

Перспективы применения прямых эмульсий Пикеринга на основе парафина для получения супергидрофобных покрытий

© В.Е. Данилов, С.Н. Капустин

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия

E-mail: v.danilov@narfu.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Представлена информация о методе получения прямых эмульсий Пикеринга на основе парафина, стабилизированных $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$, и супергидрофобных покрытий на их основе. Показано, что наиболее эффективным способом обработки строительных материалов (мелкозернистого бетона и древесины сосны) подобными эмульсиями является пропитка. Получены образцы подложек со средним краевым углом смачивания порядка 130° , наилучший результат достигнут на древесине, обработанной погружением — краевой угол 152.3° , угол скатывания менее 10° , что характерно для супергидрофобных покрытий.

Ключевые слова: стабилизация дисперсий, многостенные углеродные нанотрубки, декорирование боковых стенок нанотрубок наночастицами кремнезема, синтез наночастиц.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56746.5016k

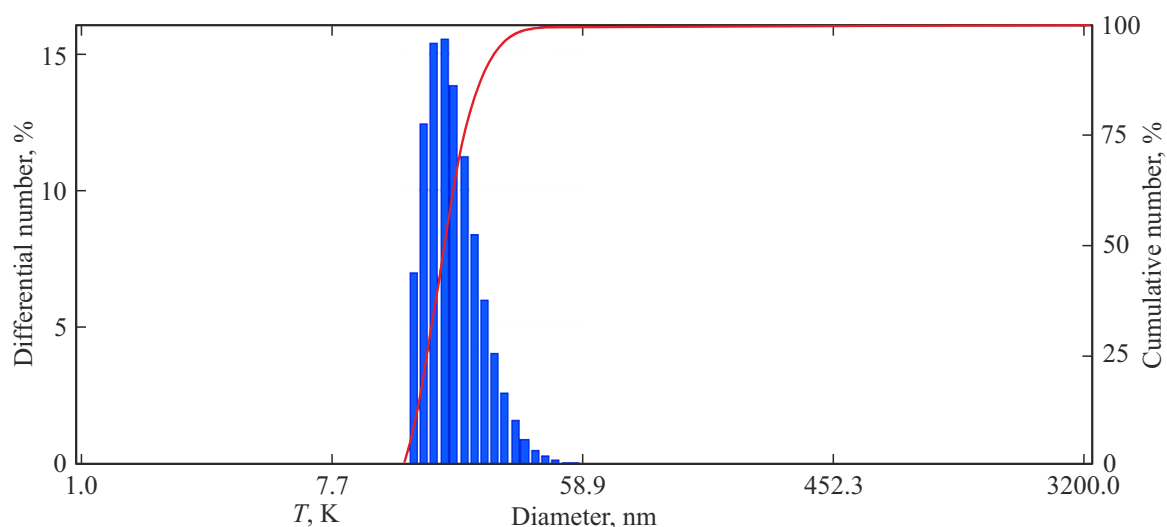
1. Введение

Эмульсии Пикеринга представляют собой дисперсии, стабилизированные твердыми частицами, закрепленными на границе масло–вода [1]. В зависимости от материала и формы частиц (коллоидальный диоксид кремния, наночастицы диоксида титана, углеродные нанотрубки, глинистые частицы и др.) возможно получать различные по свойствам высококонцентрированные коллоидные системы отличающиеся стабильностью, устойчивостью к изменению pH среды и введению добавок электролитов [2,3]. Согласно [4], в случае прямых парафиновых эмульсий с концентрациями до 10 wt%, температуре получения $70\text{--}75^\circ\text{C}$ и введении наночастиц диоксида кремния в качестве стабилизатора, можно получать субмикронные частицы парафина диаметром 450–460 nm. По нашему мнению, подобная по дисперсности эмульсия, стабилизированная многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), поверхность которых декорирована наночастицами кремнезема, по аналогии с работами [5,6], будет являться подходящей основой для создания супергидрофобных антиобледенительных покрытий. В этом случае частицы SiO_2 , закрепившиеся на стенках МУНТ, будут повышать их смачиваемость и диспергируемость в воде [7]. Повышение агрегативной устойчивости таких эмульсий в ходе стабилизации структурами $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$ объясняется тем, что гидрофильные поверхности декорированных трубок (частицы SiO_2 , закрепившиеся на стенках) будут адсорбироваться на поверхности капель парафина со стороны водной фазы, образуя защитный слой, препятствующий коалесценции. Напротив, исходные гидрофобные углеродные нанотрубки будут втягиваться внутрь капель парафина без образования защитного слоя.

Супергидрофобность готового покрытия будет реализована за счет гидрофобной природы самого парафина в сочетании с многомодальной шероховатостью, образуемой наличием разветвленных структур $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$ на поверхности частиц парафина. Так, в ряде источников [8–11] показано, как схожие супергидрофобные покрытия способны снижать адгезию льда к поверхности, а также создавать условия, при которых время скольжения капли по поверхности недостаточно для ее замораживания и образования наледи. Кроме того, в статьях [12–14] была предложена идея о получении трехслойного сверхгидрофобного покрытия из ксерогеля на основе углеродных наночастиц. Настоящая работа представляет собой попытку адаптации верхнего, гидрофобного слоя вышеуказанного покрытия для практических нужд. По нашим предположениям, наночастицы кремнезема не только будут усиливать адгезию углеродных нанотрубок к поверхностям строительных материалов, но и сделают их более стойкими к конденсации инея на гладких боковых поверхностях УНТ. Для изучения антиобледенительных свойств покрытия планируется провести дополнительные масштабные исследования. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование возможности и перспективы синтеза прямых эмульсий Пикеринга на основе парафина стабилизированных $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$ с целью получения супергидрофобных антиобледенительных покрытий.

2. Эксперимент

Синтез наночастиц кремнезема, необходимых для декорирования боковых поверхностей МУНТ (получения $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$), проводили золь-гель-методом [15] при комнатной температуре: гидролизом тетраэтилортосиликата



Распределение частиц кремнезема по размерам.

Результаты измерений краевого угла смачивания полученных покрытий

Состав эмульсии	$d_{av}, \mu\text{m}$	Подложка	Способ получения покрытия	θ_{av}, deg (1 → 10 s)
Контрольный образец (без покрытия)	—	МБ ДС	—	0 → 0 $102.5 \pm 5.4 \rightarrow 95.1 \pm 5.9$
5% парафина + SiO ₂ /МУНТ	3.6 ± 0.6	МБ ДС	Распыление эмульсии	$12.4 \pm 2.8 \rightarrow 0$ $125.5 \pm 26.7 \rightarrow 111.5 \pm 26.0$
		МБ ДС	Погружение в эмульсию	$129.7 \pm 5.9 \rightarrow 129.1 \pm 6.4$ $129.5 \pm 24.1 \rightarrow 128.6 \pm 24.6$

(ТЭОС) в водно-этанольном растворе с последующим добавлением по каплям гидроксида аммония в качестве катализатора реакции поликонденсации. Соотношения компонентов принимали согласно [15] для образца № 2 (этанол 4 М, бидистиллированная вода 13.4 М, ТЭОС 0.045 М и 14 М NH₃), с той разницей, что ультразвуковая обработка при синтезе не проводилась. В результате через 18 h созревания образовался золь с массовой концентрацией по SiO₂ порядка 4 mg/ml. Гранулометрический состав полученного кремнезоля определяли на анализаторе размера частиц DelsaNano C методом динамического светорассеяния. Измерение проводили при температуре 23.1°C в среде этанола (показатель преломления 1.3611, вязкость 1.1389 сР). Распределение частиц синтезированного кремнезема по размерам показано на рисунке.

Средний диаметр частиц составил $20.8 \pm 5 \text{ nm}$ (процентили D10 = 15 nm, D50 = 18.8 nm, D90 = 26.2 nm). Помимо наночастиц кремнезема, в образце присутствовали гидролизованные молекулы ТЭОС диаметром около 1 nm (на рисунке не показаны). По сравнению с золев кремнезема, полученным в работе [15], со средним размером частиц $20.5 \pm 0.7 \text{ nm}$, наш имеет более широкое распределение $20.8 \pm 5 \text{ nm}$.

SiO₂/МУНТ получали путем выдержки 100 mg углеродных трубок (Таунит-М, „НаноТехЦентр“) в 5 ml кремнезоля (разбавленного этанолом до концентрации 0.8 mg/ml) в течение 1 суток с последующим выпариванием растворителя.

Прямую эмульсию Пикеринга с массовой концентрацией 5% получали диспергированием 25 g расплавленного парафина марки П-2 (ОАО „Славнефть Ярославнефтеоргсинтез“) и 50 mg SiO₂/МУНТ в 475 ml бидистиллированной воды на модуле МК коллоидной мельницы IKA magicLAB (угол настройки 180°, скорость вращения 16000 rpm, температура воды 70°C) в течение 2 min. Парафин добавляли в водную среду, уже содержащую в себе предварительно диспергированные в течение 1 min SiO₂/МУНТ. Средний размер частиц эмульсии, $d_{av}, \mu\text{m}$ определяли на анализаторе размера частиц DelsaNano C методом динамического светорассеяния.

Эмульсию наносили на подложки из мелкозернистого бетона (МБ) и древесины сосны (ДС) распылением краскопультом DEXTER POWER (мощностью 600 W, давлением 0.3 bar, диаметром сопла 2.5 mm) с расстояния в 15 cm. В качестве альтернативного способа получения покрытия было выбрано погружение подложки в эмульсию на 24 h. Значения краевого угла смачивания

полученных покрытий (θ_{av}) дистиллированной водой спустя 1 и 10 s после касания капель поверхности определяли на гониометре DSA-20E (8 параллельных измерений, контур капель обрабатывали тангенциальным методом), результаты представлены в таблице.

3. Заключение

Обсуждая полученные результаты, можно сделать вывод, что распыление эмульсии неэффективно по сравнению с погружением (краевые углы смачивания меньше, а сопло и трубка подачи материала краскопульты периодически забиваются парафином). Поэтому необходима дальнейшая корректировка содержания компонентов эмульсии, последующее определение ее оптимального расхода и доработка технология распыления. В тоже время обработка поверхности древесины и бетона погружением на сутки в эмульсии Пикеринга на основе парафина, стабилизированные $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$, позволяет гидрофобизировать их поверхность, в результате чего капли воды, попавшие на поверхность, не впитываются в подложку и их краевой угол смачивания практически не изменяется со временем; однако такое покрытие является крайне неоднородным. Так, наибольший зафиксированный краевой угол на полученном покрытии (подложка древесина) составил 152.3° с углом скатывания менее 10° , наименьший — 111.9° , капля не скатывалась при любом угле наклона. Полученные результаты связаны с тем, что шероховатость полученного покрытия неоднородна и сильно зависит от процессов поднятия (всплытия) и закрепления частиц парафина на подложке, на которые, в свою очередь, влияет их размер, плотность, концентрация и температура эмульсии, а также открытая пористость и водопоглощение подложки. Исследование влияния вышеуказанных факторов на поверхностные и гидрофизические свойства покрытий будет являться предметом дальнейших исследований. Можно сделать вывод о возможности и перспективности синтеза прямых эмульсий Пикеринга на основе парафина, стабилизированных $\text{SiO}_2/\text{МУНТ}$, с целью получения супергидрофобных антиобледенительных покрытий.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20115).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.U. Pickering. *J. Chem. Soc.* **91**, 2001 (1907).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1907/ct/ct9079102001>

- [2] Б.В. Покидько, Д.А. Ботин, М.Ю. Плетнев. *Вестн. МИТХТ* **8**, 1, 3 (2013).
<https://www.finechem-mirea.ru/jour/article/viewFile/646/692>
- [3] П.А. Демина, Д.О. Григорьев, Г.М. Кузьмичева, Т.В. Букрева. *Коллоид. журн.* **79**, 2, 142 (2017).
- [4] О.С. Горбачевский, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов. В сб. *Успехи в химии и химической технологии (РХТУ им. Д.И. Менделеева)* **29**, 6, 118 (2015).
<https://www.muotr.ru/upload/iblock/bfc/bfc233630e82772f760acde13d430961.pdf>
- [5] Е.С. Трапезникова, Н.А. Макаров. В сб. *Успехи в химии и химической технологии (РХТУ им. Д.И. Менделеева)* **34**, 5, 92 (2020).
<https://www.muotr.ru/upload/iblock/a74/a7440aec8a73022bd62a728910f77925.pdf>
- [6] M. Javed, S.M. Abbas, S. Hussain, M. Siddiq, D. Han, L. Niu. *Mater. Sci. Energy Technol.* **1**, 1, 70 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.03.002>
- [7] B. Bharti, R. Kukobat, D. Minami, K. Kaneko. *Colloids. Interface Sci. Commun.* **3**, 13 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2015.03.001>
- [8] F. Sotoudeh, S.M. Mousavi, N. Karimi, B.J. Lee, J. Abolfazli-Esfahani, M.K.D. Manshadi. *Alexandria Eng. J.* **68**, 587 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.01.058>
- [9] Z. Li, M. Cao, P. Li, Y. Zhao, H. Bai, Y. Wu, L. Jiang. *Matter* **1**, 3, 661 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.03.009>
- [10] W. Huang, Q. Ye, C. Ren, Y. Lu, Y. Cai, W. Zhang, J. Huang. *Front. Mater. Sci.* **16**, 4, 220626 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s11706-022-0626-4>
- [11] Y. Ma, J. Zhang, G. Zhu, X. Gong, M. Wu. *Mater. Design* **221**, 110897 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110897>
- [12] M.K. Eseev, A.A. Goshev, S.N. Kapustin, Y.V. Tsykareva. *Nanomater.* **9**, 11, 1584 (2019).
<https://doi.org/10.3390/nano9111584>
- [13] М.К. Есеев, С.Н. Капустин, Д.С. Лугвищук, В.З. Мордкович, Н.Л. Лях. *Письма в ЖТФ* **22**, 19 (2020).
<https://doi.org/10.21883/pjtf.2020.22.50302.18396> [M.K. Eseev, S.N. Kapustin, D.S. Lugvishchuk, V.Z. Mordkovich, N.L. Lyakh. *Tech. Phys. Lett.* **46**, 11, 1120 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063785020110206>].
- [14] S. Kapustin, S. Zabolotny, M. Eseev, Y. Tsykareva. *Crystals* **12**, 10, 1501 (2022). <https://doi.org/10.3390/cryst12101501>
- [15] K.S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino. *J. Colloid. Interface Sci.* **289**, 1, 125 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.019>

Редактор Е.В. Толстякова