

УДК 548

СУПЕРГИДРОФОБНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, УПРОЧНЕННОЕ ПОЛИМЕРОМ

© 2025 С. Н. Капустин^{1, *}, Ю. В. Цыкарева¹,
В. И. Вошиков^{2, **}, Н. К. Голубева²

¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
163002, Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, 17

² Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

* e-mail: hare22@yandex.ru

** e-mail: voshikoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023

После доработки 14.10.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Получено двухслойное супергидрофобное покрытие, состоящее из подогревающего и водоотталкивающего слоев. Подогревающий слой, представляющий собой перколяционную сеть из углеродных нанотрубок, был упрочнен полимером с целью улучшения адгезии к поверхности, прочности и износостойкости. В качестве упрочняющего полимера использовалась эпоксидная смола. Были рассмотрены различные способы организации подогревающего слоя из углеродных нанотрубок с укрепляющим полимером, выделены лучшие из них для создания подогревающей или антистатической поверхности. Исследовалось влияние концентрации углеродных нанотрубок в полимере на прочность композита. Сравнивались различные способы ввода нанотрубок в полимер для достижения наилучшей деагломерации наночастиц. Проверены эффекты от функционализации нанотрубок, выявлено увеличение прочности покрытия при незначительном увеличении проводимости. Была найдена оптимальная концентрация углеродных наночастиц марки “Таунит-М” для укрепления эпоксидной смолы ЭД-20. Она составила 0.07% – для не функционализированных нанотрубок и 0.5–0.6% для частиц с -CONH₂ группами. Возможно достижение супергидрофобного состояния поверхности: контактный угол смачивания – 152.3 ± 0.7 , угол начала скольжения капли – 1.6 ± 0.9 .

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, супергидрофобность, полимеры, покрытие, функционализация, электропроводность, адгезия, прочность

DOI: 10.31857/S0132665125010144, **EDN:** EBERZY

ВВЕДЕНИЕ

Защитные покрытия считаются одним из перспективных методов продления срока эксплуатации механизмов, строений и техники в экстремальных условиях Крайнего Севера, Сибири, горных регионов. Изменение климата также диктует необходимость улучшения защиты от обледенения, коррозии, конденсата. В качестве защитных покрытий часто предлагаются супергидрофобные или подогревающие

покрытия, а также их комбинации. Первые не требуют затрат энергии и работают в пассивном режиме при незначительных похолоданиях. Вторые же могут работать в более широком диапазоне температур, но требуют подвода мощности. Использование комбинации обоих подходов выглядит наиболее перспективно, а реализация защитного покрытия на основе углеродных наночастиц дает возможность связать оба подхода в одном покрытии.

Углеродные нанотрубки (далее УНТ) в составе покрытий позволяют не только повышать электропроводимость материалов [1], но и формировать структуры, обладающие как микро-, так и нанощероховатостью [2, 3], необходимой для получения поверхности с высоким уровнем гидрофобности. УНТ обладают огромной площадью, высокой поляризуемостью и высоким потенциалом межчастичного взаимодействия [4], поэтому они склонны собираться в агломераты. Такие агломераты имеют размеры от нескольких единиц до десятков микрометров, при этом размер отдельных нанотрубок составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. Все это в совокупности позволяет формировать многомодальную шероховатость с размерностью от нескольких нанометров до десятков микрометров.

Например, в работе [5] изучалась возможность создания супергидрофобного проводящего покрытия на основе УНТ и силиконовой матрицы. Были получены схожие результаты (степень гидрофобности и уровень проводимости), однако достигались они за счет намного большей массовой доли УНТ в составе покрытия — от 20 до 50%. Исходные УНТ модифицировались алкильными группами, диспергировались в гексане, и перемешивались с силиконовым герметиком. Смесь наносилась при помощи пульверизатора. В схожей работе [6] супергидрофобного состояния покрытия удалось достичь только при массовой доле УНТ в 90%.

В работе [7] были изложены результаты исследования свойств гидрофобного проводящего поливинилиденфторидного (ПВДФ) покрытия в зависимости от концентрации в нем УНТ. Для формирования композитных пленок использовали метод напыления путем введения дисперсных УНТ в раствор ПВДФ с различными массовыми соотношениями от 0.7 до 7 мас. %. Рассмотрен механизм электропроводности и возможность использования композитной пленки CNT/PVDF для изготовления электропроводящих полимерных пленок. Были также исследованы частотные зависимости проводимости.

В работе [2] были получены супергидрофобные покрытия путем напыления суспензии из УНТ, эпоксидной смолы и ацетона. После полимеризации покрытие нагревали до 120 °С, что позволило не только завершить полимеризацию окончательно (при комнатной температуре она может завершаться через несколько месяцев), но и освободить концы УНТ от полимера, что повысило уровень гидрофобности.

В работе [8] изучались эффекты от введения фторированных УНТ в эпоксидную матрицу. Этот тип функционализации УНТ интересен тем, что привитые функциональные группы потенциально способны отталкивать не только полярные, но и неполярные вещества. УНТ вводились в полимерную матрицу в виде дисперсии УНТ в ацетоне. Однако при достижении хорошего уровня проводимости, покрытие так и не смогло достичь уровня супергидрофобности.

В работе [9] композитное покрытие из стекловолокна, эпоксидной смолы и УНТ достигло уровня проводимости, достаточного для снятия статики. Однако гидрофобные свойства его не изучались.

В работе [10] изучались возможности получения гидрофобного аэрогеля, упрочненного растворимым полимером. Дело в том, что большинство таких полимеров

полярные — и аэрогель, упроченный ими, не является водоотталкивающим. Выход был найден путем погружения образца в перфтордецилтриметоксисилан с последующей его сушкой. Гидрофобный эффект сохранялся при воздействии сильной кислоты, высокой нагрузки, высоких и сверхнизких температур. Механизм упрочнения при подобном воздействии несколько отличен от того, что при использовании УНТ в качестве упрочняющей добавки для полимера. Здесь упрочняющим элементом является сам полимер. Такой подход может обеспечить защиту проводящей системы из наночастиц от механических воздействий.

Традиционные полиуретановые покрытия на водной основе редко применялись как гидрофобные покрытия из-за плохой электропроводности, износостойкости и коррозионной стойкости. В работе [11] в полиуретан были добавлены наполнители, включающие политетрафторэтиленовую эмульсию (ПТФЭ) и многостенные углеродные нанотрубки. Затем, с помощью электростатического распыления, были получены супергидрофобные проводящие покрытия с микрошероховатыми поверхностями. Благодаря синергетическому эффекту низкой поверхностной энергии, возникающей от наличия фтористых соединений и микрошероховатой структуры, создаваемой УНТ, коэффициент трения покрытия был снижен, а его износостойкость улучшена. Однако как его адгезия, так и коррозионная стойкость снижались по мере увеличения содержания фторидов. Чтобы адгезия покрытия к стальной подложке соответствовала требованиям, содержание ПТФЭ должно быть на 50% меньше, чем содержание полиуретана. Объемное удельное сопротивление, контактный угол смачивания водой и адгезия составляли соответственно 2.3×10^4 (Ом·см), 154° и 5.01 МПа. Более того, его износостойкость и коррозионная стойкость были выше, чем у покрытия из чистого полимера.

В работе [12] было продолжено изучение этого подхода. Проверялись два метода нанесения покрытия — электростатическое напыление и нанесение кистью. Дисперсность УНТ, а также твердость поверхности и износостойкость были явно лучше при использовании первого метода. С увеличением содержания УНТ твердость поверхности повышалась. Износостойкость при нанесении первым методом сначала увеличивалась, а затем уменьшалась, в то время как при нанесении кистью только снижалась. Электрораспыление раствора с 0.3 мас. % УНТ давало способность покрытию проводить электричество, а при нанесении кистью композит был не проводящий. Наилучшая износостойкость была достигнута при содержании 0.3 мас. % УНТ. Скорость износа (1.18×10^{-10} см³/мм Н) и коэффициент трения (0.28) были самыми низкими, что на 50.21 и 20.00% ниже соответственно, чем у чистого полимера.

В работе [13] было предложено покрытие для дорожного полотна из углеродных нанотрубок, модифицированных полиуретаном. Покрытие демонстрировало все более высокую электропроводность, а также улучшенные гидрофобные свойства по мере увеличения концентрации УНТ. Были исследованы свойства покрытия для использования при изменении температуры и его нагреве.

В работе [14] также изучалась возможность получения покрытия из УНТ методом электрофоретического осаждения для защиты механизмов, работающих в тяжелых условиях нефтяной скважины. Были рассмотрены и тщательно охарактеризованы три различных подхода к нанесению покрытий (в зависимости от добавки, которая используется для нанесения УНТ — гексагидрат нитрата магния, триэтиламин и их сочетание). Последний вариант представляет собой подход, сочетающий преимущества каждой добавки: механическую стабильность и сильную

гидрофобность. Однако супергидрофобного состояния достигнуто не было. В работе [15] УНТ модифицировали наночастицами кремнезема для получения покрытия, пригодного к защите бетонных поверхностей. Работы [14, 15] интересны тем, что вместо функционализации был применен более простой подход — декорирование поверхности УНТ наночастицами. Таким образом можно влиять на адгезию, уровень смачиваемости и шероховатости.

В работах [16–19] последовательно развивалась идея супергидрофобного покрытия на основе ксерогеля из углеродных наночастиц, и был получен прототип с годными для применения характеристиками: контактный угол смачивания — выше 155 градусов при угле начала скатывания капли менее 5 градусов. От реального применения предлагаемое покрытие отделяет лишь несовершенство его механических свойств — ксерогель из углеродных нанотрубок или углеродных луковичных структур (далее — нанолуковицы или УЛС) довольно хрупок и не выдерживает значительных нагрузок.

В статье рассматривается идея упрочнения супергидрофобного покрытия с подогревающим слоем полимера для защиты от обледенения, коррозии и повышения износостойкости объектов, эксплуатируемых в условиях Крайнего Севера. Эта идея неоднократно предлагалась нами в предыдущих работах [16–19] как способ дальнейшего улучшения покрытия. В данной работе предпринята попытка реализовать на практике эту идею.

Предлагаемое нами покрытие многослойно, состоит из трех функциональных слоев. Разделение покрытия на три слоя с различным функционалом позволяет сделать его применение более гибким. Верхний слой, супергидрофобный — за счет эффекта Лотоса [20] обладает водоотталкивающими свойствами и защищает от обледенения при небольшом понижении температуры. Подогревающий слой нужен для придания антиобледенительных свойств при значительном похолодании, когда эффект Лотоса теряется из-за покрытия специфического рельефа верхнего слоя оседающим инеем и конденсатом. Третий слой, сорбирующий — нужен для накопления лубрикантов [21], антиобледенительных агентов или биоцидных составов. Подобный слой-накопитель нужен для оперативного ремонта покрытия в случае механического повреждения и прекращения действия эффекта Лотоса — или для усиления антиобледенительных свойств для экономии электрической мощности.

Вопрос упрочнения подогревающего слоя нельзя рассматривать отдельно от вопроса достижения достаточного уровня его проводящих свойств. Наилучший результат — максимальная прочность, адгезия подогревающего слоя к поверхности, хорошая проводимость и малый расход УНТ, достигается в случае максимальной деагломерации УНТ в полимерной матрице и их равномерного распределения по всему объему композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление покрытия

Было рассмотрено несколько способов получения подогревающего слоя покрытия, проводящие свойства которого определяются перколяционной сетью из углеродных нанотрубок, а механические свойства — в основном полимерной матрицей. В качестве полимерной матрицы нами использовалась эпоксидная смола ЭД-20, а отвердителя — ЭТАЛ-45М. Углеродные нанотрубки были выбраны марок

“Таунит-М” и “Таунит-МД” [22], УЛС предоставлены ФГБНУ “ТИСНУМ”, синтезированы по технологии [23]. Нанообъекты охарактеризованы в табл. 1.

Часть УНТ функционализировали, то есть ковалентно присоединили функциональные группы. Для их функционализации применялись хорошо известные в литературе реакции: присоединение $-\text{COOH}$ групп [24] при нагреве УНТ в растворе KMnO_4 при $T = 64^\circ\text{C}$, степень функционализации определялась соотношением масс УНТ/ KMnO_4 , соотношение равнялось 2; $-\text{OH}$ групп [25] при нагреве в 30% перекиси водорода при $T = 100^\circ\text{C}$, степень функционализации определялась временем реакции, 3 ч; нагрев УНТ- COOH в парах аммиака при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 12 ч для получения $-\text{УНТ}-\text{CONH}_2$ групп [26].

Подготовка образцов. Для измерения свойств покрытия подогревающий слой наносился на защищаемую поверхность несколькими способами. Предварительно поверхность обезжиривали этиловым спиртом. В качестве материала поверхности использовались: сосна строганная, кирпич силикатный марки М150, полистирол, нержавеющая сталь марки AISI 316L (03X17H14M3). Для измерения адгезии покрытия размер образца составлял 5×5 см. Для измерения проводимости — 5×2 см. В последнем случае вдоль длинных боковых граней образца с началом полимеризации вводились медные токоподводящие проводники, играющие роль контактов. Было проверено несколько способов нанесения.

Первый способ — заливка заранее напылённого слоя. Проводящий слой создавался аналогично работе [19]. Нанесение покрытия осуществлялось при помощи самодельного автоматизированного станка с программным управлением. Это значительно снизило роль человеческого фактора и повысило статистическую достоверность получаемых данных, уменьшило долю дефектов покрытия. Напылительное устройство состояло из колбы, где происходила деагломерация наночастиц посредством кавитационного эффекта, вызываемого ультразвуковым диспергатором МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 0.5 кВт. Диспергирование длилось около десяти минут, после чего полученный золь (наночастицы в гексане, 0.1 г УНТ на 60 мл гексана) подавался в аэрограф (Jas 1146, сопло 0.8 мм), закрепленный на программируемом координатном устройстве. Плавным перемещением аэрографа над образцом достигались равномерность и однородность нанесения золь с наночастицами на образец. Покрытие наносилось в 7–8 слоев последовательно, друг за другом, после высыхания предыдущего. После полного высыхания образовавшегося ксерогеля покрытие заливали смесью эпоксидной смолы и отвердителя, после чего ожидали окончания полимеризации в течение 3 суток.

Таблица 1. Характеристики углеродных нанотрубок разных марок

Характеристика	“Таунит”	“Таунит-М”	“Таунит-МД”	УЛС
Внешний диаметр, nm	20–50	10–30	8–30	20–30
Внутренний диаметр, nm	10–20	5–15	5–15	—
Длина, μm	2	≥ 2	≥ 20	—
Примеси, %	≤ 10	≤ 5	≤ 5	≤ 10
Удельная поверхность, m^2/g	≥ 160	≥ 270	≥ 270	≥ 40
Насыпная плотность, g/cm^3	0.3–0.6	0.025–0.06	0.025–0.06	0.3–0.6
Цена за 1 г, руб.	~ 50	175	175	~ 50

Второй способ – заливка продиспергированной смесью. Навеска УНТ вначале диспергировалась в эпоксидной смоле ЭД-20 при помощи диспергатора МЭФ 93.1 в течение 10 мин. После остывания добавлялся отвердитель ЭТАЛ-45М, и масса обрабатывалась ультразвуком еще раз до полного перемешивания, после чего выливалась на подготовленную поверхность. При нанесении защитного слоя полимера и диспергировании нельзя допускать перегрева эпоксидной смолы выше 60 °С. После чего ожидали окончания полимеризации в течение 3 суток.

Третий способ – электрофлокация. Подложку предварительно покрывали слоем эпоксидной смолы с отвердителем и сразу же наносили УНТ при помощи электрофлокатора FS-70kV до получения однородного композитного слоя, в который переставали погружаться агломераты УНТ. После чего ожидали окончания полимеризации в течение 3 суток.

Четвертый способ – диспергирование с диэлектрофорезом. Представляет собой модификацию 2-го способа, в котором на токоподводящие проводники образца подавали переменное напряжение 30 В и частотой 1 МГц.

Пятый способ – диспергирование и полимеризация в поле. Представляет собой модификацию 2-го способа, в котором образец помещался в плоский конденсатор с разностью потенциалов в 50 кВ до полимеризации эпоксидной смолы. Электрическое поле должно было способствовать ориентации УНТ и уменьшать их тенденцию к агломерации.

Методы введения УНТ. Для изучения влияния УНТ на прочности покрытия образцы подготавливали другим методом. Вначале мы искали оптимальный способ введения УНТ в эпоксидную смолу. Использовались “Таунит-М” с-CONH₂ группами в концентрации 0.5% от массы образца.

Метод ввода УНТ А. Навеску УНТ диспергировали в смоле ЭД-20 диспергатором МЭВ-93.1, температура смеси контролировалась и не превышала 70 °С. При перегреве процесс прерывался. Полное время диспергирования составляло 15 мин. Добавлялся отвердитель ЭТАЛ-45М и дисперсию обрабатывали ультразвуком еще раз, до достижения температуры 60 °С.

Метод ввода УНТ Б. Смесь смолы ЭД-20 и УНТ помещалась в шаровую мельницу. Перемешивание длилось 30 мин при скорости вращения 300 rpm. Добавлялся отвердитель ЭТАЛ-45М и дисперсию обрабатывали ультразвуком еще раз, до достижения температуры 60 °С.

Метод ввода УНТ В. УНТ диспергировали в ацетоне при помощи диспергатора МЭВ-93.1 в течение 10 мин, после чего смешивали с эпоксидной смолой ЭД-20. Ацетон выпаривали из смолы под вакуум при $T = 50$ °С в течение суток. Добавлялся отвердитель ЭТАЛ-45М и дисперсию обрабатывали ультразвуком еще раз, до достижения температуры 60 °С.

Образцы для поиска оптимальной температуры ввода УНТ в эпоксидную смолу приготавливались методом А, варьировался лишь интервал температуры, при которой происходило диспергирование. В качестве интервалов были выбраны 0–25 °С, 25–45 °С, 45–65 °С, 75–90 °С.

Для проверки образцов на прочность при растяжении использовался метод ввода УНТ А, температурный интервал диспергирования составлял 45–65 °С. Использовались УНТ марки “Таунит-М” с-CONH₂ группами, их концентрация варьировалась.

Все образцы для проверки на прочность полимеризовались в климатической камере при температуре 30 °С. После застывания их выдерживали сутки в этой же

климатической камере при $T = 60^{\circ}\text{C}$ и еще 8 ч при $T = 80^{\circ}\text{C}$. После полимеризации образцы фрезеровали согласно ГОСТ 11262-80.

Получение двухслойных образцов (с гидрофобным слоем поверх подогревающего) происходило следующим образом: подогревающий слой наносили 1 методом, а гидрофобный поверх него — так же, как описано в статье [17]. Для этого упрочненный эпоксидной смолой подогревающий слой обрабатывался угловой шлифовальной машиной Makita для придания ему шероховатости Ra — 28 мкм [19], после чего при помощи описанного выше автоматизированного станка происходило напыление УЛС. При напылении использовалась пропорция 0.1 г УЛС на 60 мл гексана. Слои наносились друг за другом, по мере высыхания предыдущего. Поверхностная плотность каждого слоя составляла примерно 0.00123 г на см^2 покрытия. Поверхностная плотность определялась по изменению массы подложки известной площади после нанесения покрытия.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проводимость покрытия. Сопротивление стандартного образца измерялось при помощи мультиметра OWON XDM2041. Усреднялись данные измерений серии из 5 образцов. Изучались серии образцов, в которых подогревающий слой наносился 5 различными методами, а также сравнивались серии образцов изготовленных методом заливки заранее напыленного слоя при использовании различных УНТ.

Адгезия к поверхности. Измерения адгезии приводились при помощи адгезиметра ПСО-МГ4. Изучалась адгезия контактной площадки размерами 5×5 см. Точность измерения соответствует 2%.

Прочность композита. Проверка прочности на растяжение производилась с помощью разрывной машина Shimadzu AGS-X, растягивая образец со скоростью 1 мм/с до его разлома. Усреднялись данные по измерению прочности 9 образцов.

Гидрофобность покрытия. Значения краевого угла образцов определяли на гониометре DSA-20E (Krüss, Германия) с использованием бидистиллированной воды. Все опыты проводились с десятью параллельными измерениями; для регистрации краевого угла смачивания в каждом отдельном измерении капля воды наносилась на разные участки поверхности образца. Объем капли составлял 0.1 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы нас интересовали три главных качества подогревающего слоя эпоксидной смолы с включением УНТ. Это проводимость, адгезия к поверхности и прочность. Мы искали способ достичь максимальной проводимости при минимальных затратах УНТ, приемлемой адгезии и прочности.

Проводимость. Результаты для измерений проводимости представлены в табл. 2.

Наилучшим способом нанесения подогревающего покрытия (по расходу УНТ) оказался метод заливки заранее напыленного слоя. Разница в аспектном соотношении УНТ марок “Таунит-М” и “Таунит-МД” не сильно сказывается на сопротивлении покрытия. Заливка эпоксидной смолой уменьшает проводимость покрытия — полимер просачивается между УНТ и ухудшает контакты. Наличие функциональных групп не дает значительного уменьшения сопротивления, роль функциональных групп должна рассматриваться скорее в обеспечении адгезии

Таблица 2. Зависимость сопротивления подогревающего слоя от метода нанесения, типа УНТ и типа функциональной группы для образца покрытия 2×5 см

Марка УНТ	Функциональная группа	Сопротивление образца до заливки эпоксидной смолы, Ом	Сопротивление образца после полимеризации эпоксидной смолы, Ом
Метод заливки заранее напыленного слоя, концентрация УНТ – 0.05%			
“Таунит-М”	—	127 ± 5	270 ± 10
“Таунит-М”	-COOH	180 ± 15	480 ± 30
“Таунит-МД”	-ОН	92 ± 5	160 ± 20
“Таунит-МД”	-CONH ₂	170 ± 20	303 ± 11
Метод заливки диспергированной смесью, концентрация УНТ – 3%			
“Таунит-М”	—	$800\,000 \pm 120\,000$	$300\,000 \pm 80\,000$
“Таунит-М”	-ОН	$1\,000\,000 \pm$	$200\,000 \pm 60\,000$
“Таунит-МД”	-ОН	$840\,000 \pm$	$250\,000 \pm 50\,000$
“Таунит-М”	-CONH ₂	$40\,000\,000 \pm 20$	$50\,000\,000 \pm 21$
Метод электрофлорации, концентрация УНТ – 3%			
“Таунит-М”	—	$400\,000 \pm 10\,000$	$8\,000 \pm 100$
Метод нанесения с электрофорезом, концентрация УНТ – 3%			
“Таунит-М”	—	$800\,000 \pm 12\,000$	$150\,000 \pm 7\,000$
Метод нанесения с полимеризацией в электрическом поле, концентрация УНТ – 3% от массы образца			
“Таунит-М”	—	$800\,000 \pm 12\,000$	$120\,000 \pm 8\,000$

покрытия к поверхности. Причиной этих особенностей является то, что перколяционная сеть фактически создается до начала полимеризации.

Метод заливки диспергированной смесью дает худшие результаты. Расход УНТ повышается примерно в 60 раз, а проводимость падает на несколько порядков. Этот подход стоит использовать разве что для получения антистатических покрытий. Вызывает также интерес возможность упрочнения полимерной пленки путем ввода УНТ во весь её объем. В отличие от первого метода, в ходе полимеризации проводимость образца несколько улучшается — перколяционная сеть продолжает образовываться в ходе полимеризации. Повышение проводимости за счет еще большего расхода УНТ практически невозможно — из-за большой вязкости смеси и впитывающей способности УНТ увеличение их концентрации затруднено.

Метод электрофлорации хоть и дает хорошую проводимость при низких затратах УНТ, но поверхность защитного слоя становится крайне неоднородной, что затрудняет нанесение гидрофобного слоя. Остальные методы не дают значительной прибавки к проводимости эпоксидной смолы, но затрудняют нанесение, потому не были подробно изучены в данной работе.

Адгезия. В табл. 3 показаны результаты измерений адгезии подогревающего слоя, укрепленного эпоксидной смолой ЭД-20.

Образец покрытия, нанесенный на силикатный кирпич, повредился в ходе измерений — произошло отслоение поверхности кирпича без отрыва эпоксидной смолы от поверхности, силы когезии превысили силы адгезии. Однако мы видим, что нанесение подогревающего слоя как минимум не ухудшает адгезионные свойства. Эти данные не были добавлены в таблицу.

Таблица 3. Адгезия подогревающего слоя после укрепления его эпоксидной смолой ЭД-20

Материал подложки	Адгезия к поверхности, МПа		
	Без УНТ	“Таунит-М”	“Таунит-М” с-CONH ₂ группами
Нанесение методом заливки заранее напыленного слоя			
Сосна строганная	1.04 ± 0.04	1.13 ± 0.04	1.41 ± 0.05
Нержавеющая сталь	0.11 ± 0.02	0.12 ± 0.1	0.13 ± 0.2
Полипропилен	0.24 ± 0.04	0.12 ± 0.05	0.17 ± 0.05
Нанесение методом заливки диспергированной смеси			
Сосна строганная	1.01 ± 0.04	0.9 ± 0.05	1.5 ± 0.07

Адгезия эпоксидной смолы к полипропилену ожидаемо оказалось наихудшей из измеренных, а использование УНТ усугубило ситуацию. Адгезия к пластине из нержавеющей стали практически не изменилась.

Использование функциональных групп позволяет улучшить адгезию покрытия к поверхности. Происходит это как за счет возможности функциональных групп ковалентно встаться в полимерные цепочки, так и за счет хорошего взаимодействия их с поверхностью. Тип функциональной группы необходимо подбирать под конкретный полимер и тип поверхности.

Прочность. На гистограмме на рис. 1 представлены результаты измерений прочности на разрыв композитов при разных методах ввода УНТ относительно контрольного образца без УНТ.

С лучшей стороны показал себя метод обычной ультразвуковой диспергации. Эпоксидная смола ЭД-20 при нагреве достаточно текучая, чтобы кавитационный эффект проявлялся в ней достаточно интенсивно. Метод помола на шаровой мельнице стоит применять как предварительную обработку в случае вязких сред. Образцы, созданные методом В (с применением растворителя), измерены не были, так как УНТ “Таунит-М” адсорбировали большое количество ацетона, удалить который из смолы до конца не удалось. Для его практического применения требуются закрытые УНТ с малой адсорбционной способностью. В результате полимеризация

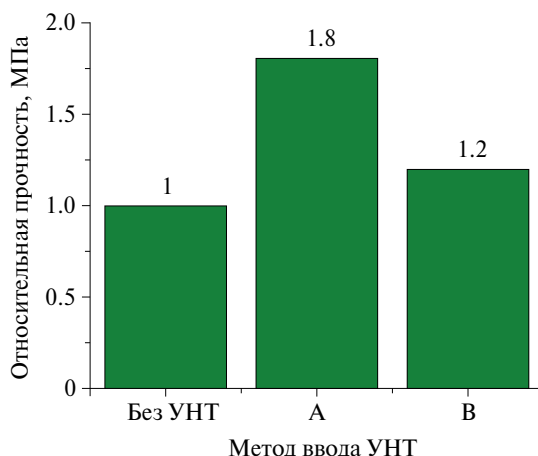


Рис. 1. Эффективность различных методов ввода УНТ в эпоксидную смолу. Для удобства сравнения результаты нормированы на значение для прочности эпоксидной смолы без УНТ.

не закончилась, а образцы до конца не затвердели. Мы предполагаем, что это произошло из-за функционализации УНТ, в ходе окисления была вскрыта их внутренняя полость, где и накопился ацетон.

На рис. 2 представлено влияние выбора температурного интервала для диспергирования.

При повышении температуры повышается текучесть смолы, облегчается образование пузырьков за счет кавитационного эффекта. Это приводит к более эффективному разрушению агломератов, поэтому прочность образцов с повышением температуры растет. Падение прочности композитов при высоких температурах диспергации (75–90 °С), возможно, следует связать с закипанием смолы и деструкции эпоксидных циклов в мономерах во время диспергирования. Оптимальный температурный диапазон диспергирования – 45–65 °С.

На рис. 3 представлены зависимости прочности композита на растяжение от концентрации введенных УНТ.

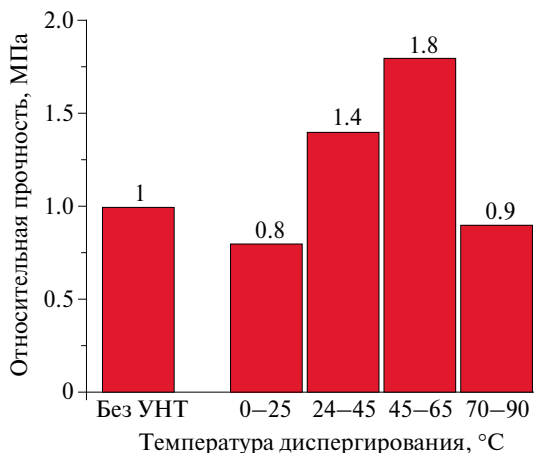


Рис. 2. Влияние выбора температурного интервала для ввода УНТ в эпоксидную смолу. Для удобства сравнения результаты нормированы на значение для прочности эпоксидной смолы без УНТ

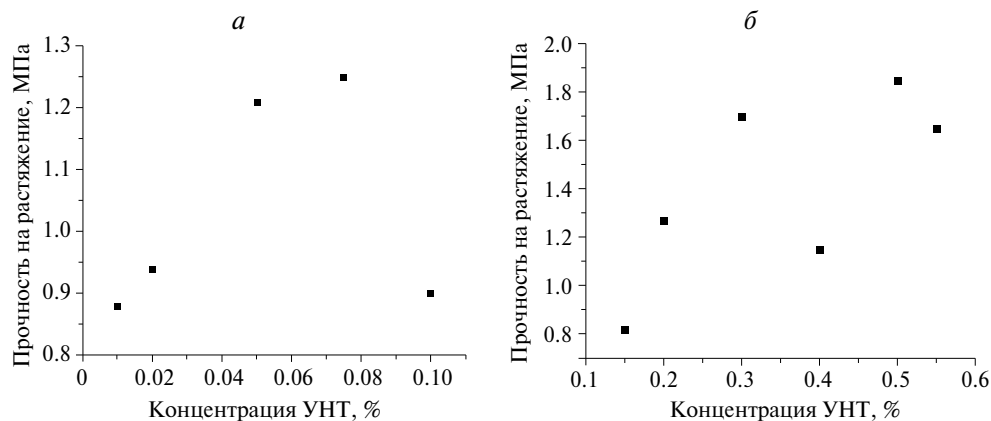


Рис. 3. Влияние концентрации УНТ в эпоксидной смоле на прочность композита при растяжении. Для удобства сравнения результаты нормированы на значение для прочности эпоксидной смолы без УНТ. Чистые УНТ “Таунит-М” (а), “Таунит-М” с-CONH₂ группами (б).

Зависимость прочности от концентрации УНТ показывает, что функционализация позволяет добиться более эффективной деагломерации углеродных нанотрубок, что приводит к сдвигу пиков прочности в сторону большей концентрации УНТ. Наилучшее усиление прочности композита достигается при концентрации УНТ-CONH₂ в 0.5% от массы образца. На рис. 3 видно, что зависимость для УНТ-CONH₂ имеет провал – обычно его принято связывать с сменой механизма армирования. Подобные эффекты уже наблюдались, например, в работе [27]. Их объяснение дано в работах [28, 29]. При малых концентрациях композит армируется зонами повышенной кристалличности, которые образуются вокруг УНТ, при больших – композит армирует непосредственно перколяционная сеть УНТ. В зоне провала механизмы армирования не работают.

Гидрофобность. В табл. 4 представлены результаты угла смачивания и угла скатывания в зависимости от числа слоев УЛС, нанесенных поверх подогревающего слоя.

Изучение зависимости свойств гидрофобного покрытия, нанесенного поверх подогревающего слоя дает зависимость схожую с наблюдаемой в предыдущих наших работах [16–19].

По мере увеличения количества слоев все образцы стремятся к сходным характеристикам, а шероховатость подложки перестает играть роль. Состояние супергидрофобности достигается на седьмом-восьмом слое. После чего значения краевого угла смачивания перестают расти, при дальнейшей обработке может наблюдаться его незначительное ухудшение на 1–2 градуса. Анализируя данные таблицы можно сделать вывод, что капли начинают скатываться с образца тогда, когда все неровности на нем покрываются наночастицами. Об этом свидетельствует и появление монотонной окраски поверхности. По мере заполнения углублений рельефа образца наночастицами происходит приближение рельефа к оптимальному (рельеф поверхности определяется в микромасштабе элементами шероховатости, покрытыми УЛС, а в наномасштабе – размерами самих частиц УЛС).

В работе [17] при дальнейшей обработке покрытия наблюдалось уменьшение краевого угла смачивания. Мы считали, что это свидетельствует о полном

Таблица 4. Зависимость гидрофобных свойств покрытия от числа слоев УЛС, нанесенных поверх подогревающего слоя

№ слоя	Контактный угол смачивания	Угол начала скатывания
0	54.3 ± 1.2	—
1	85.1 ± 2.4	—
2	141.9 ± 0.6	—
3	148.9 ± 1.4	25 ± 12.7
4	150.3 ± 0.9	8 ± 4.5
5	149.9 ± 1.1	3.2 ± 1.8
6	151.9 ± 0.3	4.2 ± 3.6
7	151.8 ± 0.2	2.2 ± 1.8
8	151.8 ± 0.2	1.4 ± 0.5
9	152.3 ± 0.7	1.6 ± 0.9
10	152.1 ± 0.5	1.2 ± 0.4

перекрытии шероховатой поверхности однородным слоем УЛС и объясняется недостатком мультимодальности (произошло исчезновение неровностей в микромасштабе) в распределении элементов рельефа по размерам. При напылении УЛС на эпоксидную смолу этот эффект не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было получено полноценное двухслойное покрытие, состоящее из гидрофобного и подогревающего слоя, упрочненного полимером. Было рассмотрено несколько способов создания проводящей перколяционной сети УНТ в эпоксидной смоле. Наилучшим образом показал себя способ заливки заранее напылённого слоя, когда вначале напыляют проводящий слой, а затем пропитывают его полимером. Этот подход требует минимальных затрат УНТ. В некоторых случаях проблемой может стать ухудшение адгезии покрытия к поверхности. Дело в том, что заранее созданная перколяционная сеть представляет по сути один большой агломерат, уменьшающий площадь контакта полимерной матрицы с поверхностью. Решением является использование функционализированных УНТ, которые благодаря функциональным группам могли бы ковалентно соединяться с полимерной матрицей и иметь высокую адгезию к подложке. Для эпоксидных смол с амидными отвердителями это — -CONH_2 группы, с отвердителями в виде ангидридов карбоновых кислот — -COOH группы. Известно, что -COOH группы также способны улучшать адгезию УНТ к металлам. К сожалению, функциональные группы слабо влияют на проводимость самой перколяционной сети. В этом методе нанесения они не могут влиять на равномерность распределения УНТ по полимерной матрице. С другой стороны, проводимость покрытия можно гибко регулировать, варьируя расстояния между токоподводящими контактами. Также возможно попробовать улучшить адгезию покрытия аналогично работам [14, 15] — покрывая поверхность УНТ наночастицами, имеющими родство к поверхности.

Метод заливки диспергированной смесью УНТ и полимера позволяет получить более прочное и износостойкое покрытие, но требует существенно больших затрат УНТ. Кроме того, получившееся покрытие имеет намного худшую проводимость. Такой подход стоит использовать для создания антистатических покрытий. При этом верхние 0.1–0.5 мм покрытия следует шлифовать, обнажая проводящую перколяционную сеть, так как УНТ, как правило, не выходят на поверхность такого композита. Потенциально возможно также использовать методику работы [2], где УНТ обнажались при прокаливании композита в воздухе.

Были найдены оптимальные концентрации “Таунит-М” для укрепления эпоксидной смолы ЭД-20. Они составили 0.07% — для нефункционализированных и 0.5–0.6% для УНТ с -CONH_2 группами. УНТ “Таунит-МД” не стоит использовать для упрочнения полимеров, так как они, вследствие высокого аспектного соотношения, обладают намного большей способностью к агломерации и могут ухудшать прочность композита.

Показано, что нанесение гидрофобного слоя поверх подогревающего происходит успешно и по результату практически не отличается от нанесения на поверхность без подогревающего слоя. Возможно достижение супергидрофобного состояния поверхности: контактный угол смачивания — 152.3 ± 0.7 , угол начала скольжения капли — 1.6 ± 0.9 . При этом затраты УНТ на формирование покрытия намного меньше, чем в работах [2, 5, 6], а достигнутый уровень гидрофобности лучше, чем в работе [8].

Метод заливки диспергированной смесью может быть улучшен, если перейти от эпоксидных смол к проводящим полимерам, например полианилину. Метод нанесения электрофлокацией выглядит интересным для дальнейшего изучения. Возможно, использование более мелких, специально отсортированных частиц ксерогеля сделает его более приемлемым для использования. Исследования в этом направлении будут продолжены.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем свою благодарность В. Е. Данилову, заведующему лабораторией пожарно-технической экспертизы строительных и отделочных материалов кафедры композиционных материалов и строительной экологии, за предоставленное оборудование для измерения гидрофобных свойств покрытий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликтов интересов в отношении содержания этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bauhofer W., Kovacs J.Z.* A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites // *Composites Sci. Technol.* 2009. V. 69. No. 10. P. 1486–1498.
2. *Jung Y.C., Bhushan B.* Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag // *ACS NANO* 2009. V. 3. No. 12. P. 4155–4163.
3. *Xu D., Liu H., Yang L., Wang Z.* Fabrication of superhydrophobic surfaces with non-aligned alkyl-modified multi-wall carbon nanotubes // *Carbon*. 2006. V. 44. No. 15. P. 3226–3231.
4. *Lu W., Chou T.W.* Analysis of the entanglements in carbon nanotube fibers using a self-folded nanotube model // *J. Mech. Phys. Solids* 2011. V. 59. No. 3. P. 511–524.
5. *Шашкеев К.А., Нагорная В.С., Волков И.А., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П., Кондаков А.И., Борисов К.М., Юрков Г.Ю.* Супергидрофобные электропроводящие покрытия на основе силиконовой матрицы и углеродных нанотрубок // *Журнал прикладной химии* 2017. Т. 90. № 7. С. 896–906.
6. *Mokarian Z., Rasuli R., Abedini Y.* Facile synthesis of stable superhydrophobic nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes // *Appl. Surface Sci.* 2016. V. 369. P. 567–575.
7. *Lee S.* Relations Between Dispersion of CNTs and Electrical Conductivity in the Hydrophobic CNT/PVDF Composite Film // *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers* 2015. V. 28. P. 462–466.
8. *Kablov E., Solov'yanchik L., Kondrashov S., Yurkov G., Buznik V., Kushch P., Kichigina G., Kiryukhin D., D'yachkova T.* Electroconductive hydrophobic polymer composite materials based on oxidized carbon nanotubes modified with tetrafluoroethylene telomers // *Nanotechnologies in Russia* 2016 V. 11. P. 782–790.
9. *Solov'yanchik L. V., Kondrashov S.V., Yurkov G. Yu., Fionov A.S., Buznik V.M.* Effect of carbon nanotubes self-organization processes on properties of hybride polymer composition materials // *Proceedings of the 2nd All-Russia Scientific-Technical Conference on Role of Fundamental Studies in Realization of Strategic Directions of Materials Development and their Treatment Technologies in Period to 2030 (FGUP VIAM, Moscow)* 2015. P. 17.

10. *He H., Liu Q., Gao B., Zhang Sh., Chen H.-B.* Hydrophobic transition of soluble polymer aerogel composites // *Journal of Applied Polymer Science* 2022. V. 139. Iss. 39. P. e52937.
11. *Wang F., Ci J., Di Y., Zhang W.* Preparation and Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Superhydrophobic Conductive Coatings Using Electrostatic Spraying // *Journal of Materials Engineering and Performance* 2022. V. 31. P. 1–12.
12. *Wang F., Feng L., Lu M.* Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Conductive Coatings Prepared by Electrostatic Spraying. *Polymers* 2019. V. 11. P. 714.
13. *Yum S.-G., Yin H., Jang S.-H.* Toward Multi-Functional Road Surface Design with the Nanocomposite Coating of Carbon Nanotube Modified Polyurethane: Lab-Scale Experiments // *Nanomaterials* 2020. V. 10. P. 1905.
14. *Alderete B., MacLucas T., Espin D., Brühl S., Mücklich F., Suarez S.* Near Super-Hydrophobic CNT Coatings Obtained via Electrophoretic Deposition on Low Alloy Steels // *Advanced Engineering Materials* 2021. V. 23. Iss. 5. P. 2001448.
15. *Li S., Li Y., Tan Y., Li J., Wang D., Yuan D., Zhang J.* A Sustainable Superhydrophobic and Photothermal Coatings for Anti-Icing Application on Concrete with a Simple Method for CNTs/SiO₂ Modification // *Sustainability* 2023. V. 15. P. 15865.
16. *Eseev M.K., Goshev A.A., Kapustin S.N., Tsykareva Y.V.* Creation of Superhydrophobic Coatings Based on MWCNTs Xerogel // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1584.
17. *Есеев М.К., Капустин С.Н., Лугвищук Д.С., Мордкович В.З., Лях Н.Л.* Сверхгидрофобное покрытие из углеродных наночастиц луковичной структуры // *Письма в ЖТФ*. 2020. № 22. С. 19.
18. *Kapustin S., Zabolotny S., Eseev M., Tsykareva Y.* Double-Layer Superhydrophobic Anti-Icing Coating Based on Carbon Nanoparticles // *Crystals*. 2022. V. 12. Iss. 10. P. 1501.
19. *Kapustin S.N., Eseev M.K., Tsykareva Y.V., Voshchikov V.I., Lugvishchuk D.S.* Superhydrophobic Coating Based on Decorated Carbon Nanoparticles // *Glass Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 526–534.
20. *Barthlott W., Neinhuis C.* Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta*. 1997. V. 202. P. 1–8.
21. *Wong T.S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenber J.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature* 2011. V. 477. P. 443–447.
22. УНТ серии “Таунит” [Text] / ООО “НаноТехЦентр”; режим доступа: <http://www.nanotec.ru/productions/87-cnm-taunit>, дата обращения 2023-11-19.
23. *Mordkovich V.Z., Lugvishchuk D.S., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Kirichenko A.N.* Formation of concentric shell carbon by homogeneous partial oxidation of methane // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 713. P. 242–246.
24. *Chen J., Chen Q., Ma Q., Li Y., Zhu Zh.* Chemical treatment of CNTs in acidic KMnO₄ solution and promoting effects on the corresponding Pd–Pt/CNTs catalyst // *J Mol. Catal. A Chem.* 2012. V. 356. P. 114.
25. *Weydemeyer E.J., Sawdon A.J., Peng Ch.-A.* Controlled slicing of single walled carbon nanotubes under continuous flow // *Chem. Comm.* 2015. V. 51. Iss. 27. P. 5939.
26. *Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.* Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом “Спектр”, 2013. 152 с.
27. *Хозин В.Г., Зыкова Е.С.* Модифицирование эпоксидных связующих наночастицами для полимеркомпозитной арматуры // *Вестник Казанского технологического университета* 2013. Т. 16. № 18. С. 178–181.
28. *Козлов Г.В., Микитаев А.К.* Структурная модель усиления наноккомпозитов полиметил-метакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя // *Журнал технической физики* 2016. Т. 86. № 10. С. 99–103.
29. *Козлов Г.В., Микитаев А.К.* Перколяционная модель усиления наноккомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 22. № 2. С. 101–106.