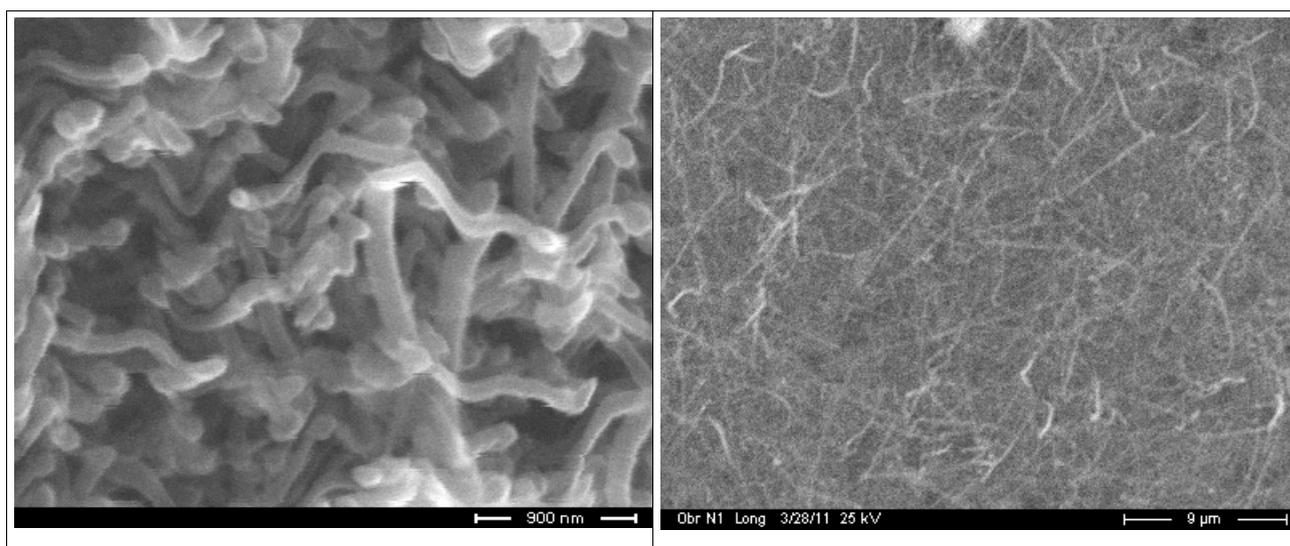


Рис. 10. Изображения структуры супергидрофобного покрытия на основе БННТ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии при различном увеличении.

Измерения статических углов смачивания нитрида бора в гексагональной модификации, как в виде плёнки, так и в виде объёмного образца, показали его гидрофильность, в соответствии с литературными данными. При этом покрытия на основе нанотрубок обоих видов продемонстрировали супергидрофобные свойства. В случае углеродных нанотрубок путём исследования динамики смачивания было показано, что супергидрофобность носит метастабильный характер (рис. 11).

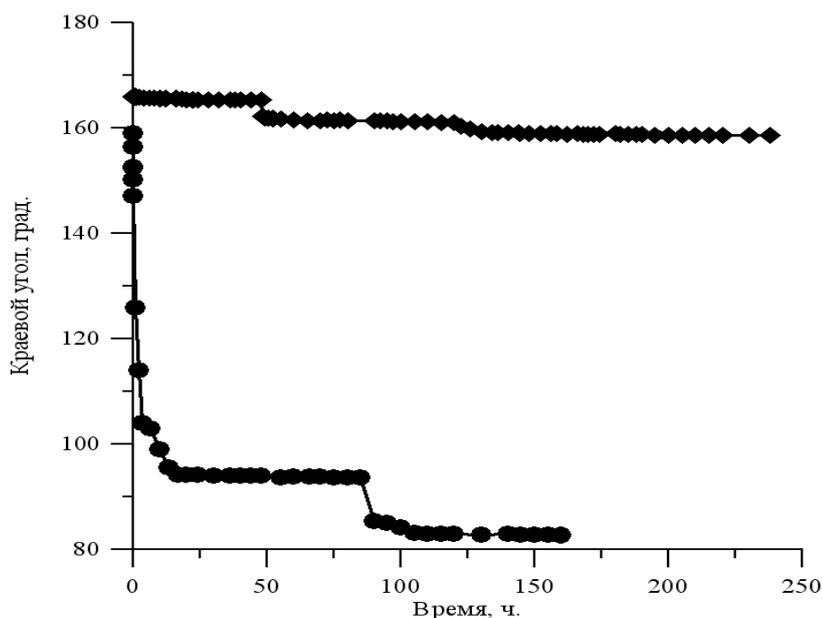


Рис. 11. Зависимости краевых углов капель дистиллированной воды на поверхности покрытия на основе углеродных нанотрубок (круглые символы) и нанотрубок нитрида бора (ромбические символы) от времени контакта.

В то же время в случае нанотрубок нитрида бора несколькими взаимодополняющими методами была показана термодинамическая устойчивость супергидрофобного состояния поверхности. В частности, были проведены следующие эксперименты:

1) перевод сидящей капли в режим гомогенного смачивания при её замораживании с использованием элемента Пельтье показал, что значение краевого угла в этом режиме смачивания превышает 90° . При этом исследование динамики смачивания размороженной капли свидетельствует о термодинамической устойчивости этого значения.

2) вибрационное воздействие на сидящую каплю и сопряжённое с ним сообщение капле дополнительной энергии не приводит к её растеканию.

3) исследование динамики смачивания показало, что значение краевого угла свыше 160° сохраняется на протяжении чрезвычайно длительных промежутков времени (рис. 11)

В связи с этим было проведено исследование образцов по методу ИК спектроскопии отражения при скользящем падении. Угол падения излучения на исследуемое покрытие составлял 80° . Результаты этого исследования выявили присутствие на поверхности образца органических молекул, содержащих СН_n группы. Таким образом, было установлено, что супергидрофобность покрытий на основе нанотрубок нитрида бора обусловлена, с одной стороны, текстурой поверхности, определяемой упаковкой нанотрубок, а с другой стороны, низкой энергией поверхности, связанной с присутствием углеводородных загрязнений. Таким образом, противоречие с теорией исчезает. Очевидно, что для полноты характеристики

смачивания покрытия на основе БННТ требовалось исследование смачивания после удаления углеводородных загрязнений. Очистка от углеводородных загрязнений была выполнена методом высокотемпературной возгонки. Термическая обработка проводилась как в атмосферных условиях с применением высокотемпературной печи, так и в условиях инертной атмосферы аргона с применением прибора ТГА Q500 фирмы “TA Instruments” (США) для исключения процессов окисления. Было показано, что при температуре 850°C как в инертной атмосфере, так и на воздухе, происходит полное удаление углеводородов с поверхности (рис. 12). При этом покрытие становится гидрофильным – краевой угол падает до значений намного ниже 90°. Следует отметить, что в случае термической обработки при температурах вплоть до 400°C никакого значимого снижения краевого угла не наблюдается. Ещё раз подчеркнём, что наблюдаемый разброс углов смачивания не имеет отношения к точности измерений (см. выше) и связан исключительно с неоднородностью поверхности исследуемого образца.

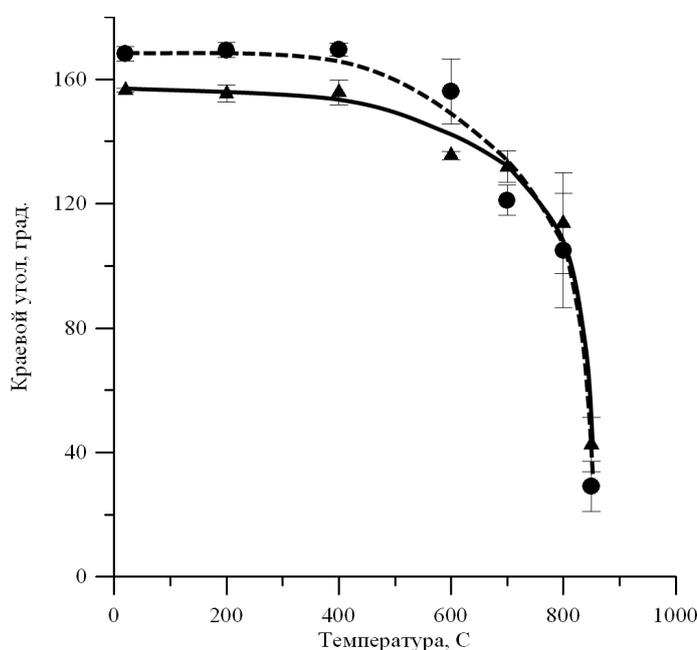


Рис. 12. Зависимости начальных краевых углов капель дистиллированной воды на поверхности образцов покрытий на основе БННТ от температуры предварительной обработки в инертной атмосфере (пунктирная линия, круглые символы) и в воздушной атмосфере (сплошная линия, треугольные символы).

Однако при дальнейшем экспонировании образца в лабораторных условиях протекает процесс возврата поверхности образца к высокогидрофобному состоянию (рис. 13). В то же время, если после удаления углеводородов поместить образец в среду азота и извлекать его только для проведения измерений краевых углов, процесс протекает значительно медленнее (рис. 13). Данные ИК спектроскопии показали, что углеводороды присутствуют на поверхности даже после термической

обработки. В то же время, характер и величина соответствующих полос изменяются. По всей видимости, это свидетельствует о том, что исходно присутствовавшие на поверхности углеводороды полностью удаляются в ходе обработки, но в условиях лаборатории происходит адсорбция углеводородов, присутствующих в атмосфере.

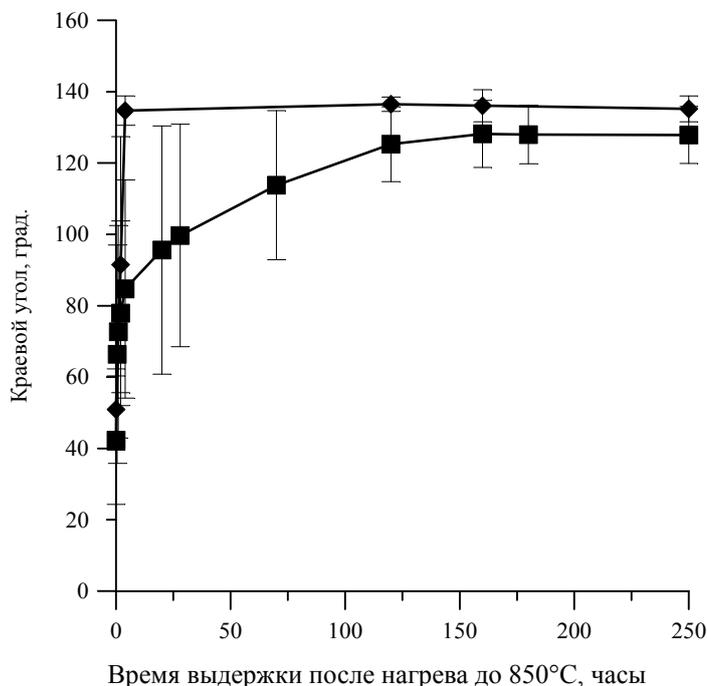


Рис. 13. Восстановление гидрофобного состояния поверхности образца покрытия на основе БННТ при экспонировании в лабораторных условиях после обработки в среде аргона при температуре 850°C при экспонировании образца в лабораторных условиях (ромбические символы) и в среде азота (квадратные символы).

Процесс адсорбции является энергетически выгодным в связи с высоким значением поверхностной энергии БННТ, и, следовательно, значительным снижением энергии в результате адсорбции. Полного восстановления исходных значений углов смачивания при экспонировании образцов в лабораторных условиях не происходит ввиду того, что при термической обработке изменяется морфология покрытия, о чём свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии. Таким образом, по итогам исследования смачивания покрытий на основе БННТ можно сделать вывод, что они представляют собой один из наиболее термостойких супергидрофобных материалов, известных на сегодняшний день. При этом даже в случае воздействия экстремально высоких температур, близких к пределу температурной устойчивости БННТ, потеря гидрофобности имеет временный характер.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

– разработаны экспериментальные методики исследования механизмов взаимодействия материалов с водными средами *in situ*, на основе измерения временной зависимости угла смачивания и поверхностного удельного сопротивления при длительном контакте исследуемого материала с тестовой жидкостью.

- созданы перспективные композитные нанотекстурированные супергидрофобные покрытия, нанесение которых на поверхность электроизоляционных материалов способствует значительному снижению величины токов утечки.

- показано, что взаимодействие различных гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами приводит к гидрофилизации поверхности за счет химических взаимодействий и водородного связывания молекул воды с компонентами материала, покрытия и/или поверхностных загрязнений, а также за счет образования смачивающих или адсорбционных пленок.

- проведены комплексные испытания устойчивости функциональных свойств разработанных супергидрофобных покрытий при воздействии различных агрессивных факторов окружающей среды.

- экспериментально доказано образование смачивающих/адсорбционных плёнок на поверхностях гидрофобных и супергидрофобных материалов в условиях повышенной влажности, предложен метод оценки их толщин.

- показано, что супергидрофобность высокотемпературных покрытий на основе нанотрубок нитрида бора обусловлена текстурой упорядоченных на подложке нанотрубок и низкой энергией поверхности, обеспечиваемой адсорбцией органических загрязнений.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи:

1. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, А.С. Пашинин. Взаимодействие силиконовых резин электротехнического назначения с водными средами. // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т.45. - №1. - С. 89-94.

2. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, А.М. Музафаров, А.М. Мышковский, А.С. Пашинин, А.Ю. Цивадзе, Д.И. Ярова. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. - №9–10. – С. 100-105.

3. L.B. Voinovich, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin. Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties under Continuous Contact with Water. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. - V. 2 - № 6 – P.1754–1758.

4. А.С. Пашинин, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович. Взаимодействие гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами. //

Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46. - №6. – С.664-670.

5. А.С. Пашинин, В.И. Золотаревский, М.Р. Киселев, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович. Термостойкость супергидрофобных покрытий. // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2011. – Т.436. - №4. – С.1-4.

Тезисы:

1) А.С.Пашинин. Анализ смачивания как метод изучения гетерогенности, топографии поверхности и взаимодействия поверхности с тестовыми жидкостями; получение покрытий для электротехнических резин и изучение их гидрофобных свойств. // Сборник тезисов докладов конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Физикохимия-2008». Москва, 2008. С. 22.

2) А.С.Пашинин. Взаимодействие гидрофобных материалов с водными средами. // Сборник тезисов докладов конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Физикохимия-2009». Москва, 2009. С. 84.

3) А.С.Пашинин. Механизм супергидрофобности высококомпературных покрытий на основе нанотрубок нитрида бора. // Сборник тезисов докладов конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Физикохимия-2010». Москва, 2010. С. 10.

4) Alexandre Emelyanenko, Andrey Pashinin and Ludmila Voinovich, “Interaction of hydrophobic and superhydrophobic surfaces with aqueous media”, ECIS 2008 Conference and COST D43 Workshop, Cracow, Poland, 31 August – 5 September, 2008. Book of abstracts. P. 216.

5) Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко, А.М.Музафаров, А.М.Мышковский, А.С.Пашинин, А.Ю.Цивадзе, Д.И.Ярова. Получение и применение супергидрофобных плёнок для предотвращения токов утечки. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. №9. С. 17-23.

6) A.S.Pashinin, L.B.Voinovich, A.M.Emelyanenko. The analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water. // XIVth International Conference Surface Forces. Conference Program and Book of Abstracts. Moscow, 2010. P.54

7) A.S.Pashinin, L.B.Voinovich. The analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water. // 13th European Student Colloid Conference. Book of Abstract. Göteborg, Sweden, 2011. P. 86.

Патент:

Пат. RU 2 400 510 С1. МПК C09D 183/08 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01). Состав для получения супергидрофобного покрытия. / Бойнович Людмила Борисовна (RU), Музафаров Азиз Мансурович (RU), Емельяненко Александр Михайлович (RU), Мышковский Александр Михайлович (RU), Пашинин Андрей Сергеевич (RU), Цивадзе Аслан Юсупович (RU). Учреждение Российской Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU). Заявка № 2009114779/04, 21.04.2009. Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 27. 9 с.