

**ОТ ГИДРОФИЛЬНОСТИ К ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ.
ВАРЬИРОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ МАТЕРИАЛА НА ПОДЛОЖКЕ
ЗА СЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
ПРИ МЕЖФАЗНОМ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛА**

© 2023 г. Е. Н. Голубина^{а,*}, Н. Ф. Кизим^а

^аНовомосковский институт ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Россия

*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 27.06.2022 г.

Принята к публикации 29.06.2022 г.

На примере системы водный раствор соли лантаноида — раствор ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в разбавителе (гептан, толуол, тетрахлорметан) показано, что локальное колебательное воздействие на межфазный слой в системе из двух несмешивающихся жидкостей во время межфазного синтеза может быть использовано для качественного изменения смачиваемости поверхности подложки, на которую перенесен материал межфазных образований, делая ее гидрофобной или гидрофильной за счет различного структурирования, подобно “эффекту листа лотоса”. Варьируя состав системы, условия проведения процесса, параметры внешнего силового поля можно получать материал с заданной величиной краевого угла (от 30 до 163°), улучшая потребительские качества его носителя.

Ключевые слова: гидрофобность, Д2ЭГФК, материал, межфазный синтез, смачиваемость, структура самосборная, элемент редкоземельный

DOI: 10.31857/S0044453723010107, EDN: BVQKVM

Механические колебания в процессе получения материалов оказывают влияние на их свойства [1–6], что положительно сказывается на их потребительских качествах. Улучшение свойств алюминиевого сплава при применении вибрации во время литья позволяет расширить область его применения. Вибрация оказывает влияние на механические свойства отливок. Основные эффекты вибрации включают в себя стимулирование образования зародышей и, следовательно, уменьшение размера зерна при отливке, уменьшение пористости и получение более однородной структуры металла. Ультразвуковая вибрация может эффективно уменьшить диффузионный пограничный слой при кристаллизации [3]. На величину достигаемого эффекта оказывает влияние частота колебаний. Предел прочности на растяжение улучшается при низких частотах вибрации [4]. Механические колебания уменьшают внутренние дефекты формовочного алюминиевого сплава [5]. Вибрация влияет на размер зерна, расстояние между дендритами и улучшает механические свойства [6]. Колебания, перпендикулярные фронту затвердевания, оказывают дестабилизирующее действие, тогда как тангенциальные ко-

лебания подавляют развитие морфологической нестабильности [1]. Наложение механической вибрации, ортогональной сдвиговому потоку, радикально снижает сдвиговую вязкость полутвердой алюминиевой суспензии; наблюдается переход ее в почти ньютоновскую жидкость [2]. Ультразвуковая вибрация во время приготовления золя влияет на мезопористость и фрактальные размеры поверхности получаемых ксерогелей [7]. Описано структурирование полимера на подложке стоячей акустической волной [8]; акустическое управление самосборкой ансамбля коллоидных частиц представлено в [9].

Перспективным методом получения материалов с регулируемой смачиваемостью является межфазный синтез, основанный на протекании гетерофазной реакции и формировании межфазных образований [10]. Возможность локализации наночастиц в межфазном слое показана Ванг с сотр. [11, 12]. Самосборка наночастиц CdSe и CdTe на границе раздела вода/толуол описана в работе [13]. Вибрация оказывает влияние на межфазный синтез и самосборку наночастиц. Воздействие силового поля может приводить к большому числу вариантов получаемых материалов, но изме-

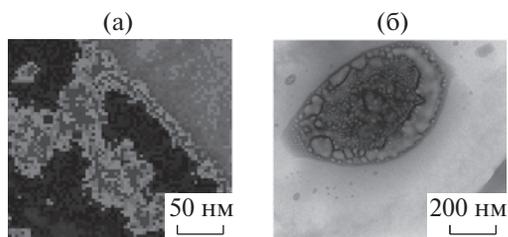


Рис. 1. ПЭМ-изображение материала межфазных образований, полученного при отсутствии внешнего колебательного воздействия в межфазном слое (а) и его наличии (б).

няя параметры силового поля можно получать материал с заданными свойствами.

Целью настоящего сообщения является иллюстрация возможности получения материалов с заданной смачиваемостью методом межфазного синтеза при локальном колебательном воздействии в межфазном слое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, используемые в опытах (хлориды металлов и разбавители: гептан, тетрахлорметан, толуол), имели квалификацию “х.ч.”. Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) очищалась по обычной методике [14].

Материалы межфазных образований получены на той же установке, которая использовалась в опытах без внешнего колебательного воздействия [15]. Отличие состоит в том, что она снабжена устройством, позволяющим оказывать локальное колебательное воздействие на межфазный слой системы. На межфазную поверхность воздух/водный раствор соли лантаноида помещали виброэлемент, изготовленный из фторопласта в виде треугольной призмы размером $10 \times 4 \times 4$ мм. Виброэлемент устанавливали ребром на границу раздела в 5 мм от стенки ячейки и приводили в движение электродинамической головкой, напряжение на клеммы которой подавалось от генератора низкочастотных сигналов. Затем, осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол).

Материал межфазных образований извлекали из динамического межфазного слоя и переносили на подложки, частично погрузив подложку (стеклянную, алюминиевый сплав (дюраль марки Д18), медную (марки М2)) через видимую границу раздела на глубину 5–10 мм в соседнюю фазу, выдержав ~20 с, медленно извлекая ее из системы. Промытый водой (30 мин), затем разбавителем (30 мин), материал межфазных образований сушили на воздухе и хранили в закрытом бьюксе.

Краевой угол определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25. Измерение краевого угла проводили через 20 с после нанесения капли бидистиллята при температуре ~20°C и относительной влажности воздуха в лаборатории 35–40%. Коэффициент шероховатости определяли измерителем шероховатости TR110.

Для определения структуры материала межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Размер кристаллита определяли по уравнению Селякова–Шеррера с поправками на монохроматичность и режим съемки; долю кристалличности с помощью программы, входящей в комплектацию прибора. Микрофотографии образцов получены методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе LEO912 AB OMEGA.

Статистическая обработка данных показала их воспроизводимость. Ошибка эксперимента не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материал межфазных образований (ММО) на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла формируется в результате межфазного синтеза и самосборки наночастиц [8, 16, 17]. При межфазном синтезе растворимая в воде соль лантаноида взаимодействует с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК), растворенной в органическом разбавителе, не смешивающимся с водой. Химические реакции локализованы в межфазном слое, если исходные концентрации соли металла в водной фазе и Д2ЭГФК в органической близки к стехиометрии и невелики. Образующиеся соли, нерастворимые ни в водной, ни в органической фазах, способны накапливаться в динамическом межфазном слое [18, 19]. Их молекулы, при участии Д2ЭГФК, быстро образуют наночастицы и в результате их самосборки, формируется пространственная сетка материала. Основные соли ди-(2-этилгексил)фосфатов металла могут формировать органогели и межфазные осадки [20].

Материал межфазных образований неоднороден, имеются тонкие участки в виде прозрачной эластичной пленки, прослеживаются области с кристаллической и аморфной структурой, на что указывают результаты рентгенофазового анализа и ПЭМ-изображения (рис. 1).

По структуре материал межфазных образований, синтезируемый при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое, отличается от материала, синтезируемого при отсутствии воздействия. Полученный при колебательном воздействии материал имеет бо-

Таблица 1. Влияние локального колебательного воздействия при межфазном синтезе на структурные свойства ММО. Система 0.10 М Ln(III) рН 5.3/0.05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе

Лантаноид/разбавитель Д2ЭГФК	Доля кристалличности, %		Размер кристаллита, нм		Коэффициент шероховатости материала, перенесенного на стеклянную пластинку	
	без	с	без	с	без	с
Rg/гептан	18.7	25.5	40.3–64.1	31.5–33.5	0.23	0.58
Rg/толуол	12.7	18.3	38.3–54.1	33.2–39.5	0.15	0.37
Ho/гептан	25.8	27.3	28.0–28.5	21.5–27.0	0.42	2.05
Ho/толуол	18.9	21.4	35.7–37.4	28.7–33.0	0.38	0.58
Yb/толуол	27.3	27.3	18.0–18.8	14.0–15.1	0.52	0.83

лее высокую долю кристалличности, меньший размер кристаллита (табл. 1). При этом изменяется тип сингонии с триклинной (при отсутствии воздействия) на гексагональную (при его наличии) и параметры решетки [21].

Смачиваемость материала количественно характеризуется краевым углом (рис. 2).

Краевой угол ММО, перенесенного на подложку, зависит от частоты (рис. 3) и амплитуды (рис. 4) локального колебательного воздействия во время проведения его межфазного синтеза. От этих же параметров внешнего воздействия зависит и количество накапливаемого материала, состав и структура. Имеется резонансная частота [22], при которой количество накапливаемого ММО наибольшее из возможного [23].

Смачиваемость ММО зависит от состава системы. В случае системы на основе соли лантаноида цериевой подгруппы краевой угол меньше по величине, чем в случае ММО на основе соли лантаноида иттриевой подгруппы (табл. 2). При этом ММО синтезированный при локальном колебательном воздействии имеет краевой угол больший, чем ММО, полученный в отсутствие внешнего воздействия. Смачиваемость материала почти не изменяется в течение месяца с момента его нанесения (табл. 2).

На смачиваемость ММО влияет природа разбавителя ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, раствор которой используется при межфазном синтезе. ММО, полученный в системе с гептаном, имеет большую долю кристалличности

(табл. 1), и, как следствие, большую шероховатость поверхности и меньшую способность к смачиванию. В этом случае шероховатость обуславливает состояние Касси–Бакстера [24].

Материал подложки, на которую переносится ММО при его межфазном синтезе, также оказывает некоторое влияние на смачиваемость модифицированной поверхности (рис. 5). Поскольку краевой угол изменяется от значений меньших 90° до значений больших этой величины в зависимости от времени получения материала, то используя ММО на основе соли лантаноида, можно смачиваемую поверхность превратить в несмачиваемую с заданным краевым углом.

Гидрофобность материала межфазных образований обусловлена в основном накоплением в нем ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, хотя некоторый вклад может вносить и внедренная в материал межфазных образований в небольшом количестве Д2ЭГФК. Наличие участков покрытия с кристаллической структурой, имеющей выступы с острыми вершинами, также способствует повышению гидрофобности, так как предотвращает проникновение капли воды к поверхности подложки. Капля воды соприкасается только с самыми вершинами кристаллов, стремится принять форму шара, не достигая поверхности подложки. Сила адгезии воды обусловлена площадью поверхности взаимного контакта. На гладкой поверхности вода удерживалась бы достаточно прочно.

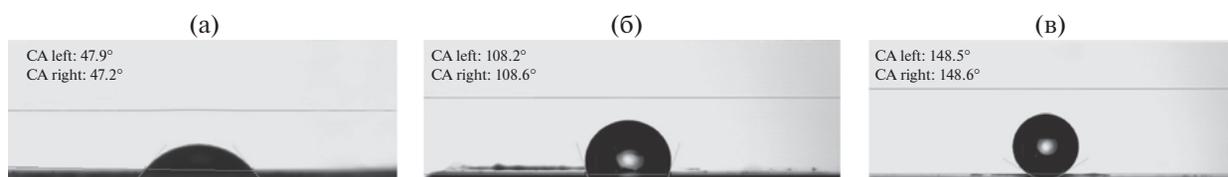


Рис. 2. Вид капли воды на алюминиевом сплаве (а), алюминиевом сплаве модифицированном материалом, синтезированным при отсутствии (б) и наличии (в) колебательного воздействия, и краевой угол.

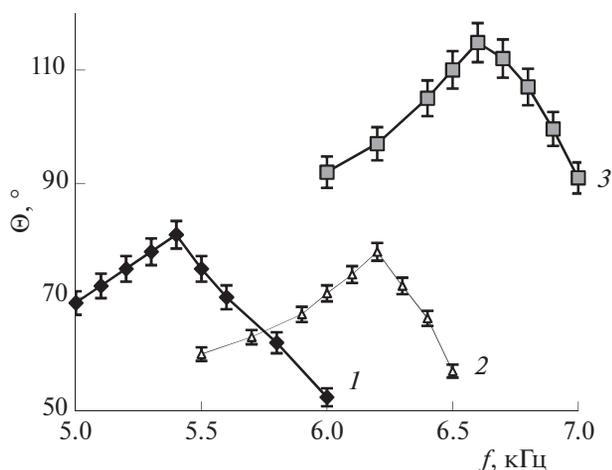


Рис. 3. Зависимости краевого угла материала, перенесенного на стеклянную пластинку, от частоты колебаний виброэлемента в период его межфазного синтеза в системе 0.1 М водный раствор HoCl_3 /0.05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле (1), тетрахлорметане (2), гептане (3).

Эффект воздействия локальных механических колебаний на процесс формирования структуры ММО заключается в возможности передачи энергии вибратора вязкоупругой среде и формировании определенной структуры. Воздействие на систему механических колебаний резонансной частоты способствует получению более упорядоченной структуры, что подтверждается данными РФА, АСМ и просвечивающей микроскопии.

Если вынужденные колебания происходят на одной из мод собственных колебаний динамического межфазного слоя, то амплитуда колебаний может существенно превысить амплитуду квазистатических колебаний. Поскольку скорость изменяется в фазе с внешней силой, то в энергетическом отношении резонансный режим наиболее благоприятен для “подкачки” энергии в межфазный слой и управления процессом самосборки. Как и следовало ожидать, на процесс формирования материала межфазных образований оказыва-

Таблица 2. Зависимость краевого угла (θ°) от природы соли лантаноида и времени испытаний

Подложка и материал межфазных образований	День испытаний			
	1	10	20	30
Алюминиевый сплав, покрытый материалом на основе Pr(III)	115	114	114	112
Алюминиевый сплав, покрытый материалом на основе Ho(III)	132	130	128	125

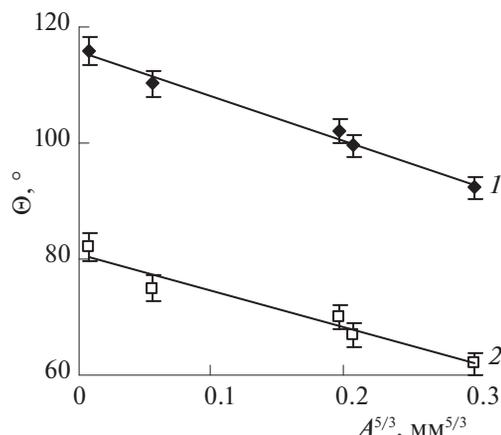


Рис. 4. Зависимости краевого угла материала перенесенного на стеклянную пластинку от амплитуды колебаний. Частота резонансная. Система: 0.1 М водный раствор HoCl_3 /0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2).

ет влияние частота и амплитуда колебательного воздействия.

Введение дополнительной энергии изменяет гидродинамическую обстановку в межфазном слое, снижается сопротивление переносу вещества через межфазную поверхность. Под действием механического воздействия увеличивается относительное движение частиц. Так как образующиеся частицы разные по массе движутся с разной скоростью, то сдвиг частиц приводит к разрушению агрегатов во временной структуре. Механические колебания разрушают структуру по наиболее слабым коагуляционным контактам. В системе на этой стадии структурообразования преобладают более мелкие частицы. Дальнейшее взаимодействие их приводит к образованию более прочной структуры, формирующегося материала межфазных образований.

Степень влияния внешнего воздействия на процессы в межфазном слое изменяется во времени. Интенсивность внешнего воздействия поддерживается постоянной, а интенсивность спонтанной поверхностной конвекции, осложняющей процесс синтеза, снижается, поскольку уменьшаются градиенты межфазного натяжения. Поэтому материал межфазных образований будет иметь свойства зависящие от времени его получения, что подтверждается опытом (рис. 5).

Виброэлемент возбуждает пульсации малого масштаба с характеристическим размером l порядка амплитуды колебаний. Считая, что передача энергии между вихрями различных масштабов определяется только потоком энергии, то при увеличении подводимой энергии, легко достижимое повышением амплитуды колебаний, можно

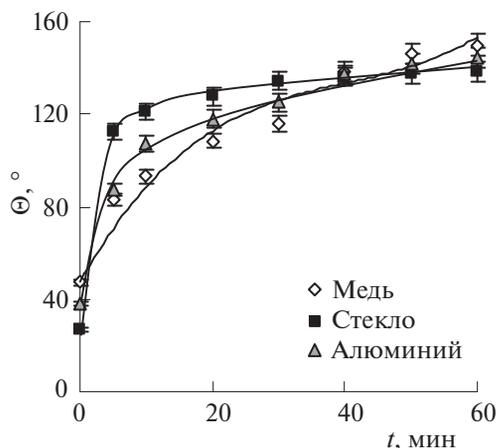


Рис. 5. Зависимости краевого угла поверхности материала, перенесенного на стеклянную (1), дюралевую (2) или медную (3) подложку, от времени его получения межфазным синтезом при наличии колебательного воздействия частотой 6.4 кГц. Система: 0.1 М водный раствор HNO_3 – 0.05 М раствор ДЭГФК в гептане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubimov D.V., Lyubimova T.P., Tcherepanov A.A. et al. // Microgravity Science and Technology. 2005. V. 16. № 1. P. 290. <https://doi.org/10.1007/BF029459932005>
2. Ouriev B. // Rheologica Acta. 2007. V. 46. № 6. P. 785. <https://doi.org/10.1007/s00397-006-0152-9>
3. Ubbenjans B., Frank-Rotsch Ch., Virbulis J. et al. // Crystal Research and Technology. 2012. V. 47. № 3. P. 279. https://doi.org/10.1002_crat.201100413
4. Chirita G., Stefanescu I., Soares D., Silva F.S. // Materials & Design. 2009. V. 30. № 5. P. 1575. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.045>
5. Premvrat Kumar, Sandeep Katiyar // Intern. J. of Engineering Research and Technology. 2018. V. 7. № 6. P. 370.
6. Patel V.P., Patel J.V., Patel A.V., Bhuvu B.V. // Intern. Research J. of Engineering and Technology. 2019. V. 6. № 12. P. 1047.
7. Wen Lai Huang, Kai Ming Liang, Shi Hua Cui, Shou Ren Gu // Materials Research Bulletin. 2001. V. 36. № 3–4. P. 461. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00524-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00524-4)
8. Alvarez A., Friend J., Yeo L.Y. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10629. <https://doi.org/10.1021/la802255b>
9. Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 63. Rudenko O.V., Korobov A.I., Korshak B.A. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2010. V. 5. № 7–8. P. 469. <https://doi.org/10.1134/S1995078010070062>
10. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508. Golubina E.N., Kizim N.F. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 4. P. 659. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040075> <https://doi.org/10.31857/S0044453721040075>
11. Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H. // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. P. 5639. <https://doi.org/10.1002/anie.200460920>
12. Mao Z., Guo J., Bai S. et al. // Angewandte Chemie International Edition. 2009. V. 48. № 27. P. 4953. <https://doi.org/10.1002/anie.200901486>
13. Lin Y., Skaff H., Emrick T. et al. // Science. 2003. V. 299. P. 226. <https://doi.org/10.1126/science.1078616>
14. McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 2127.
15. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457. Kizim N.F., Golubina E.N. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S003602441803010X>
16. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 3. С. 320. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 465. Part 1. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S001250161511007X>
17. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Rus. J. of Phys.

ожидать увеличение доли более крупномасштабных вихрей, а, следовательно, должен выполняться закон “пяти третей” (закон Колмогорова–Обухова)

$$W(l) = C\varepsilon^{2/3} k^{-5/3},$$

где $W(l)$ – спектральная функция; k – волновое число, определяемое как параметр, обратный линейному масштабу структуры (вихря); C – некоторая постоянная. Действительно при фиксированной частоте колебаний виброэлемента увеличение амплитуды колебаний приводит к изменению краевого угла (рис. 3).

Таким образом, варьируя состав системы, условия проведения процесса, параметры внешнего силового поля, воздействующего в процессе межфазного синтеза и самосборки, можно получать материал с заданной смачиваемостью (краевой угол 30–163°), который можно использовать для нанесения на поверхность изделий, улучшая их потребительские качества. Получение материала с заданными свойствами является элементом совершенствования технологии “умных” покрытий.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/131 от 22.07.2022 г.

Микроскопическое изучение структуры выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта “Лаборатория «умных» материалов и технологий”, номер FSSM-2021-0013.

- Chem. A. 2014. V. 88. № 9. P. 1594.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414090155>
18. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 5. С. 296.
19. Kizim N.F., Golubina E.N., Tarasov V.V. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 4. P. 632.
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040126>
20. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.038>
21. Чернышев И.Н., Сафронова Е.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31. № 13. С. 11.
22. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 3. P. 738. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 488. Part 1. P. 134.
<https://doi.org/10.1134/S0012501619090069>
23. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 7. С. 424.
24. Cassie A.B.D., Baxter S. // Trans. Faraday Soc. 1944. V. 40. P. 546.