Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения
институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« _____» _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
код и наименование направления

Разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия
тема

Научный руководитель _____ доц., канд.хим.наук И.Г.Ефремов
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник _____ И.А.Харченко
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме «Разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия»

Консультанты по разделам:

Литературный обзор	_____	И.Г.Ефремов
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия
Методическая часть	_____	И.Г.Ефремов
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия
Экспериментальная часть	_____	И.Г.Ефремов
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия

Нормоконтролер _____ И.Г.Ефремов

подпись, дата инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения
институт
Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« _____» _____ 20 __ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

в форме бакалаврской работы

Студенту Харченко Ивану Александровичу_____
фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 15-05Б Направление (специальность) 22.03.01_____
номер код

Материаловедение и технологии материалов_____
наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия»

Утверждена приказом по университету № 5780/с_____ от 30.04.2019 г.

Руководитель ВКР И.Г. Ефремов, канд.хим.наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»_
инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР _____
_____
_____

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР _____ И.Г. Ефремов
подпись инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению _____ И.А. Харченко
подпись, инициалы и фамилия студента

« ___ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия»

Работа содержит 65 страниц текстового документа, 49 использованных источников, 24 рисунков, 9 таблиц.

Ключевые слова: Гидрофильные и гидрофобные материалы, нановолокна оксида алюминия, жирные кислоты.

Объектом исследований являются гидрофобные нановолокна оксида алюминия.

Цель данной работы – разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия.

Задачи:

– выбор гидрофобизирующего агента;

– разработка методики нанесения гидрофобного слоя на поверхность нановолокон оксида алюминия;

– анализ физико-химических свойств гидрофобизированных нановолокон оксида алюминия.

Разработана методика гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия жирными кислотами. Исследован гидрофобный характер полученных мембран. Анализ гидрофобных свойств проводился с помощью прибора для определения контактных углов с водой. Термический анализ нановолокон гидрофобизированных стеариновой кислотой показывает, что часть кислоты испаряется при температуре кипения, а другая часть отщепляется от соединения и испаряется в области высоких температур, эта особенность говорит о необходимости оптимизации толщины гидрофобизирующего слоя стеариновой кислотой.

Полученные гидрофобные нановолокна оксида алюминия можно в дальнейшем использовать для изготовления полимерных нанокомпозитов.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 7
1 Литературный обзор 9
1.1 Гидрофильные и гидрофобные материалы. 9
1.2 Методы гидрофобизации поверхностей 19
1.3 Структура и свойства нановолокон оксида алюминия 30
2 Методическая часть 34
2.1 Описание нановолокон оксида алюминия 34
2.2 Описание гидрофобизирующих добавок 35
2.3 Установка гидрофобизации нановолокон 36
2.4 Методика гидрофобизации 37
2.5 Методика измерения контактного угла с водой 40
2.6 Методика термического анализа 43
3 Экспериментальная часть 44
3.1 Исследование смачиваемости поверности водой 44
3.2 Старение и дегидратация супергидрофобных покрытий 47
3.3 Исследование термических свойств 51
Заключение 59
Список использованных источников 61

ВВЕДЕНИЕ

Смачивание поверхности водой, характеризуется контактным углом, который определяется совместным влиянием химического состава и морфологией поверхности. Супергидрофобные поверхности имеют угол контакта с водой более 150 °. Данные поверхности впервые были получены из природных источников, таких как листья лотоса и крылья бабочки, из-за наличия микро- или наноструктур на их поверхностях [1,2].

В настоящее время гидрофобные поверхности проявляют большой интерес в науке благодаря их самоочищению. Алюминий, находит широкое применение в промышленности, благодаря легкой массе, высокой теплоте и электропроводности, и высоким механическим свойствам, но применения алюминия ограничено из-за коррозии на поверхности. Поэтому актуальной задачей является создание поверхность Al, которая обладает супергидрофобными свойствами.

Нановолокна оксида алюминия являются важной добавкой для изготовления полимерных нанокомпозитов. В качестве полимерных матриц наиболее востребованы такие материалы, как, полиэтилен, полипропилен, СВМПЭ. Которые характеризуются гидрофобными свойствами, поэтому оксидные наномодификаторы имеющие на своей поверхности гидроксильные группы, имеют плохое сродство с матрицей. В свою очередь это влияет на механические свойства конечного нанокомпозита.

Цель данной работы – разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия.

Задачи:

– выбор гидрофобизирующего агента;

– разработка методики нанесения гидрофобного слоя на поверхность нановолокон оксида алюминия;

– анализ физико-химических свойств гидрофобизированных нановолокон оксида алюминия.

В процессе выполнения данной работы взаимодействовали с функциональными группами, для того чтобы нановолокна можно было вводить в разные материалы, в перовую очередь сделали гидрофильный материал, гидрофобным, это связано с тем что, это легче заметить. Это было достигнуто с помощью простого и экономически эффективного метода модифицирования поверхности жирными кислотами. Гидрофобный слой был получен методом вакуумной фильтрации с растворением нановолокон оксида алюминия в алкановой фракции и покрытием жирными кислотами.

1 Литературный обзор

1.1 Гидрофильные и гидрофобные материалы. Причины смачивания

Под определением гидрофобные материалы подразумеваются материалы и покрытия, для которых краевой угол смачивания воды и водных растворов превышает 90°. Особенностью таких материалов является нестабильность тонких смачивающих слоев воды на их поверхностях.

Гидрофобность – это параметр, который определяется свойствами и структурой приповерхностного слоя, толщиной в несколько нанометров, а не характеристиками основного материала. Следовательно, методика получения гидрофобных материалов и покрытий требует: анализа процессов, происходящих в наноразмерных системах, это является основной проблемой нанотехнологий.

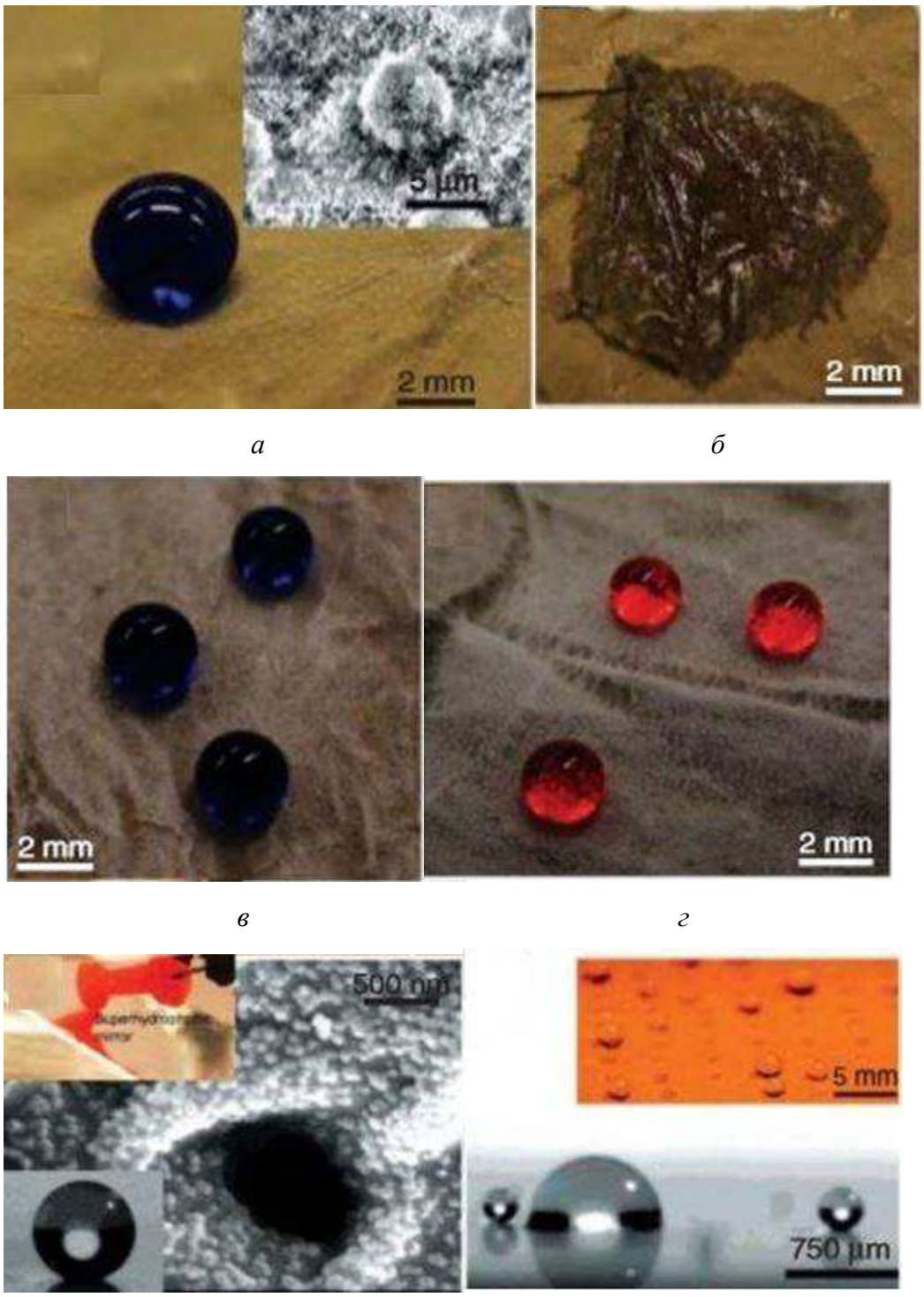
Гидрофобные и супергидрофобные материалы обладают набором уникальных функциональных свойств:

– водостойкость;

– устойчивость к коррозии;

– устойчивость к биологическому обрастанию.

Самым распространенным и известным примером естественной гидрофобной поверхности является поверхность листа лотоса [1]. Различные исследования и данные показали, что сочетание шероховатости и химического состава поверхности на нескольких чешуйках [2] на поверхности листа лотоса, как приведено на рисунке 1,*а* позволяет улавливать микроскопические воздушные карманы под каплей воды. Если использовать жидкость с меньшим поверхностным натяжением, например, как гексадекан (l_v = 27,5 мн/м^2), приводит к быстрому смачиванию поверхность лотоса, в этом случае имеем угол контакта равный ~ 0 рисунок 1,*б* получая гидрофильность листа.



а – капля воды на поверхности листьев лотоса; б – влажная поверхность листьев лотоса после контакта с каплей гексадекана; в и г – капли воды, окрашены метиленовым синим и масляным красным на поверхности листьев лотоса, покрытой волокнами ПММА + Фтор-ПОСС; д – сотовидная структура многослойной пленки гидрофобного полиэлектролита, покрытой наночастицами кремнезема; е – капля воды на полиэлектролитной поверхности

Рисунок 1 – Естественные гидрофобные поверхности

Гидрофобные поверхности определяются, как поверхности с углами соприкосновения более 150° с органическими жидкостями, например, с алканами, которые имеют низкое поверхностное натяжение по сравнению с водой [3-4]. Рассмотрим пример получения поверхностных текстур, которые сопротивляются смачиванию жидкостям, путем систематического контроля рельефа и поверхностной энергии. На рисунке 1, *в* показаны покрытия, полученные данным методом. На данных изображения мы видим, как специально разработанные полимерные покрытия используются для создания лиофобности в дополнение к имеющейся супергидрофобности лотоса представленной на рисунке 1, *г* [4-5].

Не так давно получилось имитировать супергидрофобность поверхности листьев лотоса, создав сотовидную гидрофобизированную многослойную полиэлектролитную поверхность, покрытую наночастицами кремнезема [6,7,8]. На рисунке 1, *д* изображена эта гидрофобная многослойная поверхность полиэлектролита, погруженная в бассейн с водой. Помещенная в воду поверхность действует как зеркало, при просмотре под критическим углом [11].

Дальше рассмотрим работу, в которой попытались, имитировать поверхностные характеристики крыльев жуков пустыни Намиб. Это было достигнуто путем создания гидрофильных и супергидрофильных [11,12] (угол контакта воды ≈0), данная поверхность показана на рисунке 1, *е*. Экспериментальная схема, используемая для получения этих поверхностей, обеспечивает общий подход для создания узорных поверхностей, которые могут быть использованы для контроля удержания капель воды, то есть, создавая каналы на поверхностях [9,10]. Создание водоотталкивающих поверхностей включает в себя использование двух параметров: поверхностной энергией и шероховатости [2,13,14].

Общая свободная энергия системы определяет, полностью ли смачивает данная жидкость или создает определенную текстурированную поверхностью [15,17,18].

Исследования показывают, что ряд шероховатых или текстурированных подложек с постепенно уменьшающейся поверхностной энергией или возрастающими равновесными краевыми углами показывает переход из полностью смоченного состояния в композитную поверхность раздела [19-20].

Уравнение соотношений Cassie1 and Wenzel [13-14] определяет критическое значение равновесного угла θ_C [22] для этого перехода. Углы контакта выше θ_C приводят к меньшей общей свободной энергии для составного интерфейса, чем для соответствующего полностью смоченного интерфейса.

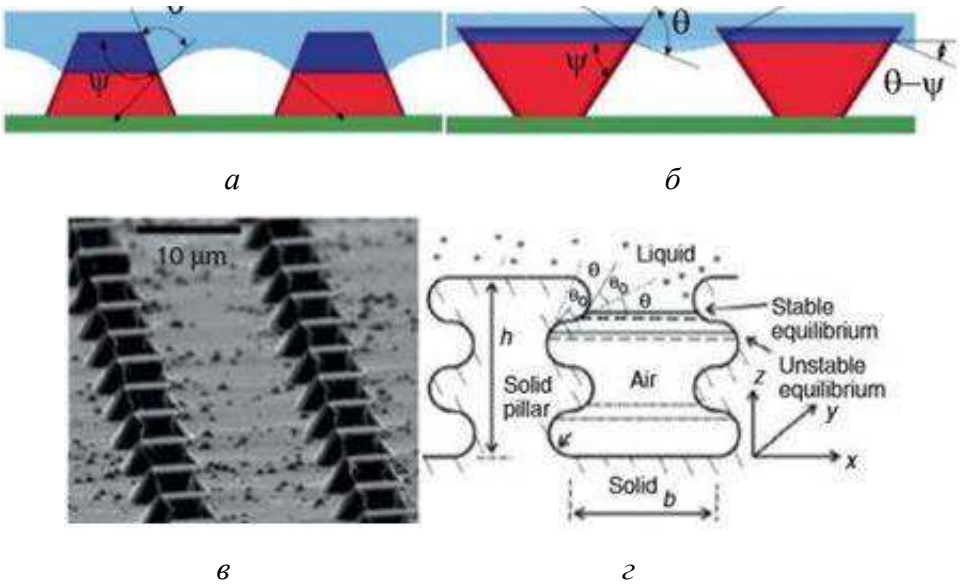
—— (1)

Здесь, *r* - шероховатость поверхности [17] и - это доля твердого тела, взаимодействующего с жидкостью [18]. Имеем, что r>1> ,следовательно, для любой поверхности уравнение 1 показывает, $\cos\theta_c<0$ или $\theta_c> 90°$. Для получения не смачивающих поверхностей, чтобы равновесные углы контакта находились в диапазоне $\theta>\theta_c>90°$. Данные расчеты показывают трудность разработки поверхностей, которые отталкивают алканы.

Исследования показали, что воск на поверхности листа лотоса слабо гидрофилен ($\theta\approx74°$) [21]. Следовательно, вода должна полностью увлажнить поверхность листьев лотоса, следовательно, это приводит к видимым углам контакта $\theta_c<90°$, как и было рассчитано в уравнении Wenzel [13].

Рассмотрим схемы, показанные на рисунках 2,*а*, и 2,*б*, которые изображают мнимый профиль твердое тело–жидкость–пар для гипотетической жидкости с $\theta \approx 70°$ на двух разных поверхностях.

Если $\theta_c<\psi$, локальный угол текстуры, на рисунке 2 а, суммарное сцепление на границе раздела жидкость-пар направлено вниз, тем самым облегчает впитывание жидкости в твердую структуру, что приводит к полностью увлажненной границе раздела. С другой стороны, если $\theta_c>\psi$, как показано на рисунке 2, *б* направлена вверх, тем самым поддерживая формирование составного интерфейса [3].



а, б – границы раздела жидкость-пар на двух поверхностях с различными значениями равновесного контактного угла; в – кремниевые микроструктуры; г – схема поверхности, предложенная M. Nosonovsky [16], демонстрирует повторяющуюся кривизну

Рисунок 2 – Схематические диаграммы гидрофобных поверхностей

Автор работы [16] проанализировал стабильность составных поверхностей раздела на поверхностях, имеющих различные профили шероховатости. Он предположил, что создание стабильного составного интерфейса на любой шероховатой поверхности требует выполнения двух критериев. Во-первых, должен существовать локальный угол текстуры ψ, равный равновесному краевому углу θ_c.

Второе условие заключается в том, что в окрестности локальной области, где $\theta_c = \psi$, дифференциальные величины, связанные с изменениями площади контакта твердое тело-жидкость (dA_{sl}) и локального угла контакта ($d\theta$) с продвижением или опусканием жидкости имеют противоположные знаки, такие, что $dA_{sl}d\theta<0$. На основании этих критериев он предложил поверхность с водоотталкивающей структурой прямоугольных столбов, покрытых полукруглыми выступами и канавками, показанная на рисунке 2,*в*.

Из-за наличия повторяющейся кривизны в нескольких местах на этой структуре ($0° <\psi <90°$), такая поверхность обеспечивает возможность получения композитного интерфейса с любой жидкостью, для которой $\theta_c>0°$ [5]. На

рисунке 2,*г* показана вычисленная свободная энергия, как функция глубины проникновения граница раздела жидкость-пар (z) для гидрофильных (θ_c= 30 °) и гидрофобных (θ_c=150°) поверхностей. Мы видим, что на гидрофильной поверхности можно сформировать композитную границу раздела (z≈1,5) (это приведет к большим видимым углам контакта), даже при условии того, что угол равновесного контакта для этой поверхности составляет всего 30°.

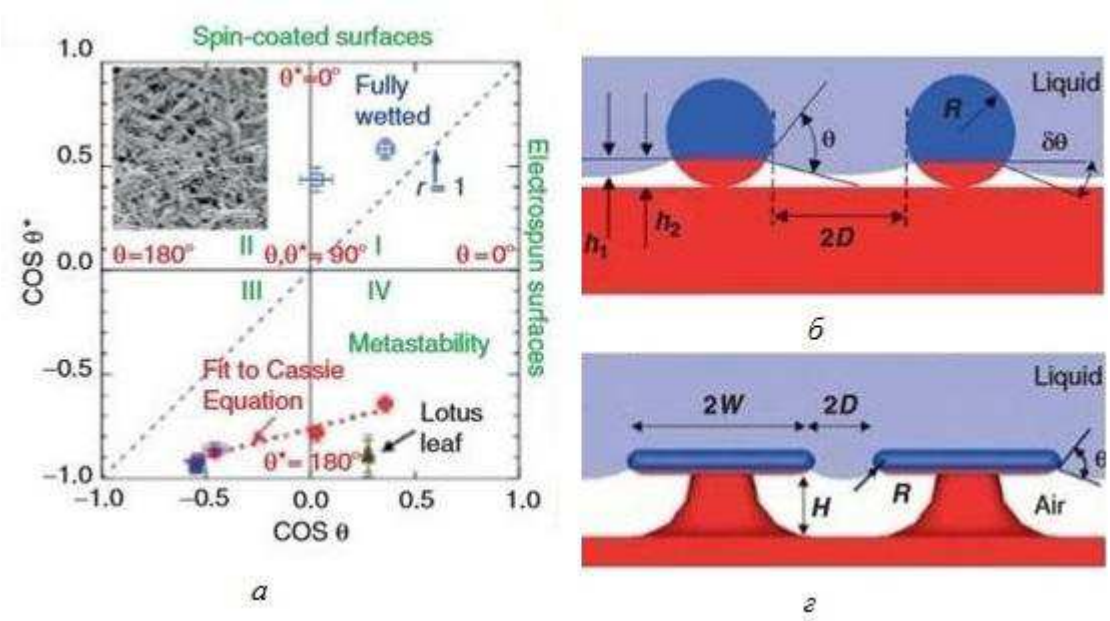
Однако эта конфигурация составного интерфейса [10,12] не является истинным состоянием равновесия, поскольку полностью смоченный интерфейс (z≈4) приводит к снижению общей свободной энергии. И получается, что правильный выбор текстуры поверхности может привести к образованию «метастабильных» (энергетически замкнутых) композитных интерфейсов [3,6,22] и чрезвычайно высоких видимых углов контакта.

Недавно были описаны модельные поверхности с повторяющейся кривизной, называемые нанонейлами, в целях получения супергидрофобных поверхностей на основе аналогичных идей [9]. Другим примером текстурированной поверхности с повторяющейся кривизной является нетканый материал из электроформованных волокон [22-24], образованный из смеси гидрофильного полимера (ПММА) и молекул с чрезвычайно низкой поверхностной энергией фтор-ПОСС.

Сложная реентерабельная топография позволяет создавать стабильные композитные границы раздела с различными жидкостями, включая воду и алканы, такие как октан. Это позволяет поверхности отображать чрезвычайно высокие видимые углы контакта, даже если сами составляющие волокна являются гидрофильными и олеофильными [6,23].

Этот эффект дополнительно исследуется в форме общей диаграммы смачивания, показанной на рисунке 3,*а*. Кажущиеся углы и углы отклонения для воды на шероховатых поверхностях электроформования для различных концентраций смесей ПММА изображены, как зависимость соответствующих углов контакта для опережающих и удаляющихся контактов на гладкой поверхности. Эксперименты показывают, что капли воды, высвобождаемые с доста-

точно большой высоты, могут проникать и смачивать волокнистые материалы, лежащие в квадранте IV, подтверждая метастабильность композитной границы раздела на этих поверхностях.



а – $\cos\theta^*_{adv}$ где θ^*_{adv} – угол продвижения на электроформованной поверхности, и $\cos\theta^*_{rec}$ где θ^*_{rec} – угол отклонения на поверхности; б – схема волокон, получаемых электроформованием; с – схема, показывающая важные топографические особенности поверхности

Рисунок 3 – Диаграмма смачивания

Увеличивая массовую долю молекул ПОСС, смешанных с ПММА, можно систематически снизить поверхностное натяжение для смеси полимер-фтор ПОСС. Из рисунка видно, что несколько точек данных лежат в нижнем правом квадранте (IV) этой диаграммы. Эти поверхности соответствуют гидрофильным субстратам, которые становятся гидрофобными чисто из-за повторяющейся топографии. Чтобы дополнительно выяснить значение повторяющейся кривизны в формировании метастабильной составной границы раздела, группа ученных в MIT рассчитала изменение удельной свободной энергии Гиббса, возникающее в результате постепенного проникновения границы раздела жидкость-воздух в различные текстурированные поверхности. Эти расчеты основывались на формулировке, описанной Marmur [15].

Энергия активации, необходимая для необратимого перехода от составного интерфейса к полностью смачиваемому интерфейсу, во многих случаях чрезвычайно мала [5]. Кроме того, даже несмотря на то, что подход с использованием свободной энергии Гиббса [15] может надежно предсказать существование составного интерфейса, его способность оценивать надежность режим ограничен, так как анализ обычно предполагает локально плоскую границу раздела жидкость-пар. С действительными каплями, имеющими значительное внутреннее давление или подвергающимися внешнему давлению, может произойти значительное провисание границы раздела жидкость-пар. Таким образом, сбой составного режима обычно происходит не из-за энергии активации, необходимой для перехода между составным и полностью смоченным состояниям, а из-за недостатков, связанных с провисанием границы раздела жидкость-пар. Следовательно, надежность составного интерфейса может быть значительно ниже, чем значения, полученные с помощью расчетов энергии Гиббса. Чтобы обеспечить относительную меру давления, необходимого для разрушения составной границы раздела, группа в MIT разработала безразмерный параметр устойчивости, который характеризует провисание границы раздела жидкость-пар в результате дисбаланса давления представлена на рисунке 3,*б* . Рассмотрим идеализированную поверхность волокна, такая поверхность разрушится, если выпуклая поверхность раздела жидкость-пар коснется следующего слоя волокон и жидкость продолжит смачивать твердую подложку. Глубина провисания границы раздела жидкость-воздух (h_1) в этом случае определяется как:

$$h_1 = \kappa^{-1}(1-\cos[\sin^{-1}(D\kappa)]), \quad (2)$$

где κ – кривизна границы раздела жидкость-воздух.

$$K = P / 2\gamma_{lv}, \quad (3)$$

где P – давление, оно становится обратным к длине капилляра

$$\frac{\quad}{\quad}, \quad (4)$$

для капель жидкости в равновесии на поверхности под действием силы тяжести, при отсутствии какого-либо внешнего давления.

Здесь p– плотность жидкости, а g – ускорение силы тяжести.

Система переходит от составного интерфейса к полностью увлажненному интерфейсу, когда высота провисания (h_1) становится равной первоначальному зазору между границей раздела жидкость-пар и следующим уровнем волокон (глубина пор),

$$h_2 = R\,(1- \cos\theta), \qquad (5)$$

пренебрегая любым изменением локального угла контакта из-за провисания.

Когда $D \ll 1 / \kappa \approx l_{cap}$

$$H^* = h_2/h_1 = 2(1 - \cos\theta)Rl_{cap} / D^2, \qquad (6)$$

Второй расчетный параметр, D*–коэффициент расстояния, который связывает параметры текстуры поверхности с величиной видимых углов контакта, полученных с любой жидкостью. Для цилиндрической геометрии, волокна полученного электроформованием показали, что доля смачиваемой площади f_s является функцией отношения

$$D^* = (R + D) / R, \qquad (7)$$

Более высокие значения отношения расстояний D* приводят к более низким значениям f_s и увеличивают видимый угол контакта θ*. Чтобы достичь как чрезвычайно высоких видимых углов контакта, расчетные параметры D* и H* должны быть максимизированы одновременно.

Увеличение расстояния между волокнами (D) приводит к более высоким значениям D*, также приводит к более низким значениям H*, что соответствует более сильному провисанию границы раздела жидкость-воздух. Это облегчает проникновение жидкости через состав.

С другой стороны, соотношение расстояний (7) принимает новую форму

— —— , (8)

Расстояние между строками (W) и высотой (H) может изменяться независимо, представлено на рисунке 3,*c*, соотношение расстояний (D*) и параметр устойчивости (H*) можно легко разъединить, тем самым обеспечивая оба видимых угла контакта и в то же время очень прочный композитный интерфейс

на поверхности. Эти параметры обеспечивают механизм для проектирования поверхностей, способных поддерживать отталкивающие свойства, как с высокими видимыми углами контакта, так и с прочным композитным интерфейсом в сочетании с низким гистерезисом контактных углов [11].

Понятие гидрофобности и гидрофильности применяют не только к макроскопическим телам, но и к молекулам и функциональным группам. В таблице 1 приведена последовательность атомных группировок в порядке уменьшения их сродства к воде.

Таблица 1 – Функциональные группировки, расположенные в порядке уменьшения сродства к воде

Гидрофильные группы		Гидрофобные группы	
Структура	Название	Структура	Название
–C(O)– OH	Карбоксильная	$–C_6H_5$	Фенил
–OH	Гидроксильная	$–CH=C(CH_3)–CH=CH_2$	Изопренил
–C(O)H	Альдегидная	$–C_nH_{2n+1}$	Алкил
>C=O	Кетогруппа	$–C_3H_7$	Пропил
$–NH_2$	Аминогруппа	$–C_2H_5$	Этил
–NH	Иминогруппа	$=CH_2$,$>CH_2$	Метилен
$–C(O)–NH_2$	Амидогруппа	$–CH_3$	Метил
–C(NH)–OR	Имидогруппа	–SH	Сульфогидрильная группа

Степень гидрофильности оценивают по числу гидратаций – количеству прочно связываемых молекул воды (таблица – 2).

Таблица 2 – Количественные характеристики гидрофильности атомных группировок.

Атомная группировка	Гидратация молекул воды
–C(O)OH	4
–OH	3
$–NH_2$	2-3
–C(O)H, >CO, >NH	2
–CH–NH– (в белке)	1

Обсуждаемые ранее исследования показывают, что сочетание химии поверхности и топологии поверхности может быть использовано для получения поверхностей с супергидрофобными самоочищающимися свойствами. Из-за этой двойной шероховатости и низкого поверхностного натяжения кристаллов вода легко скатывается и собирает пыль. Таким образом, листья лотоса всегда чисты.

1.2 Методы гидрофобизации поверхностей

Deng и его соавторы [24-26] изготовили прозрачную супергидрофобную поверхность из свечной сажи. Стекло держали над пламенем парафиновой свечи, позволяя саже осаждаться на нем.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что слой сажи содержит частицы углерода (размером 30-50 нм), образующие фрактальную структуру, обладая супергидрофобностью. Однако, когда капли воды переворачиваются, капли уносят частицы сажи с поверхности, вызывая смачивание поверхности. Супергидрофобность достигается за счет соответствующего выбора шероховатости, текстуры поверхности и материалов с низкой поверхностной энергией.

Различные методы используются для получения супергидрофобных поверхностей. Методы изготовления подразделяются на два типа:

– подход «сверху–вниз»;

– подход «снизу–вверх».

Требуемая поверхность получается травлением в подходе «сверху–вниз», то же самое получается химическим осаждением в подходе «снизу– вверх». Существует также комбинированный метод, совмещает в себя два основных способа.

«Сверху–вниз» данный подход, как правило, относится к процессу удаления материала, в котором изготовление необходимой поверхности выполняется путем механической обработки или формования сыпучих материалов с помощью инструментов и лазеров. В основе способов изготовления супергидрофобных поверхностей лежит создание литографии, то есть создание шаблонов, микрообработка, обработка плазмой, травление [27].

В методе шаблонов сначала готовится мастер или шаблон. Материал покрытия затем заполняется и прижимается на этом шаблоне, так что образуется обратный рисунок. Последующее снятие шаблона дает необходимую шероховатую поверхность. Литография является распространенным методом, используемым для изготовления супергидрофобных поверхностей. Этот метод лучше контролирует морфологию и структуру поверхности. Это позволяет подготовить различные конструкции, такие как круглые и квадратные столбы, звездные и квадратные горшки, с различными диаметрами, высотой и расстоянием. Он создает супергидрофобные поверхности путем дублирования и переноса шаблона мастера на поверхность подложки, что позволяет сформировать реплику в противоположной форме. Литография, относится к фотолитографии, в которой фото активный полимер облучается светом, обычно ультрафиолетовыми лучами, через узорную маску (мастер). Либо экспонированный или неэкспонированный полимер удаляется при облучении, и формируется положительное или отрицательное изображение узорчатой маски.

Рентгеновские лучи, электронные лучи, лазерные лучи. Также могут использоваться вместо ультрафиолетовых лучей.

Подход «снизу–вверх»

Супергидрофобность может быть достигнута, если доля воздуха низкая, а угол смачивания высокий. Подходы сверху вниз, как правило, могут быть использованы для получения воздушной фракции в микромасштабах, но они не могут контролироваться в наномасштабах. Таким образом, подход требует гидрофобных материалов с большим краевым углом, чтобы получить супергидрофобную поверхность.

Если поверхность может быть получена с очень низкой долей воздуха в наноразмерных масштабах, супергидрофобные поверхности (около 180 °) могут быть получены даже из гидрофильных материалов. Восходящий подход хорошо подходит для изготовления супергидрофобных поверхностей с очень низкой долей воздуха [29]. Восходящий подход относится к процессу добавления материала или процессу самосборки, в котором сложная поверхность формируется путем добавления наноматериалов или микрообработки.

Данный метод изготовления, включают следующие методы:

– химическое осаждение из паровой фазы (CVD);

– электрохимическое осаждение;

– послойное осаждение;

– золь-гель методы.

Методы изготовления в жидкой фазе требуют использования растворителей, которые могут привести к неблагоприятным последствиям. Покрытия с использованием жидкофазных технологий приводят к механической деградации и неоднородным покрытиям. Подвижные растворители удаляют покрытие, оставляя края поверхности и боковые стенки без покрытия. Эти проблемы могут быть преодолены с помощью метода химического осаждения из паровой фазы (CVD), в котором прекурсор пропускается по поверхности в паровой фазе, а покрытие получается в результате процесса полимеризации, который происходит непосредственно на поверхности [29]. Химическое осаждение из паро-

вой фазы является неудобным и длительным процессом изготовления супергидрофобных поверхностей. Послойный метод не зависит от подложки для создания супергидрофобных поверхностей [30].

Послойное осаждение может быть использовано на различных подложках (плоских, цилиндрических, пористых и коллоидных частиц). Изготовление может быть выполнено при комнатной температуре.

Золь-гель метод основан на реакциях растворения, в которых макромолекулярная сеть, получается, посредством реакции гидролиза алкоксидных групп металлов с последующей реакцией конденсации силанолов. Гидрофобные добавки добавляют, чтобы золь-гелевое покрытие проявляло супергидрофобность [31].

Золь готовят из реакции гидролиза в присутствии растворителя, и гель образуется в результате пропитки золя в растворителе. Золь может быть нанесен на подложку, и свойства получаемой поверхности зависят от обработки золя и функциональных групп золя. Шероховатость поверхности контролируется путем изменения системных условий и реакционных смесей [32].

Обработка обычно не требуется для достижения супергидрофобности, поскольку золь-гель-метод имеет материалы с низкой поверхностной энергией, уже смешанные в золь-гель-процессе. Золь-гель-метод обладает рядом уникальных преимуществ, таких как модификация поверхности волокон, низкотемпературная обработка и однородная однородность конечных продуктов.

Электрохимические процессы способны контролировать как шероховатость поверхности, так и морфологию поверхности, даже на очень больших поверхностях. Данные процессы являются быстрыми, воспроизводимыми и способными производить большое количество разнообразных морфологических поверхностей. Например, такие, как иглы, стержни, листы, трубки, волокна.

Существует четыре распространенных электрохимических процесса, используемых при образовании супергидрофобных поверхностей:

– анодирование;

– электроосаждение проводящих полимеров;

– электроосаждение металлов и оксидов металлов;

– электроэлектронное гальваническое осаждение.

Процесс анодирования создает оксидный слой (пористые наноструктуры) на неблагородной металлической поверхности с использованием электрохимической ячейки. Ионы металлов реагируют с молекулами воды, и на поверхности образуются оксиды металлов.

При электроосаждении проводящих полимеров мономер окисляется в электрохимической ячейке с образованием соответствующего полимера, осажденного на электроде. Различные текстуры поверхности получают путем контроля времени осаждения и тока осаждения.

Электроосаждение металлов и оксидов металлов – это процесс электрохимического восстановления, при котором ионы металлов восстанавливаются до металлов и осаждаются.

При гальваническом электроосаждении металлов и оксидов металлов происходит самопроизвольное осаждение ионов металлов, когда они вступают в контакт с металлической поверхностью (подложкой), имеющей более низкий потенциал окисления. Текстура поверхности пленки зависит от электролита [33,34].

Электроспиннинг использует электрическую энергию для производства непрерывных волокон и нановолокон из расплава или раствора полимера.

Поскольку нетканые полотна, состоящие из небольших волокон, похожи на супергидрофобные поверхности листьев растений, то их можно использовать для изготовления искусственных самоочищающихся поверхностей. В настоящее время существует несколько технологий, широко используемых в текстильной промышленности для производства волокон с диаметром в субмикронных и нано-диапазонах [35]. Первые два метода позволяют получать волокна диаметром 250-300 нм, которые должны быть приготовлены при высоких скоростях производства.

Однако только термопластичные полимеры могут быть использованы в качестве сырья в этих технологиях. Электроспиннинг может генерировать во-

локна из любой проводящей вязкоупругой жидкости, которая может затвердеть [36].

Электроспиннинг – это процесс, использующий электрические силы для производства непрерывных элементарных нитей из раствора полимера, расплава или других вязкоупругих жидкостей, таких как золь-гели, полученные волокна могут быть случайно распределены по собирающему устройству для формирования нетканого полотна или могут быть выровнены для образования одноосных или двухосных сборок нановолокон [37].

Наноразмерность электроформованных волокон, простота и удобство процесса делают электроспиннинг удобным способом для использования в производстве, фильтрующих мембран, перевязочных материалов, нанодатчиков и защитной одежды [38].

Принципы электроспиннинга показаны на основе схематического представления на рисунке 4. Электропрядения состоит из трех основных компонентов: системы питания, высоковольтного источника питания и коллектора. Система подачи состоит: из емкости с жидким раствором полимера (расплавом, золь-гелем), фильера (тонкая металлическая игла с внутренним диаметром около 10 мкм) и насоса. Капля на кончике иглы заряжается путем подключения иглы к высоковольтному источнику питания. Сила, создаваемая электрическим полем, действует в противоположном направлении к поверхностному натяжению раствора и удлиняет каплю до конической формы, называемой конусом Тейлора [36], когда электрическая сила достаточно сильна, чтобы преодолеть поверхностное натяжение, тонкая струя жидкого выбрасывает из кончика конуса Тейлора. В определенный момент из-за нестабильности в электрическом поле струя начинает колебаться и хаотично двигаться. Эта область траектории струи называется областью неустойчивости изгиба, а колебание струи называется движением взбивания. Во время этого хаотического движения струя удлиняется и становится очень тонкой и твердой за счет испарения растворителя или затвердевания расплава. Достигнув коллектора, струя случайным образом осаждается, создавая нетканый материал, состоящий из тонких волокон.

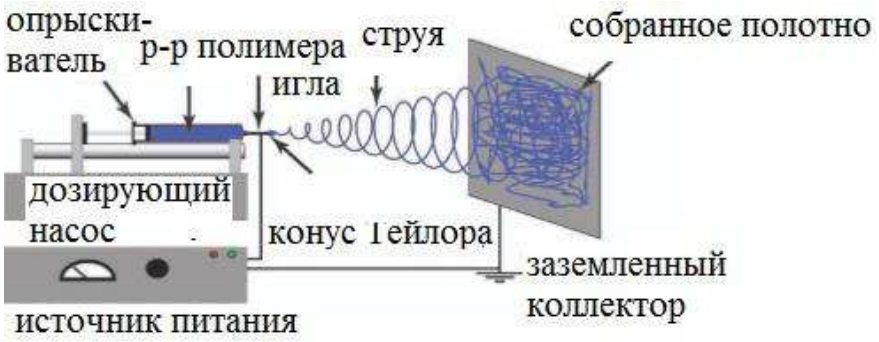


Рисунок 4 – Схема электроспиннинга

Конечные свойства электроформованных волокон зависят от параметров обработки. Волокна с различными диаметрами, морфологией, вторичными структурами на поверхности и разным расположением волокон могут быть получены при различных условиях электроформования. В области супергидрофобных материалов часто выбирают бисерные волокна и частицы. Следовательно, влияние параметров обработки будет обсуждаться дополнительно не только в отношении диаметра волокна, но также в отношении образования шариков и вторичных структур. Параметры электроспиннинга можно разделить на несколько групп, включая свойства решения, параметры процесса, конструкцию оборудования и условия окружающей среды. На морфологию полученных волокон влияет комбинация всех параметров электроспиннинга, вязкость раствора следует выбирать в определенном диапазоне, чтобы позволить образование волокон [37-39]. Если вязкость слишком низкая, струя распадается на капли, прежде чем испарится весь растворитель. Раствор со слишком высокой вязкостью не может преодолеть свои вязкоупругие силы, что приводит к образованию капель вместо волокон. Вязкость раствора зависит от используемых растворителей и полимеров и может контролироваться путем регулирования концентрации полимера и температуры раствора [40]. Влияние молекулярной массы полимера аналогично влиянию вязкости. Увеличение молекулярной массы полимера увеличивает диаметр волокна на 50, но уменьшает количество шариков. При концентрациях, превышающих критическую концентрацию перекрытия цепей, получается однородное волокно независимо от молекулярной массы

полимера. Поверхностное натяжение раствора зависит от его химического состава и действует, чтобы минимизировать площадь поверхности, пытаясь превратить струю в капли.

Раствор с высоким поверхностным натяжением имеет тенденцию образовывать больше шариков или капель. Еще одним важным свойством раствора является его электропроводность. Более высокая проводимость увеличивает влияние электрического поля на удлинение струи, что приводит к получению более тонких и более однородных волокон с меньшим количеством шариков [41]. Летучесть растворителя влияет как на диаметр волокна, так и на шероховатость поверхности волокна. Быстрое испарение растворителя сокращает время струйной сушки и, следовательно, создает более грубые волокна. Кроме того, использование комбинации двух растворителей с различными скоростями испарения приводит к образованию пор на поверхности волокон из-за эффекта разделения фаз. Этот эффект происходит потому, что быстро испарение одного растворителя из струи создает области, богатые полимером и обедненные полимером. Области первого типа быстро затвердевают из-за низкого содержания растворителя и образуют матрицу, хотя участки, обедненные полимером, образуют поры.

Среди переменных процесса наиболее важными являются характеристики электрического поля, скорость потока раствора и расстояние до коллектора. Напряжение электрического поля должно быть достаточно высоким, чтобы преодолеть поверхностное натяжение раствора и инициировать образование струи. Дальнейшее увеличение напряжения оказывает двойное влияние на струю. Он увеличивает скорость потока раствора, что приводит к увеличению диаметра волокна, но в то же время он создает больше нестабильности вытирания при движении струи, что приводит к более высокому удлинению. Повышение напряжения также приводит к более высокому уровню образования шариков. Электроспиннинг положительно заряженного раствора приводит к меньшему количеству шариков и более однородным волокнам по сравнению с отрицательной полярностью [42].

Расстояние сбора волокон также влияет на свойства волокна. На коротких расстояниях у струи недостаточно времени для удлинения, и поэтому создаются слишком толстые или бисерные волокна [41]. Увеличение расстояния сбора снижает плотность гранул и диаметр волокна.

При электроформовании раствора высокая температура зоны прядения увеличивает скорость испарения растворителя, что приводит к образованию волокон с большим диаметром [43]. Контроль температуры окружающей среды более важен для электроформования в расплаве, чтобы дать полимеру достаточно времени для удлинения до затвердевания.

Модификации электропрядильного аппарата и техники

Было разработано множество модификаций основного одноигольного раствора для электроспиннинга, чтобы расширить ассортимент используемых полимеров, получить многокомпонентные волокна или полотна и повысить производительность процесса. Методы расплава, коаксиальные, многоструйные и ненужные электропрядения являются наиболее обсуждаемыми в литературе. Некоторые важные полимеры для нетканой промышленности, такие как полиэтилен и полипропилен, не могут быть надлежащим образом растворены при комнатной температуре для использования при электроформовании в растворе. Одним из возможных способов использования таких полимеров является электропрядение из расплава. В отличие от обычного электропрядения в растворе, электропрядение в расплаве требует дополнительных систем нагрева для расплавления полимера и для контроля образования и осаждения волокон. В дополнение к полимерному контейнеру, оборудование для контроля температуры может использоваться на игле, а также в зоне прядения или на коллекторе для облегчения образования и осаждения волокон [44,45].

Существует две основные проблемы, связанные с электропрядением из расплава: очень низкая проводимость расплавов и более высокая вязкость расплавов по сравнению с растворами полимеров, высокая вязкость приводит к

увеличению диаметра волокна и требует более высокого напряжения для запуска струи.

Преимущества электроспиннинга в расплаве – это способность к прядению нерастворимых полимеров и отсутствие необходимости в растворителях. Электропрядение в расплаве имеет более высокую производительность, поскольку не происходит потери растворителей, и все материалы, высвобождаемые из системы подачи, откладываются на коллекторе.

Метод коаксиального электроспиннинга был разработан, чтобы использовать это преимущество при производстве волокон с различными свойствами. Единственное различие в коаксиальном оборудовании для электроформования и базовой конфигурации заключается в конструкции системы фильеры и подачи. Обычно используются две иглы, одна внутри другой, и каждая игла подается из отдельных контейнеров с раствором. Такая установка позволяет изготавливать не только волокна с сердцевиной и оболочкой из двух электроформованных полимеров, но также позволяет осуществлять электроспиннинг, когда раствор в сердцевине не может быть подвергнут электроспиннингу сам по себе из-за низкой молекулярной массы и низкой проводимости. В этом случае внешний раствор должен быть электроформованным и направлять материал сердцевины. После удаления оболочки можно получить волокна, образованные из материала, не подвергнутого электроспиннингу.

Коаксиальный электроспиннинг можно использовать для получения полых волокон, волокон с микрокапсулированными соединениями или систем с прерывистым включением в форме капли. Подобно коаксиальномуэлектроспиннингу, фильера с двумя соплами рядом друг с другом может использоваться для производства двухкомпонентные волокна. В отличие от традиционных методов экструзии волокон, электропрядение зависит от электрической силы, которая очень медленно удлиняет струю.

Оптимальная конструкция электроспиннинга для массового производства состоит из медленно вращающегося горизонтального цилиндра погруженного в раствор полимера. Раствор подбирается и переносится на верхнюю часть ци-

линдра, где под воздействием электрического поля образуются многочисленные струи. Волокна откладываются на коллекторе над цилиндром.

Комбинированный подход

Преимущество восходящего и нисходящего подходов могут быть получены в комбинированном подходе. Этот подход полезен для изготовления супергидрофобных поверхностей с двухмасштабной шероховатостью.

Комбинированный подход, следует обоим методам шаг за шагом. Микромасштабная шероховатая поверхность сначала получается с использованием подхода «сверху– вниз», а затем добавляется наноуровневая шероховатость с использованием метода «снизу– вверх».

Некоторые комбинированные подходы не дают четкого представления об этих двух операциях.

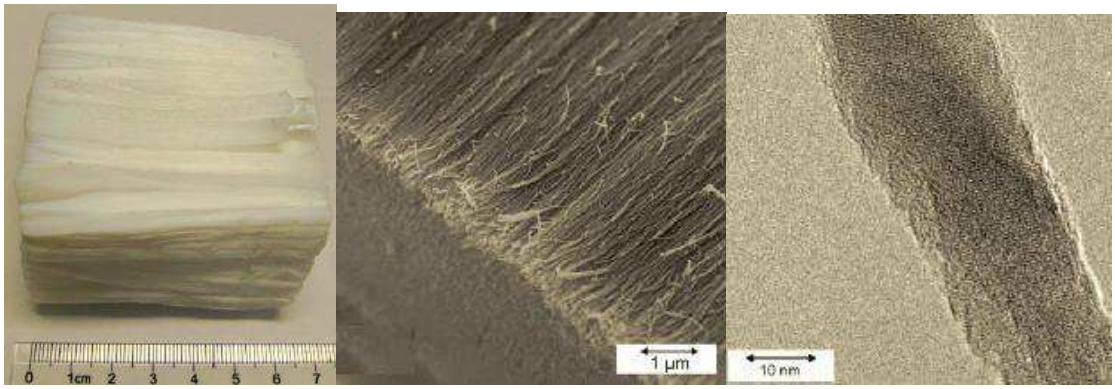
В эксперименте Zhao Y и его соавторы [46] изготовили супергидрофобные поверхности путем послойного осаждения и обработки фторалкилсиланом. Наночастицы диоксида кремния наносили на подложку с последующей гидрофобизацией. Угол контакта увеличился с 153,9° до 157,7° из-за обработки фторалкилсиланом.

Xiu Y et Liu Y [47] подготовили супергидрофобную поверхность на кремние травлением с помощью KOH, а затем катализировали наночастицы Au травлением HF и H_2O_2 с последующей обработкой фторированием. Подготовленная поверхность имела угол контакта 168,1° и краевой угол гистерезиса 2°

Cortese B et D'Amone [48] разработали супергидрофобные поверхности полидиметилсилоксана (PDMS), сочетая мягкую литографию и плазменную обработку. Литография использовалась, чтобы подготовить шероховатость микромасштаба на PDMS и была позже подвергнута плазменному травлению, чтобы получить угол контакта с водой около 170 °.

1.3 Структура и свойства нановолокон оксида алюминия

Нановолокона оксида алюминия (Nafen™) в настоящее время производятся на опытном предприятии в Эстонии. Эти волокна выращивают из алюминиевого расплава при наличии в нём не смачиваемого тугоплавкого компонента в твёрдой фазе. Скорость производства составляет (кг/ч). Волокна получаются в высоко ориентированной конфигурации. Готовые продукты можно увидеть на рисунке 5. Условия производства могут быть изменены для получения волокон в диапазоне диаметров от 5 нм до 20 нм. Диаметр волокна в данной партии является очень равномерным. Отдельные волокна представляют собой монокристаллы или цепочки монокристаллов, имеющие структуру γ-Al_2O_3.



а *б* *в*

а – фото; б – РЭМ; в – ПЭМ

Рисунок 5 – Морфология материала Nafen™

Структура Nafen™

На сегодняшний день самым достоверным исследованием, описывающим структуру Нафен [49], является синхронный термический анализ (рисунок 6) в диапазоне до 1200°С. Ниже приведена термограмма пиков.

Эндотермический пик при 87,2 °С однозначно указывает на потерю материалом воды имеющую в нормальных условиях физическую связь с твёрдотельной матрицей – в виде адсорбата или непрочного кристаллогидрата. Убыль массы составляет 3,47 % что указывает на наличие в образце 76,8 мкг воды.

Экзотермический пик на 454,9 °C указывает на химическую реакцию 9

$$2AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O \quad (9)$$

Данная реакция приводит к убыли 1,61% массы из образца в виде 34,39 мкг воды. Согласно пропорциям реакции, такое количество воды может потерять 0,1146 мг, что означает, что 5,18 % материала находится в фазе AlOOH (бемит).

В сумме воды в химически и физически связном состоянии в НАО около 5,5-6 % по массе

Эндотермический пик при 865,3 °C соответствует фазовому переходу

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \delta\text{-}Al_2O_3 \quad (10)$$

Эндотермический пик на 1074,1 °C соответствует фазовому переходу

$$\delta\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

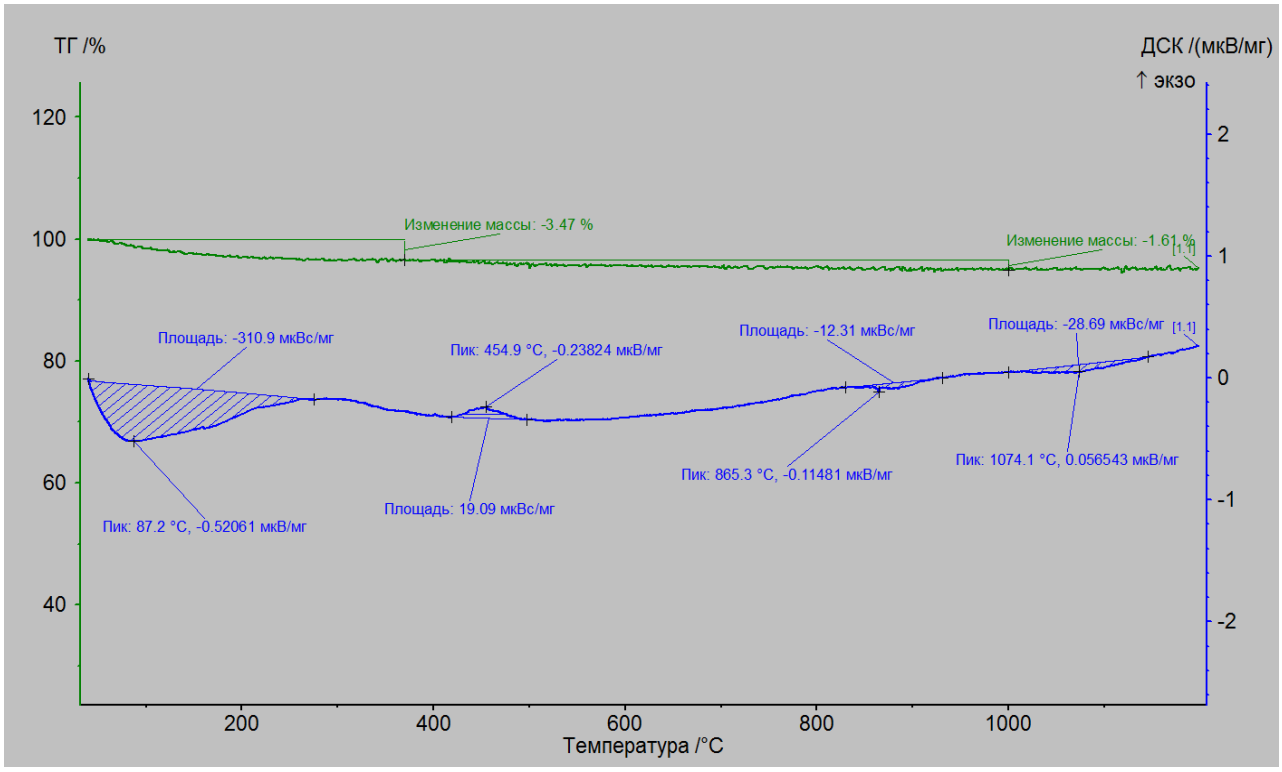
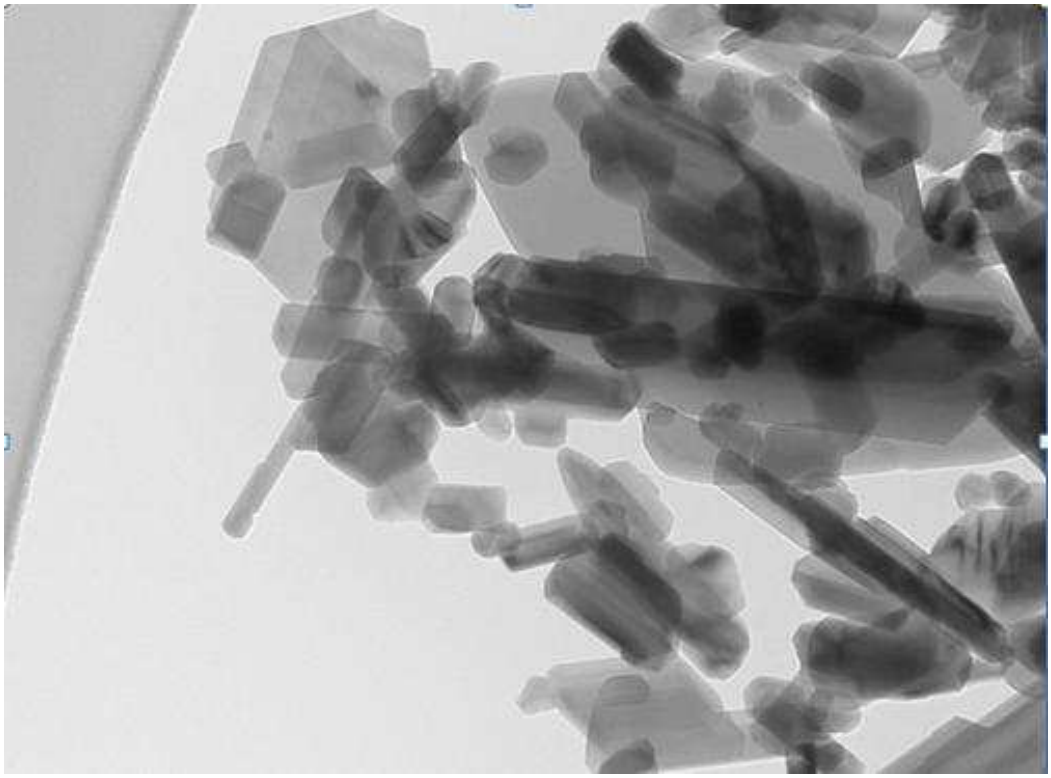
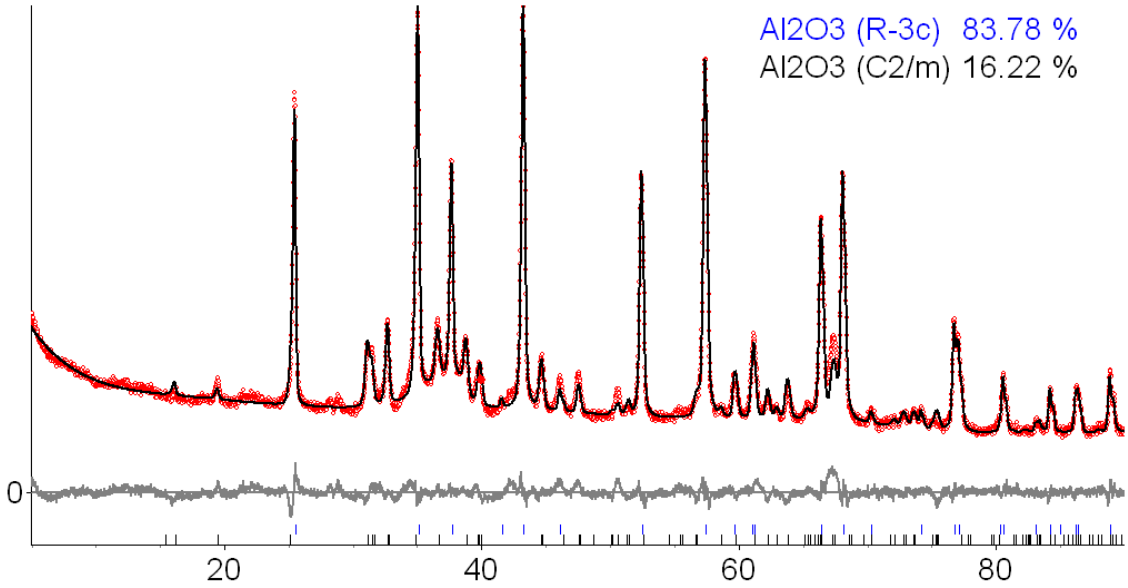


Рисунок 6 – Дериватограмма Nafen™ [49]

Финальный фазовый переход из тетрагональной сингонии в гексагональную должен полностью разрушать структуру Nafen™, это показано на рисунке 7.



а



б

а – ПЭМ-изображение; б – РС-спектр.

Рисунок 7 – Nafen™ после отжига при 1400° С

Удельная поверхность

Важными данными, являются текстурные характеристики Нафен, которые были получены методом сорбометрии азота. Удельная ёмкость по азоту составила 0,222 мл/г, а удельная поверхность 120 м^2/г. Для распределения пор по размерам характерны два текстурных пика на рисунке 8 вблизи 20 и 80 нм, обусловленных различными группировками волокон Нафен.

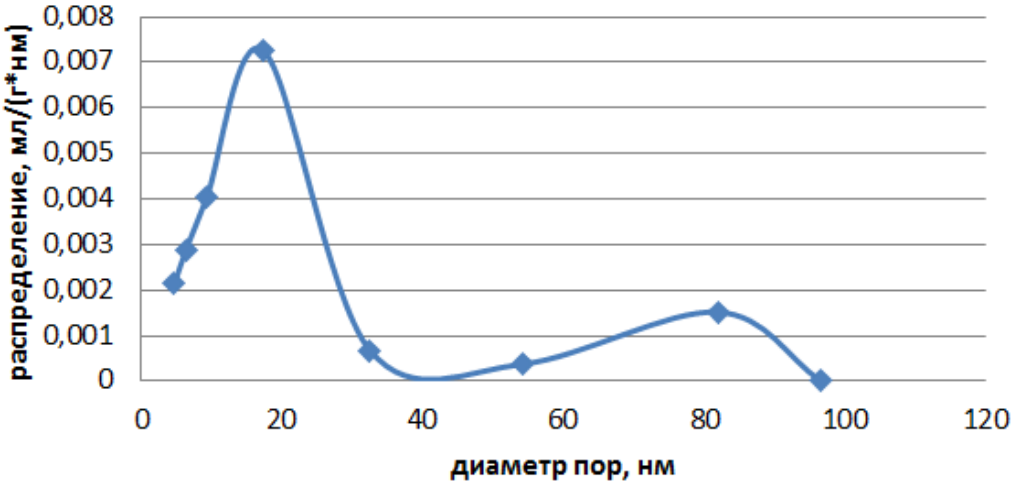


Рисунок 8 – Распределение пор по размерам в Nafen^{TM}, график распределения количества пор по размерам

2 Методическая часть

2.1 Описание нановолокон оксида алюминия

Нановолокона оксида алюминия (Nafen^{TM}) в настоящее время производятся на опытном предприятии в Эстонии. Эти волокна выращивают из алюминиевого расплава при наличии в нём не смачиваемого тугоплавкого компонента в твёрдой фазе. Скорость производства составляет (кг/ч). Волокна получаются в высоко ориентированной конфигурации. Условия производства могут быть изменены для получения волокон в диапазоне диаметров от 5 нм до 20 нм. Обладает сверхвысокой механической прочностью, прочность на разрыв – 12 ГПа и модуль на разрыв – 400 ГПа. Уникальные свойства Nafen^{TM} : сонаправленность ,диспергируемость , прочность , гидрофильность.

2.2 Описание гидрофобизирующих добавок

В качестве гидрофобизирующих добавок были использованы жирные кислоты, а именно олеиновая, стеариновая и лауриновая кислоты, в связи с доступностью.

Жирные кислоты подразделяются на две группы: насыщенные и ненасыщенные. К ненасыщенной кислоте относится олеиновая кислота, а к насыщенным кислотам: стеариновая, лауриновая кислоты.

Ненасыщенные кислоты в своем строении имеют две или более двойных связей (полиненасыщенные кислоты). Двойные связи находятся между девятым и десятым атомами углерода, в большинстве случаев разделены метиленовой группой и имеют цис-конфигурацию.

Ненасыщенные кислоты имеют более низкую температуру плавления. Так же, они быстро окисляются на открытом воздухе, чем насыщенные. Кислород реагирует с двойными связями с образованием пероксидов и свободных радикалов.

Все жирные кислоты мало растворимы в воде, но их соли образуют в воде мицеллы, обладая гидрофобными свойствами.

Олеиновая кислота (цис-9-октадеценовая кислота)– мононенасыщенная одноосновная карбоновая кислота

$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

Бесцветная вязкая жидкость без запаха, $t_{пл}$=13,4 °С (для нестабильной β-модификации) и 16,3 °С (для стабильной α-модификации), $t_{кип}$ =286 °С.

Не растворяется в воде, растворяется в большинстве органических растворителей. Сочетает химические свойства олефинов и карбоновых кислот. Образует производные по карбоксильной группе, присоединяет галогены и H_2 по двойной связи, изомеризуется в присутствии катализаторов (NO_2, SO_2) в более высокоплавкую транс-9-октадеценовую (элаидиновую) кислоту ($t_{пл}$ 44 °С), под действием сильных окислителей ($KMnO_4$, O_3) превращается в нонановую и нонандиовую кислоты.

Стеариновая кислота является насыщенной кислотой, поскольку между соседними атомами углерода нет двойных связей.

$CH_3–(CH_2)_{16}–COOH$

Это означает, что углеводородная цепь является гибкой и может скатываться в шар или вытягиваться в длинный зигзаг. Стеариновая кислота нерастворима в воде и растворим в этаноле. Чистая стеариновая кислота – это белое воскообразное твердое кристаллическое вещество, которое плавится при температуре 69° С. Вещество без запаха.

Лауриновая кислота (додекановая кислота) представляет собой насыщенную жирную кислоту с цепью из 12 атомов углерода, обладающую многими свойствами среднецепочечных жирных кислот.

$CH_3–(CH_2)_{10}–COOH$

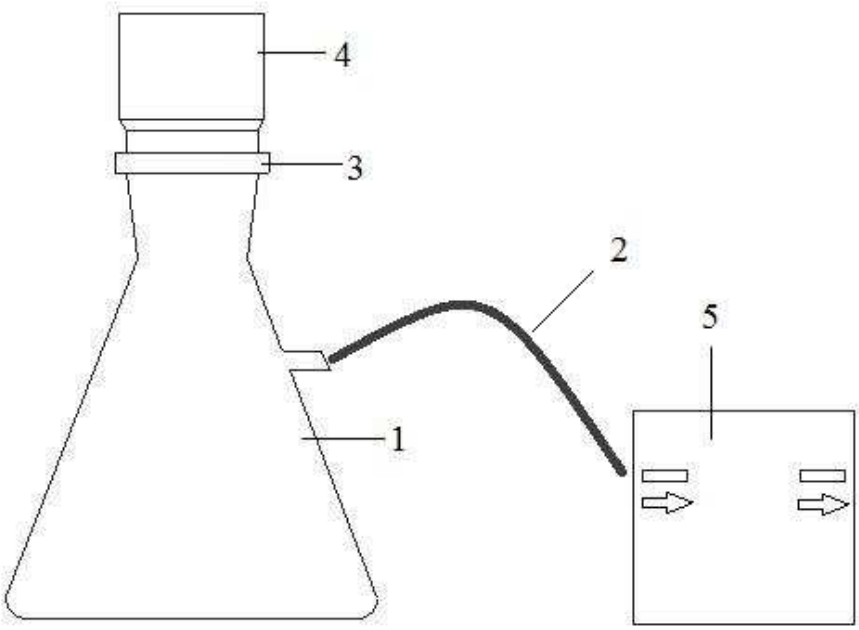
В чистом виде это белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде, $t_{пл}$=44°С, точка кипения $t_{кип}$=225°С. Имеет слабый запах детского мыла и используется во многих мылах и шампунях.

2.3 Установка гидрофобизации нановолокон

В качестве установки для гидрофобизации Nafen™ используется стеклянная вакуумная система, которая обычно изготавливаются из боросиликатного стекла с низким коэффициентом расширения, прибор работает по методу мембранной фильтрации, то есть исследуемый раствор пропускают через мембранный фильтр, частицы задерживаются на поверхности фильтра.

Данная установка обладает множество преимуществ использования стекла в качестве вакуумного контейнера. Например, такие как низкая стоимость, простота изготовления, прозрачность, химическая инертность. Прозрачность стекла для большинства экспериментов позволяют наблюдать эксперименты внутри вакуумной системы.

Стеклянный фильтродержатель с воронкой состоит из коллектора с основанием, на верхнем торце которого находится мембранно держатель для размещения дискового фильтра. Воронка крепится к основанию при помощи зажима. Кран позволяет отключать и подключать воронку к источнику вакуума. Воронка отполирована и не имеет швов, на внутренней стороне воронки нанесены риски, позволяющие контролировать залитый объём по мл. Для создания вакуума с использованием давления, используется насос.



1 – Отсосная колба; 2 – вакуумный шланг; 3 – стеклянный фильтродержатель с воронкой; 4 – фильтровальная воронка; 5 – вакуумный насос

Рисунок 9 – Схема установки для гидрофобизации нановолокон

2.4 Методика гидрофобизации

Было известно, что необработанная поверхность нановолокон оксида алюминия имеет гидрофильный характер. Супергидрофобное покрытие на алюминиевой подложке синтезировали следующим способом: поверхностная энергия шероховатой алюминиевой подложки уменьшалась погружением в раствор алкановой фракции.

Получение супергидрофобного покрытия на поверхности нановолокон оксида алюминия включает в себя два этапа: сначала создание гомогенного коллоидного раствора, а затем методом вакуумной фильтрации при помощи ацетат-целлюлозного фильтра формирование плотных пористых дисков.

Методика заключалась в следующем, были взяты три навески нановолокон оксида алюминия (Nafen^{TM}) массой 0,5 гр. которые помещались в 100 мл

раствора жирной кислот (концентрация 1 масс %) в алкановой фракции С8–С12. Полученный коллоидный раствор подвергали измельчению на магнитной мешалке, условия измельчения были следующие в течение 3 часов при 1000 об/мин. После перемешивания смесь выдерживалась в растворе в течение недели.

Таким образом, на поверхности Нафен происходит образование гидрофобного слоя в связи с присутствием карбоксильной группы, которая реагирует с атомом Al в процессе дегидратации, согласно реакции (15).

$$Al^{3+} + 3CH_3(CH_2)_{10}COO^- \rightarrow Al(CH_3(CH_2)_{10}COO)_3$$

На рисунке 10 показано изображения СЭМ гидрофобных нановолокон оксида алюминия. Под средством химического взаимодействия, присоединяется функциональная группа на поверхность оксида алюминия, заменяя тем самым гидроксильную функциональную группу.

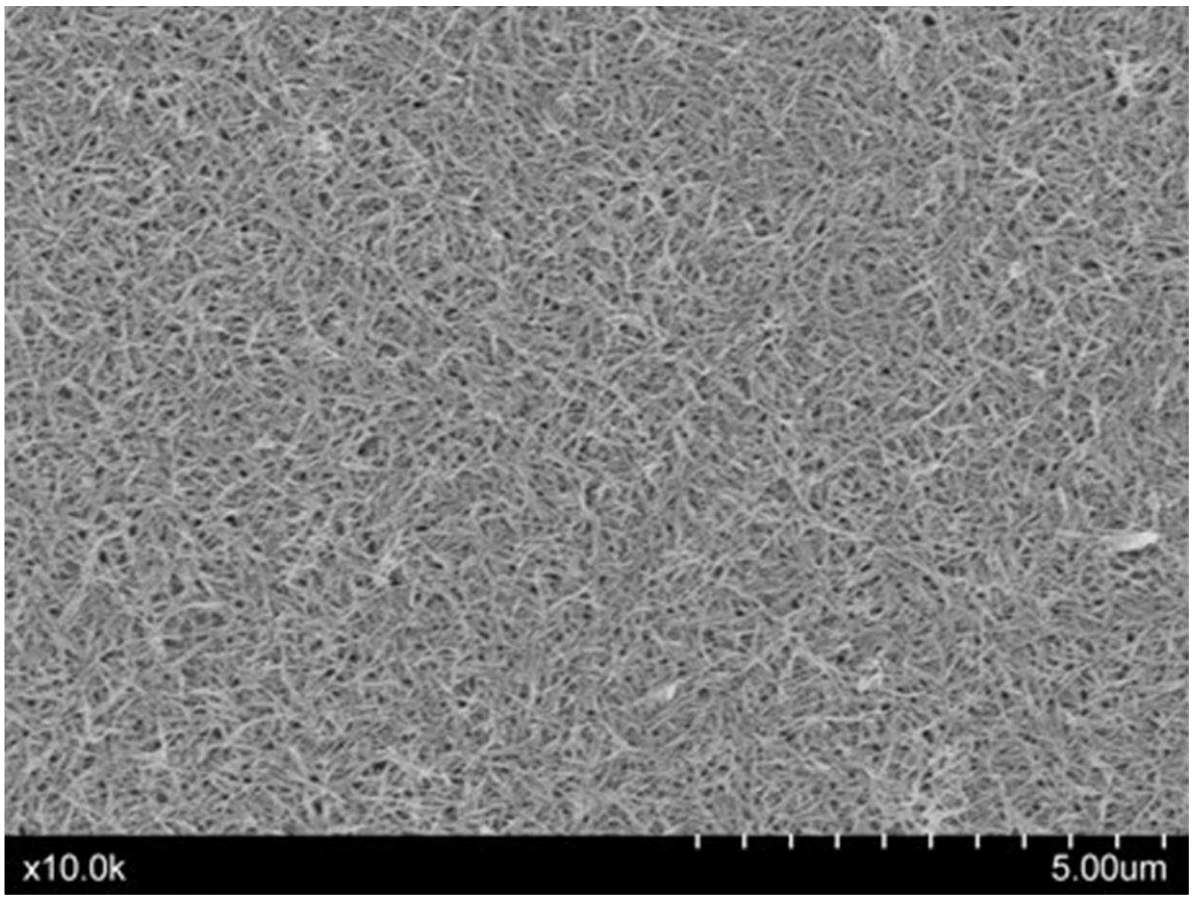


Рисунок 10 – Гидрофобная поверхность под увеличением. Исследования проведены в ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S5500

Коллоидный раствор первоначально очищается гексаном (5 циклов промывки по 100 мл) для того чтобы удалить лишние остатки жирных кислот. Затем промытые смеси диспергировали ультразвуковой обработкой для тонкого размельчения Nafen™, размельчение твердых тел осуществлялось в 50 мл гексана в течение 3–5 минут до получения гомогенного коллоидного раствора. Далее коллоидный раствор пропускали через вакуумную фильтрацию с использованием ацетат-целлюлозного фильтра. Это было проведено для обезвоживания нановолокон оксида алюминия, процесс можно разделить на две основных операций: первое это образования осадка и заключительный этап – это сушка. Так же, производилась откачка воздуха, это связано с тем, что образование осадка происходит только под действием силы вакуума. Сила вакуума направлена

перпендикулярно к силе тяжести. В качестве дисковых вакуум-фильтров применялись ацетат-целлюлозные фильтры со средним размером пор 1,5 мкм.

Полученные плотные пористые диски диаметром 49 мм на заключительном этапе подвергались сушке в муфельной печи при температурах 100-110 °С.

2.5 Методика измерения контактного угла с водой

Оптический анализ капель, висящих на дозирующей игле или помещенных на твердую поверхность, облегчает определение различных поверхностных и межфазных параметров. Контактный угол, характеризуется смачиваемостью поверхности водой. Надежное и экспериментальное измерение контактного угла помогает при разработке поверхностных покрытий, композиционных материалов, красок и лаков или чистящих средств.

Измерения угла контакта с водой проводились с помощью оптического прибора для измерения краевого угла OCA 15EC, данный прибор представлен на рисунке 11. Особенность прибора заключается в том, что стол для образцов OCA 15EC может свободно скользить в направлении X и Y и фиксируется на своем месте с помощью переключаемого магнитного основания.

Оптический анализ капель воды объемом 5 мкл, помещенных на твердую поверхность, облегчает определение различных поверхностных и межфазных параметров. Угол контакта характеризует смачиваемость мембраны жидкостью. Эксперименты были повторены три раза в трех точках на каждом образце.

Основные особенности прибора

– стол для образцов с горизонтальной подвижной системой;

– высокопроизводительный 6-кратный зум-объектив;

– встроенный непрерывный точный фокус и регулируемый угол наблюдения;

– видеоизмерительная система с USB-камерой;

– освещение с ручной и программной регулировкой интенсивности.

Рисунок 11 – Изображение оптического прибора OCA 15EC

Равновесие векторных сил определяет контактный угол на трехфазной линии контакта осажденной капли. Поверхностная энергия твердого тела σ_S действует вдоль твердой поверхности. Энергия раздела фаз твердое тело-жидкость S_L действует в противоположном направлении, а поверхностное натяжение жидкости L действует тангенциально к поверхности капли. Это можно описать скалярным уравнением, уравнением Юнга (16).

(16)

Капля просматривается в профиле во время измерения угла контакта. Программное обеспечение для обработки изображений распознает и записывает контур капли показан на рисунке 12, а также базовую линию на границе раздела твердое тело-жидкость, и подгоняет математическую функцию к форме капли.

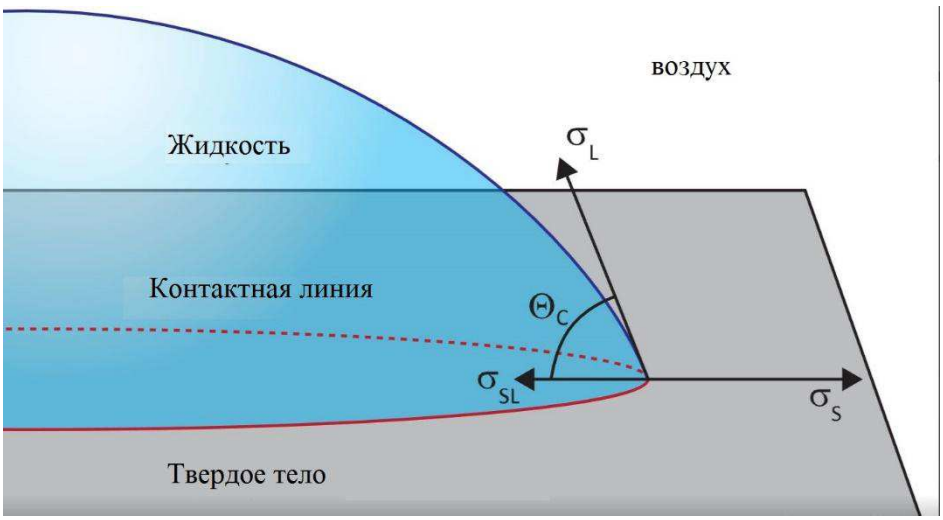


Рисунок 12 – Угол контакта на линии соприкосновения твердого вещества, жидкости и газа

2.6 Методика термического анализа

Синхроннный термический анализ проведен на приборе SDT Q600, рисунок 13 ,технические характеристики представлены в таблице 3, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ), по этим результатам можно точно определить, является ли найденный тепловой эффект реакцией разложения, окисления или фазовым переходом.

Термогравиметрический анализ TGA измеряет массу образца в зависимости от температуры.

Дифференциальный термический анализ DTA, определяет разность температур между образцом и инертным эталонным веществом измеряется в зависимости от температуры.

Рисунок 13 – Термоанализатор SDTQ600

Таблица 3 – Технические характеристики прибора

Диапазон температур	от комнатной до 1500°C
Калибровка шкалы температур	Металлические стандарты (от 1 до 5 точек)
Контроль атмосферы образца	Контроль расхода газовых потоков по массе (два канала с автоматическим переключением)
Скорость нагрева – до 1000°C	От 0.1 до 100°C/мин
Скорость нагрева – от 1000 до 1500°C	От 0.1 до 25°C/мин
Авто-Пошаговый ТГА	Есть
Охлаждение печи	Воздушное; от 1500 до 50°C за < 30 мин
Конструкция весов	Двухлучевые, горизонтальные
Масса образца до	200 мг (350 мг вместе с чашкой)
Чувствительность весов	0.1 мкг
Калориметрическая точность / воспроизводимость	±2% (по металлическим стандартам)
Чувствительность ДТА	0.001°C
Термопары	Pt/Pt-Rh (тип R)
Вакуум	до 7 Па (0.05 тор)
Работа с агрессивными газами	Имеется – отдельная газовая трубка
Тигли	Платиновые: 40 мкл, 110 мкл Керамические (Al_2O_3): 40 мкл, 90 мкл

3 Экспериментальная часть

3.1 Исследование смачиваемости поверхности водой

Связывание длинного неположительного конца жирной кислоты с поверхностью Nafen™ создает поверхность с низкой энергией. Это увеличивает угол контакта с водой. Измеренные углы контакта с водой представлены в таблицах 4 – 6. В таблицах используется следующие обозначения: CA(L) – левый краевой угол, CA(R) – правый краевой угол и CA(M) – средний краевой угол по двум величинам. На рисунках14-16 представлены изображения с оптического прибора OCA 15EC.

Таблица 4 – Результаты измерений для лауриновой кислоты.

Номер измерения	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	152,9	152,9	152,9
2	154,2	154,3	154,2
3	153,4	153,2	153,5
Среднее значение	153,5		

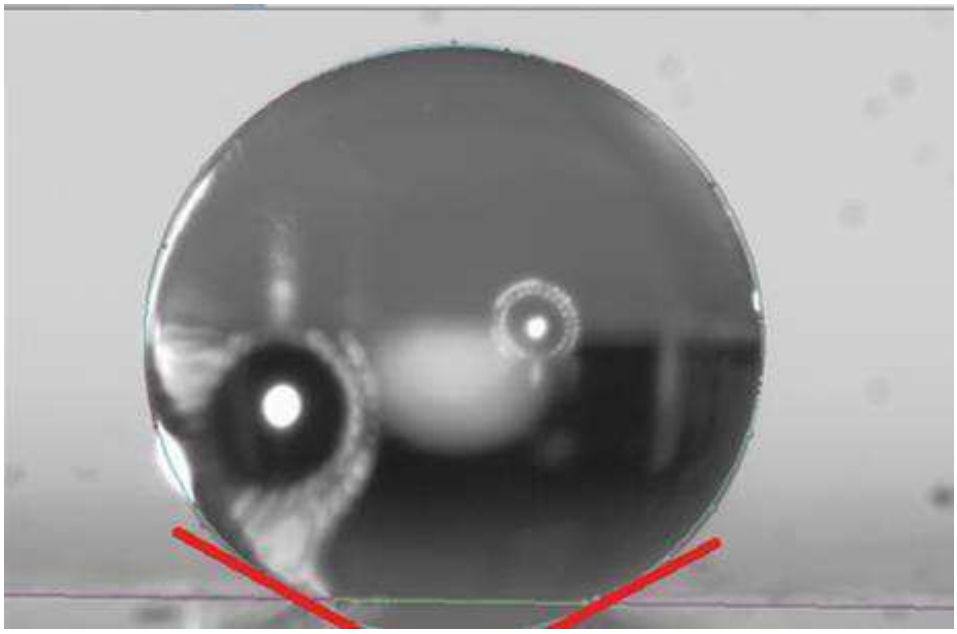


Рисунок 14 – Фотография капли воды на поверхности образованной лауриновой кислотой

Таблица 5 – Результаты измерений для олеиновой кислоты

Номер измерения	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	142,9	143,0	142,8
2	146,2	146,1	146,3
3	144,2	144,3	144,2
Среднее значение	144,4		

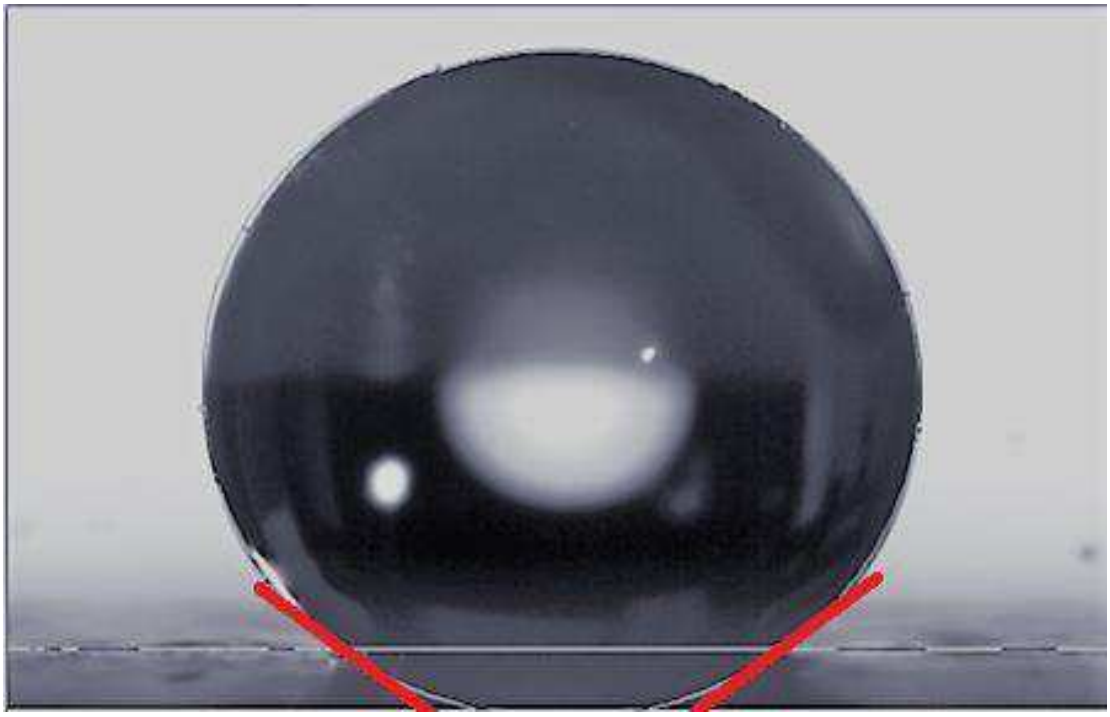


Рисунок 15 – Фотография капли воды на поверхности образованной олеиновой кислотой

Таблица 6 – Результаты измерений для стеариновой кислоты

Номер измерения	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	153,9	153,7	154,1
2	156,3	156,2	156,3
3	154,0	153,8	154,1
4	153,2	153,1	153,2
5	153,5	153,6	153,5
Среднее значение	154,2		

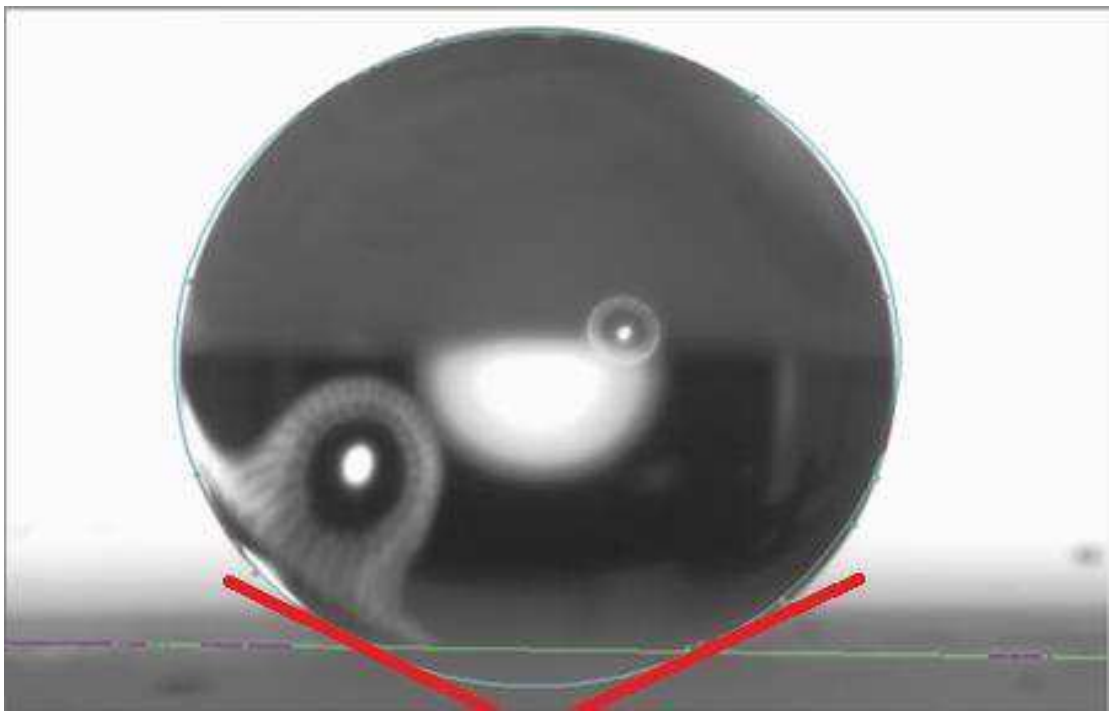


Рисунок 16 – Фотография капли воды на поверхности образованной стеариновой кислотой

Из приведенных результатов следует, что два из трех видов гидрофобизации позволяют получать супергидрофобные покрытия. Такое отличие в углах для олеиновой кислоты объясняется наличием двойной связи, в связи с этим на поверхности присутствует свободный электрон, который поляризуется выше и, следовательно, олеиновая кислота смачивается лучше, тем самым мы получаем тонкий слой из всех.

3.2 Старение и дегидратация супергидрофобных покрытий

Способность гидрофобных и супергидрофобных материалов сохранять гидрофобные свойства в рабочих условиях имеет главное значение при оценке и выборе их областей использования. Старение и разрушение, характеризуется потерей гидрофобных свойств. Они определяются как свойствами покрытия, так и условиями и характером его взаимодействия с окружающей средой.

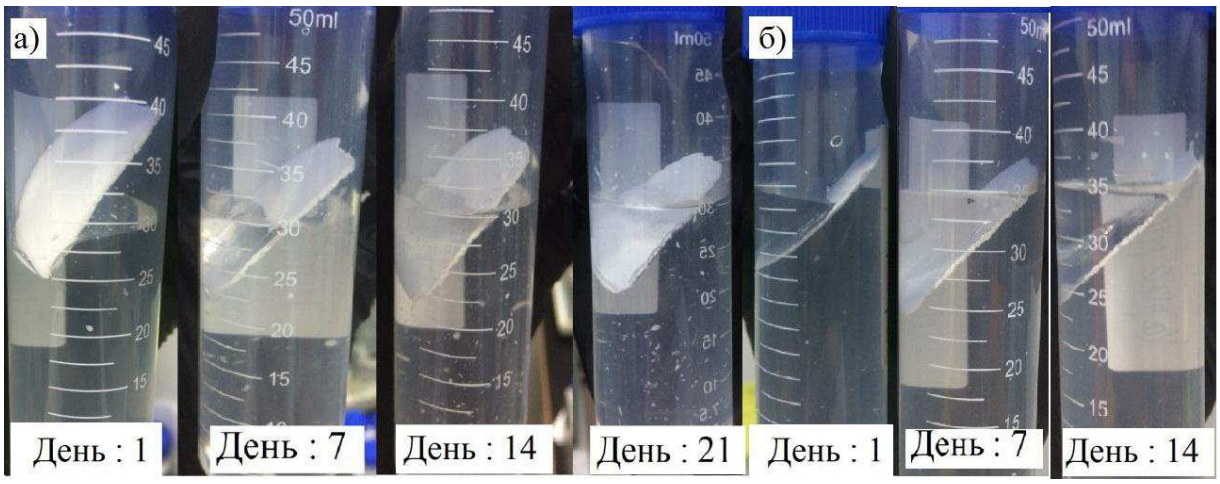
Был проведен следующий эксперимент, образцы были помещены в пробирки с водой на 5 недель. Спустя три недели, были проведены промежуточные

измерения угла контакта с водой, для этого образцы были вытащены из воды и высушены в муфельной печи при температуре 150 °С в течение 4 часов и далее с помощью оптического прибора OCA 15EC были измерены контактные углы с водой. После этого образцы вновь поместили в воду на две недели, в конце эксперимента была повторена методика с измерением конечных результатов контактного угла с водой. Полученные данные представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты измерений контактного угла с водой.

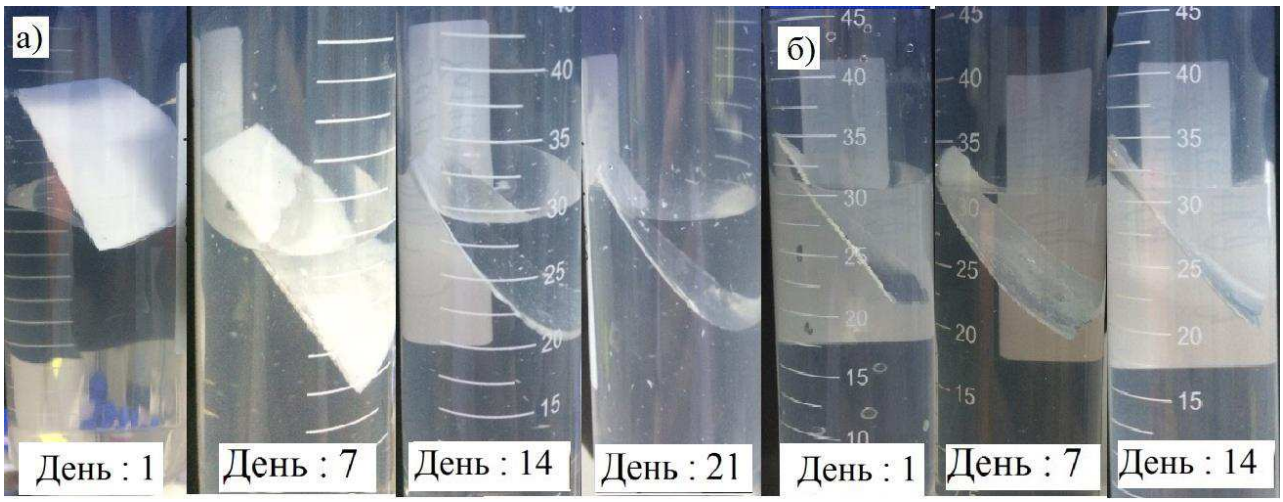
Образец	Средняя величина угла смачивания, °	
	1-е вымачивание	2-е вымачивание
Лауриновая к-та	116.3	122
Олеиновая к-та	115.3	108
Стеариновая к-та	141.6	127,6

На рисунках 17–19 показаны плавающие образцы в воде. Гидрофобные образцы, погруженные в воду, начали плавать на поверхности воды и частично погрузились в воду. Супергидрофобные нановолокна оксида алюминия отталкивают воду и не смачиваются. На рисунке 21 показаны изображения капли воды на гидрофобизированной поверхности.



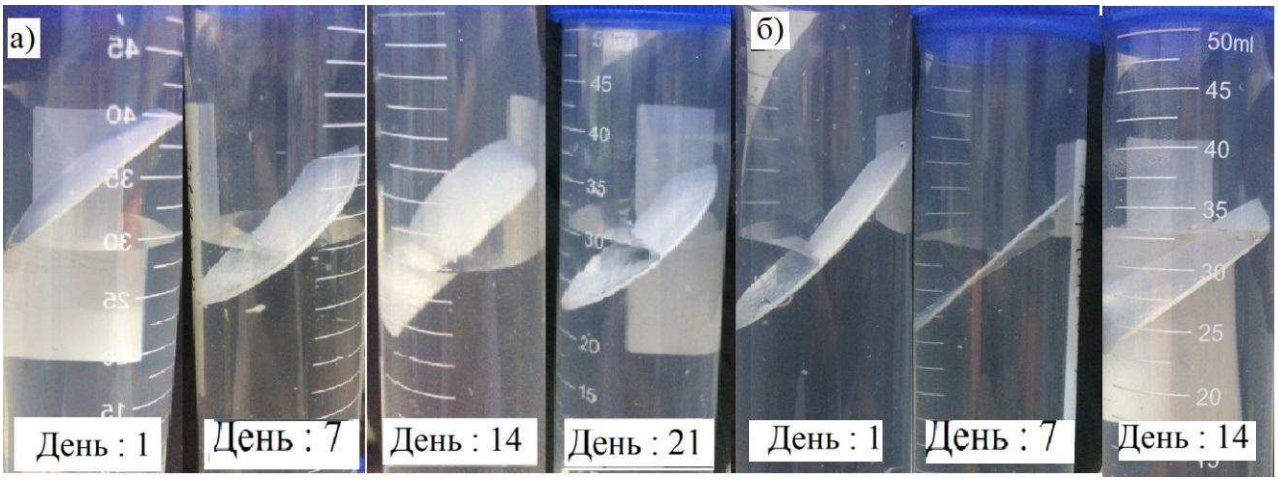
а – первое вымачивание; б – второе вымачивание

Рисунок 17 – Мембраны нановолокон оксида алюминия помещенные в воду, фотографии Nafen™ гидрфобизированного лауриновой кислотой



а – первое вымачивание; б – второе вымачивание

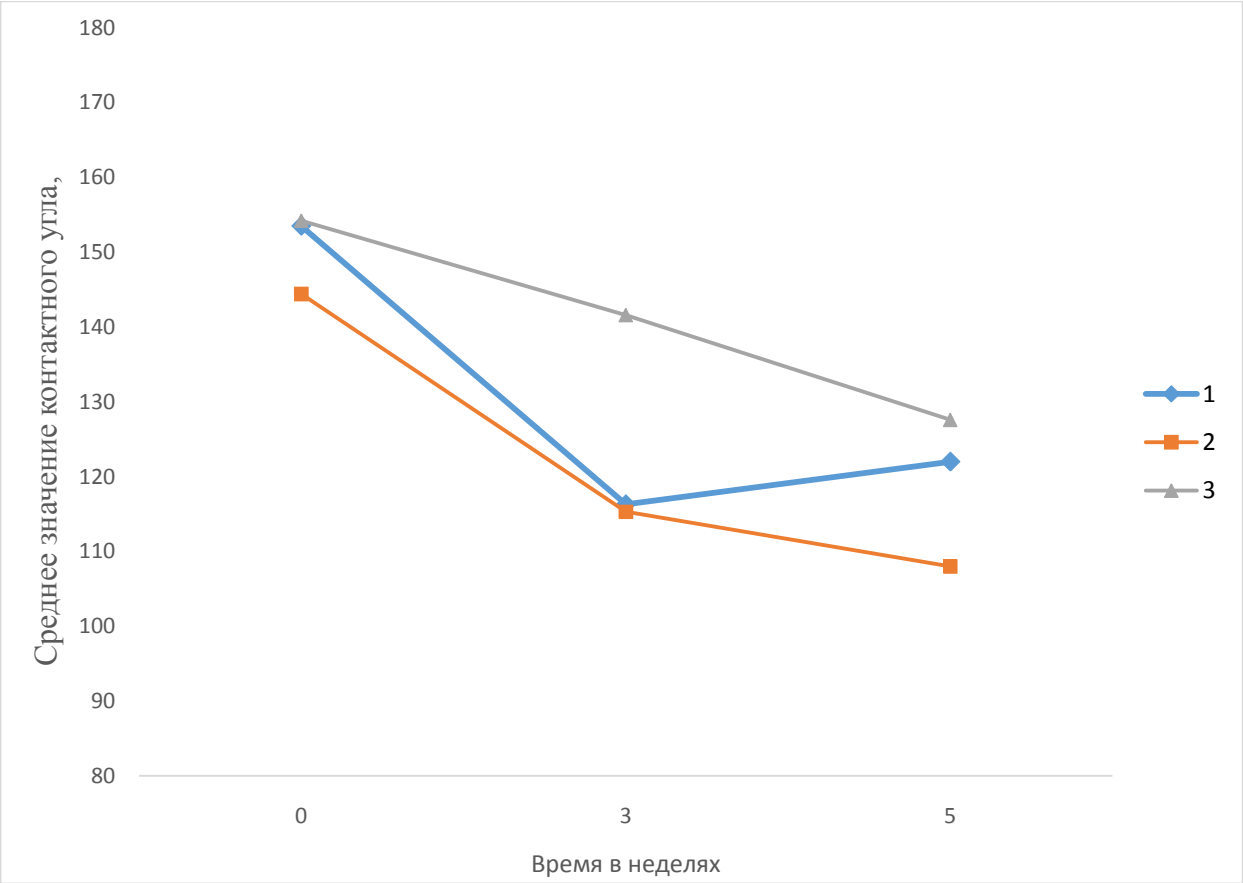
Рисунок 18 – Мембраны нановолокон оксида алюминия помещенные в воду. Фотографии Nafen™ гидрфобизированного олеиновой кислотой



а – первое вымачивание; б – второе вымачивание

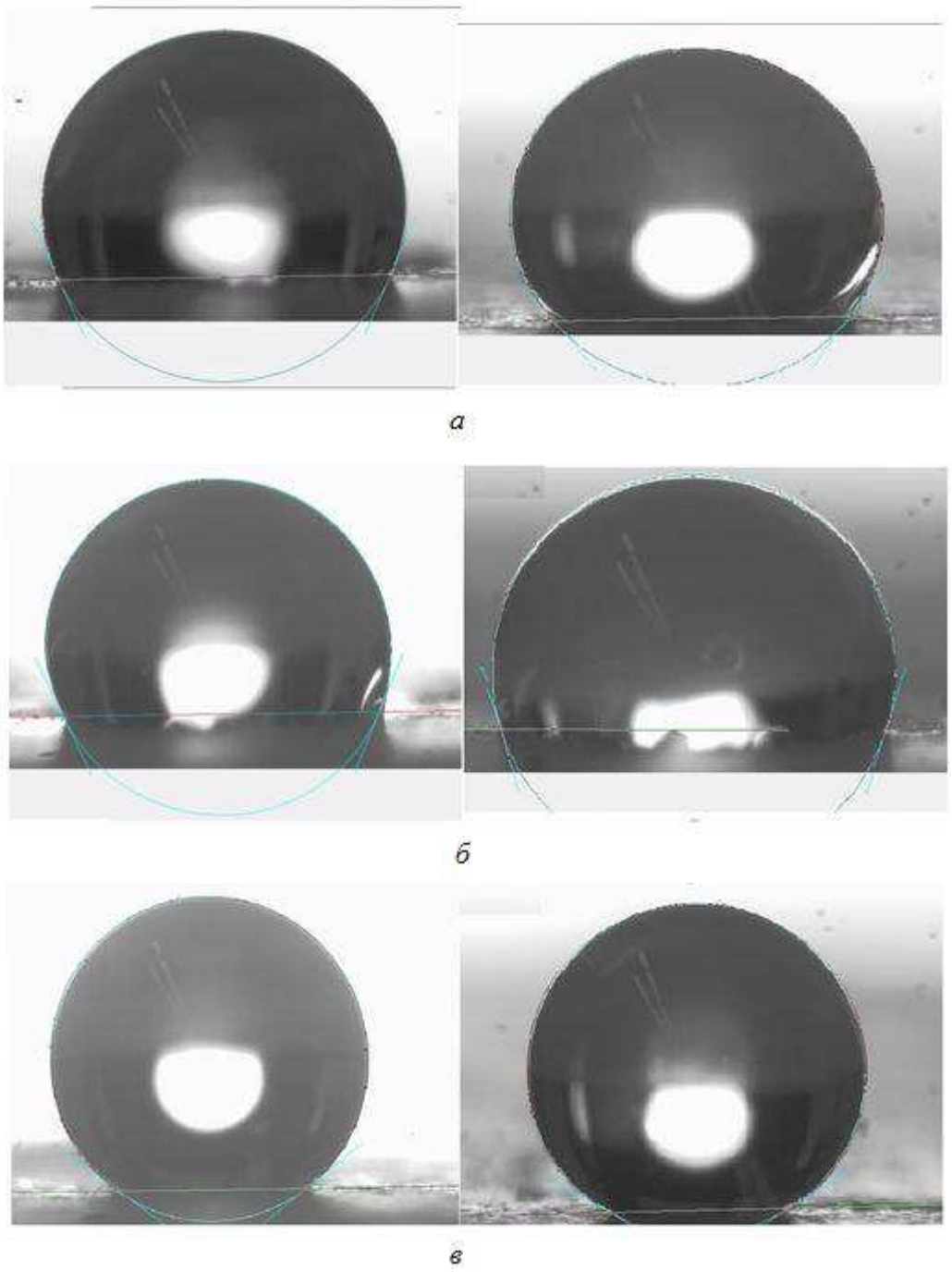
Рисунок 19 – Мембраны нановолокон оксида алюминия помещенные в воду. Фотографии Nafen™ гидрфобизированного стеариновой кислотой

На рисунке 20 представлен график зависимости изменений контактного угла от времени выдержки в воде для разных типов гидрофобизаторов.



1 – лауриновая кислота; 2 – олеиновая кислота; 3 – стеариновая кислота

Рисунок 20 – Зависимость контактного угла от времени выдержки в воде для лауриновой кислоты



а – изображение капли воды на лауриновой кислоте; б – изображение капли воды на олеиновой кислоте; в – изображение капли воды на стеариновой кислоте

Рисунок 21– Фотографии капли воды объемом 5 мкл на гидрофобизированных поверхностях спустя 3 недели и спустя 5 недель

3.3 Исследование термических свойств

Синхроннный термический анализ применялся для определения количества жирной кислоты на нановолокнах и её связности с поверхностью нановолокон. Были получены данные в присутствии кислорода и в аргоне. В присутствии кислорода мы определяем количество по массе жирных кислот. А в вакууме температуру разрушения связи между функциональной группой и нановолокном, полученные результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Данные исследования TGA / DTG

Образец	Аргон		Зольный остаток, %	Кислород		Зольный остаток, %	Температура кипения кислоты, ˚С
	Пик испарения кислоты, ˚С	Массовая доля жирной кислоты , %		Массовая доля жирной кислоты, %	Температура горения кислоты, ˚С		
Лауриновая	453,67	10,6	84,8	10,3	288,22	84,0	298,9
Олеиновая	425	12,0	84,9	13,5	306,78	81,7	360
Стеариновая	375	17,8	76,2	18,2	295,48	75,4	376

Проведен расчет функциональных групп для количественного определения массовой доли мономолекулярного слоя образованного при хемосорбции жирных кислот на поверхности.

– ——, (17)

где, – молекулярная масса жирной кислоты, – молекулярная масса воды, 2 – количество молекул бемита участвующих в разложении, – ,

– содержание вещества в мономолекулярном слое в одну молекулу на поверхности раздела фаз.

Для лауриновой кислоты 200,3г/моль

Для олеиновой кислоты 282,47г/моль

Для стеариновой кислоты 284,48г/моль

В таблице 9 представлено теоритическое содержание жирных кислот в мономолекулярном слое на поверхности нановолокон и действительная убыль массы в результате синхронного термического анализа.

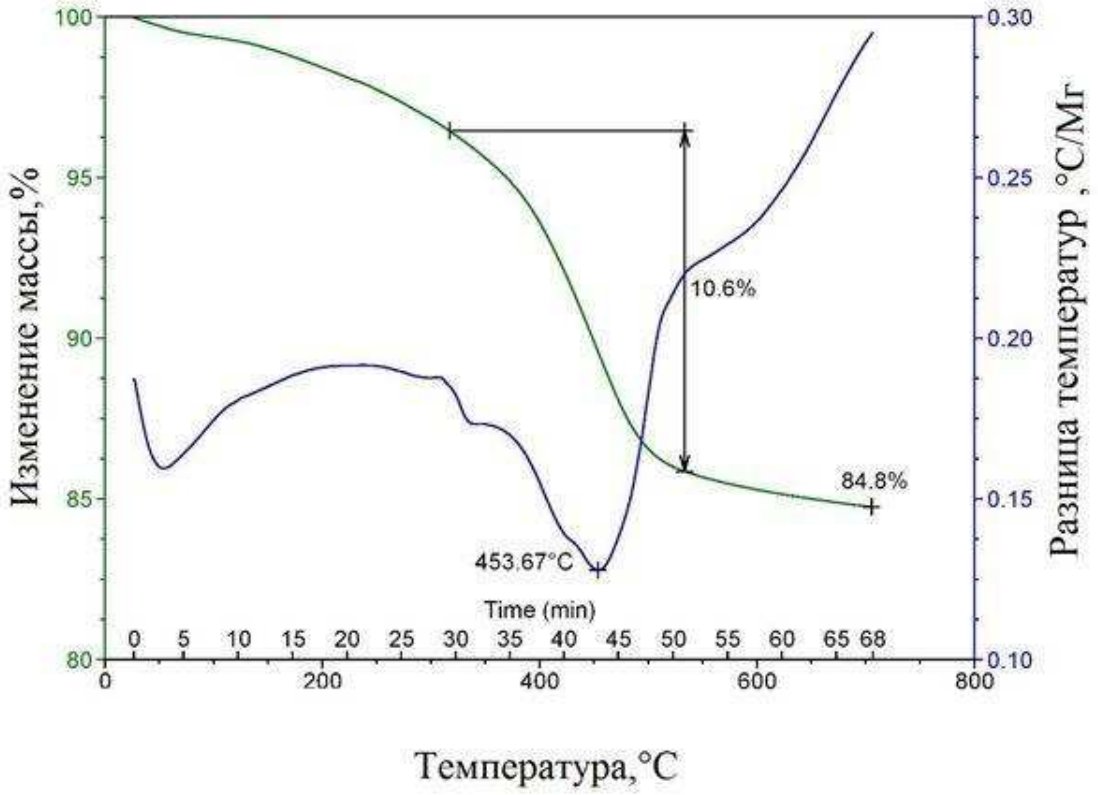
Таблица 9 – Результаты исследования

Образец	,	Δm, %
Лауриновая	8,9	10,3
Олеиновая	12,55	13,5
Стеариновая	12,64	11,8

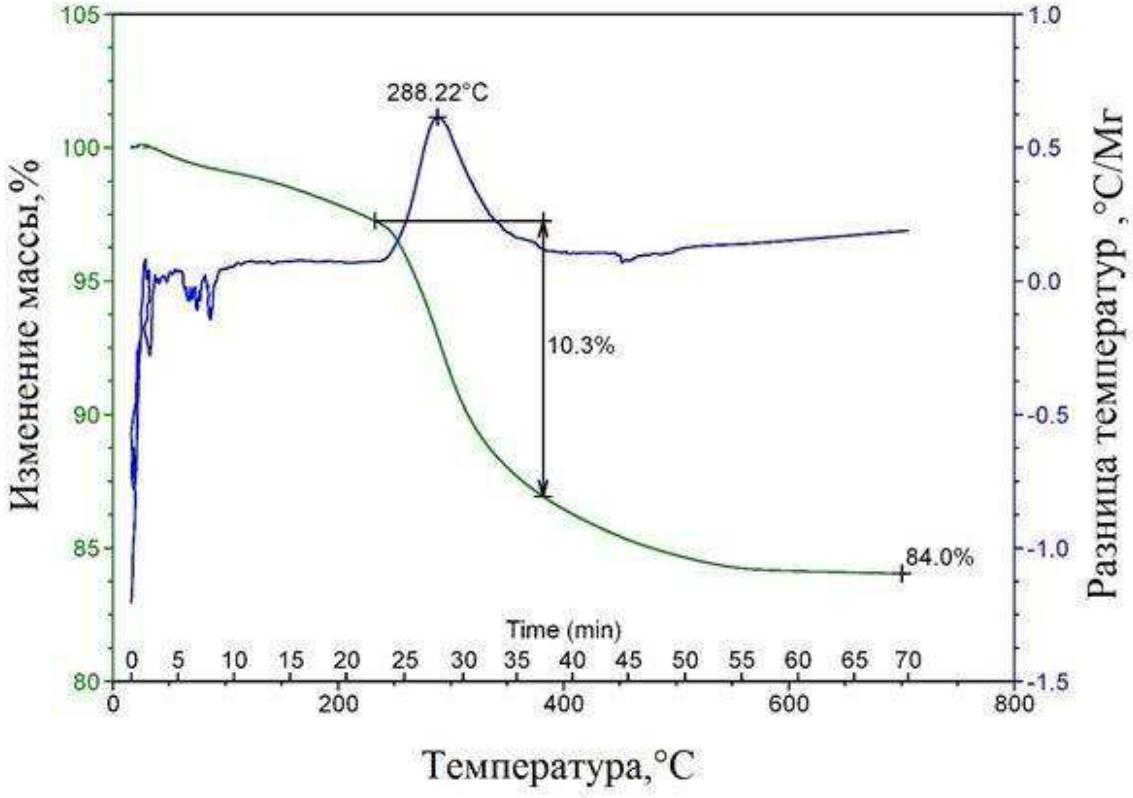
Для образца представленного рисунок 22 кривая TGA показывает этапы потери массы, связанные с потерей компонентов в результате горения и испарения. Метод позволяет изучать разложение продуктов и материалов и делать выводы об их отдельных составляющих. При измерении TGA / DTG информация о весе регистрируется одновременно, это позволяет обнаруживать и оценивать эндотермические или экзотермические эффекты. На верхней диаграмме на рисунке 22 показаны кривые TGA и DTG измеренные, в инертной атмосфере. Нижняя диаграмма представляет собой соответствующие кривые, измеренные в атмосфере кислорода.

Кривая TGA на верхнем рисунке характеризуется двумя эндотермическими пиками, первый при 50°C характеризующий удаление растворителя с поверхности, а второй пик при 453,67 °C характеризует испарение лауриновой кислоты, особенность заключается в том, что $t_{кип}$ для лауриновой кислоты 298,9° C , полученная разница в температуре объясняется тем, лауриновая кислота сидит на поверхности на нановолокон под действием химических связей и следовательно происходит разрыв связей. Убыль массы, приходящиеся на пик удаления жирной кислоты, составила 10,6 и 4,6% приходится на растворитель и общая убыль массы составила 15,2%.

В нижней области кривая TGA показывает, горение лауриновой кислоты. Процесс горения сопровождается разложением компонентов, разрывом химических связей и с образованием газообразных продуктов, таких как вода, диоксид углерода или углеводороды. В результате на кривой имеется экзотермический пик при 288,22° C и он говорит об окислении лауриновой кислоты и убыль массы кислоты составила 10,3%. Данный экзотермический пик не симметричный и, следовательно, в нем говорит остаточная фракция растворителя и общая убыль массы составила 16%.



а



б

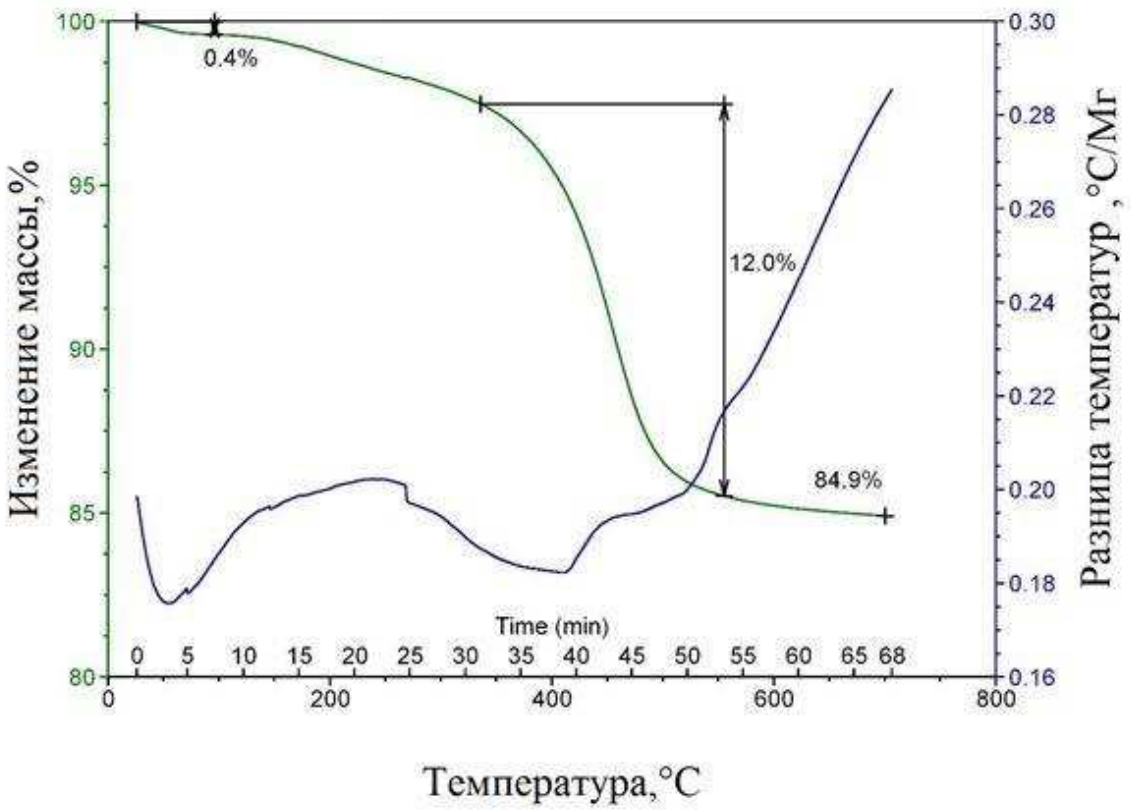
а – испарение кислоты в атмосфере аргона; б – горение кислоты в кислороде

Рисунок 22 – Термограмма образца лауриновой кислоты

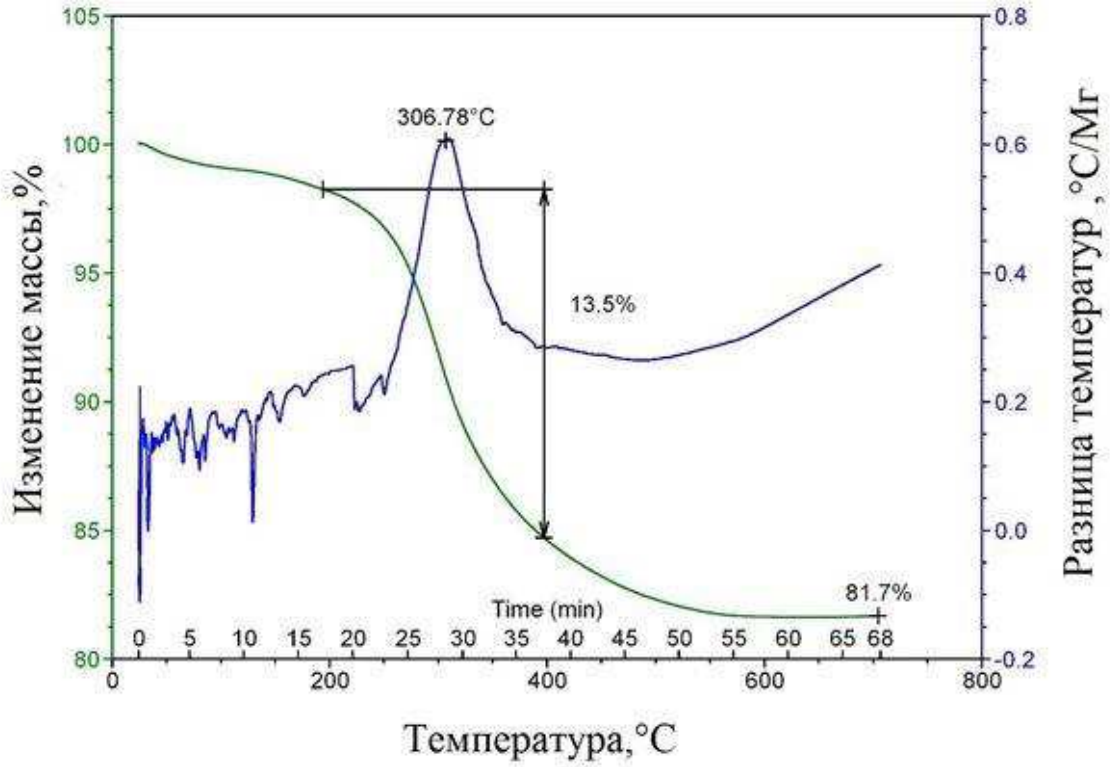
Олеиновая кислота – непредельная кислота, имеющая двойную связь в своем строении.

Кривая TGA на верхнем рисунке 23, *а*, характеризуется двумя эндотермическими пиками, первый при 50°С характеризующий удаление растворителя с поверхности, то есть алкановой фракции, а второй пик при 425 °С характеризует испарение лауриновой кислоты, особенность заключается в том, что $t_{кип}$ для лауриновой кислоты 360°С , олеиновая кислота также сидит на поверхности на нановолокон под действием химических связей и в период испарения разрываются химические связи взаимодействия и следовательно кислота уходит с поверхности нановолокон. Убыль массы, приходящиеся на пик удаления жирной кислоты, составила 12 и 3,1% приходится на растворитель и общая убыль массы составила 15,1%.

В нижней области кривая TGA показывает, горение олеиновой кислоты. В результате на кривой имеется экзотермический пик при 306,78°С и он говорит об окислении олеиновой кислоты и остаточной алкановой фракции растворителя, убыль массы кислоты составила 13,5%. Данный экзотермический пик не симметричный и, следовательно, в нем говорит остаточная фракция растворителя и общая убыль массы составила 18,3%.



а



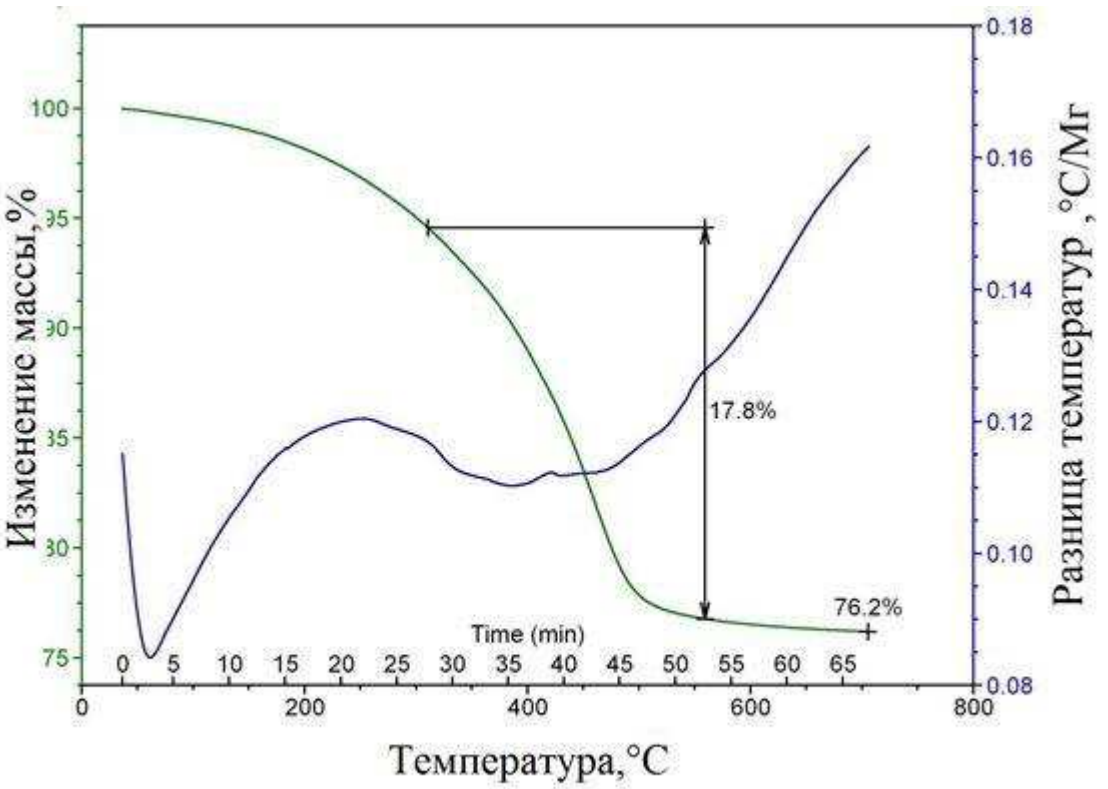
б

а – испарение кислоты в атмосфере аргона; б – горение кислоты в кислороде

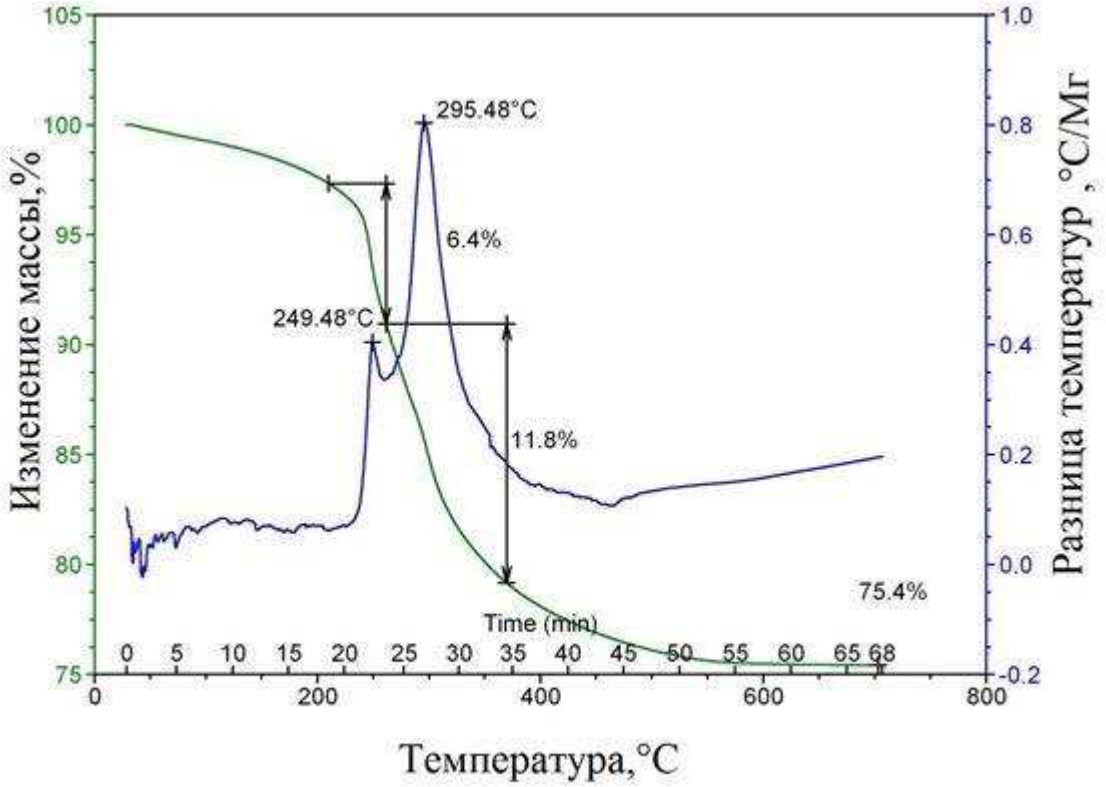
Рисунок 23 – Термограмма образца олеиновой кислоты

Кривая TGA на верхнем рисунок 24, *а* характеризуется двумя эндотермическими пиками, первый при 50°С характеризующий удаление растворителя с поверхности, то есть алкановой фракции, а второй широкий пик характеризует испарение стеариновой кислоты, данная кислота также сидит на поверхности на нановолокон под действием химических связей и в период испарения разрываются химические связи взаимодействия и, следовательно, кислота уходит с поверхности нановолокон, $t_{кип}$ для стеариновой кислоты 376°С. Убыль массы, приходящиеся на пик удаления жирной кислоты, составила 17,8 % и 6 % приходится на растворитель и общая убыль массы составила 23,8%.

В нижней области кривая TGA показывает, горение стеариновой кислоты. В результате на кривой имеется экзотермический пик при 295,48°С и он говорит об окислении стеариновой кислоты и остаточной алкановой фракции растворителя, убыль массы кислоты составила 11,8 и 6,4% приходящихся на слабо летучую фракцию нефраса. Два экзотермических пика говорит о том, что больший свидетельствует горению стеариновой кислоты и меньший пик растворителю. Особенность данного типа гидрофобизатора состоит в том, что стеариновая кислота трудно вымывается из поверхности и для этого нужно больше времени вымывать кислоту, и следующая особенность, что часть кислоты испаряется при температуре кипения, а другая часть отщепляется от соединения и испаряется в области высоких температур, все эти особенности говорят о необходимости оптимизации толщины гидрофобизирующего слоя стеариновой кислотой.



а



б

а – испарение кислоты в атмосфере аргона; б – горение кислоты в кислороде

Рисунок 24 – Термограмма образца стеариновой кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия жирными кислотами. Методика заключалась в следующем: были взяты три типа гидрофобизатора, нановолокна оксида алюминия помещались в раствор жирной кислоты совместно с алкановой фракцией с последующим измельчение на магнитной мешалке в течение 3 часов. Далее смесь выдерживалась в растворе в течение недели. Затем полученные смеси промывались на фильтре и диспергировались в гексане посредством ультразвуковой обработки, до получения гомогенного коллоидного раствора. В конце методом вакуумной фильтрации при помощи ацетат-целлюлозного фильтра были сформированы плотные пористые диски (мембраны).
2. Анализ гидрофобных свойств нановолокон оксида алюминия заключался в измерение контактного угла с водой с помощью оптического прибора для измерения краевого угла. Для лауриновой кислоты контактный угол с водой составил 153,5°; для олеиновой кислоты 144,4°. Разница в углах для олеиновой кислоты объясняется наличием двойной связи, из-за свободного электрона поляризация выше и, следовательно, олеиновая кислота смачивается чуть лучше, тем самым для олеиновой кислоты мы получаем тонкий слой из всех видов гидрофобизаторов; и для стеариновой кислоты 154,2°. Качество гидрофобизации нановолокон высокое, об этом говорит величина контактного угла более 145°,что соответствует супергидрофобному состоянию поверхности для всех трех типов гидрофобизаторов.
3. С помощью термического анализа определили количество жирной кислоты на нановолокнах и её связности с поверхностью нановолокон. Для лауриновой кислоты убыль массы составила 10.4 % и температура разрушения связи между кислотой и нановолокном 288.22°C; для олеиновой кислоты убыль массы 12% и температура разрушения 306.78°C; для стеа-

риновой кислоты 17,8% и температура разрушения 295.48°C. По данным синхронного термического анализа показан избыток жирных кислот на поверхности нановолокон, что говорит о необходимости оптимизации толщины гидрофобизирующего слоя.

4. Проведено исследование, направленное на определение способности гидрофобных материалов сохранять гидрофобные свойства в рабочих условиях. В результате эксперимента выявили, что полученные материалы в течение длительного времени сохраняют свои гидрофобные свойства. Так для поверхности гидрофобизированной лауриновой кислотой среднее значение контактного угла составило 122°, для олеиновой кислоты 108° и для стеариновой кислоты 127,6°.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Yu, Y. Mechanical and superhydrophobic stabilities of two-scale surfacial structure of lotus leaves/ Y. Yu, Z. H. Zhao, Q. S. Zheng // Langmuir. –2007. – Vol. 15. –№ 23. –pp.8212-8216.
2. Hamamoto-Kurosaki, M. On a moving liquid film and its instability on textured surfaces / M. Hamamoto-Kurosaki, K. Okumura // The European Physical Journal. – 2009. –Vol. 283. –№ 30. – pp.55-61.
3. Cao, L. Design and fabrication of micro-textures for Inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials / L. Cao, H. H. Hu, D. Gao // Langmuir. –2007. –Vol. 8. – № 23. – pp.4310-4314.
4. Chen, W. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples / W. Chen, A.Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, T. J. McCarthy // Langmuir. –1999. Vol. 10. – № 15.– pp.3395-3399.
5. Tuteja, A. Designing superoleophobic surfaces / A.Tuteja, W. Choi, M. Ma, M. Joseph, M. Sarah // Langmuir. – 2007. – № 318. – pp.1618-1622.
6. Zisman, W.A., Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid construction / W. A. Zisman // Washington, DC. – 1964.pp.1-51.
7. Tsujii, K. Super oil-repellent surfaces / K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi //Angewand te Chemie. – 1997. – № 109. – pp.1042-1044.
8. Baldacchini, T., James, E.C., Ming, Z., Mazur, E.Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser / T. Baldacchini// Langmuir. –2006. –Vol. 11. –№ 22.–pp. 4917-4919.
9. Ahuja, A. Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superlyophobic surfaces / A. Ahuja, J. A. Taylor, V. Lifton, A. A. Sidorenko, T. R. Salamon, E.J. Lobaton, P. Kolodner, T. N. Krupenkin // Langmuir. – 2008.–Vol. 24. – № 1.– pp.9-14.
10. Coulson, S.R. Ultralow surface energy plasma polymer films / S.R. Coulson I. S. Woodward , J. P. S. Badyal , S. A. Brewer, C. Willis // Chemistry of Materials – 2000.–Vol.7 – № 12. – pp.2031-2038.

11. Zhao, N. Self-organized polymer aggregates with a biomimetic hierarchical structure and its superhydrophobic effect / N. Zhao, X. Zhang, Y. Li, X. Lu, S. Sheng, X. Zhang, J. Xu // Cell Biochemistry and Biophysics. – 2007. –Vol. 49. – № 2. – pp.91-97.
12. Cebeci, F.C. Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings / F.C. Cebeci, Z. Zhai, L. Cohen, R.E. Rubner, M.F. Wu // Langmuir. – 2006. –Vol. 22. – № 6. – pp. 2856-2862.
13. Wenzel, R. N. Surface Roughness and Contact Angle/ R.N. Wenzel // Journal of Industrial and Engineering Chemistry.– 1949. – № 9. – pp. 1466-1467.
14. Takahiro, K. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface/ K. Takahiro, Y. Kenji, F. Shigenori, E. Toshikazu // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. –Vol. 21. – № 106. – pp. 8435-8840.
15. Marmur, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces / A. Marmur // Langmuir. – 2003. – № 20. – pp.8343-8348.
16. Nosonovsky, M. Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces/ M. Nosonovsky // Langmuir. – 2007. –Vol. 23. – № 6. – pp.3157-3161.
17. Johnson, R.E. Contact angle hysteresis / R.E.Johnson, R.H. Dettre // Langmuir. – 1964. – № 43. – pp.112-135.
18. Patankar, N.A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces / N.A. Patankar // Langmuir. – 2007. –Vol. 4. – № 19. – pp.1249-1253.
19. Lafuma, A. / A. Lafuma, D. Quéré, A. Lafuma //Nature Materials. – 2003. – № 2. – pp.457-460.
20. Barbieri, L. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles/ L. Barbieri, E. Wagner, P. Hoffmann // Langmuir. – 2007. –Vol.23.– № 4. – C.1723-1734.
21. Drelich, J. Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control / J. Drelich, E. Chibowski // Langmuir. – 2010. –Vol.26. – № 24. – C.18621-18623.

22. Cheng, Y. The apparent state of droplets on a rough surface / Y. Cheng // Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy. – 2009. – Vol.52. – № 2. – С.233-238.
23. Ma, M. Electrospun poly block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity/ M. Ma, R.M. Hill, J.L. Lowery, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge // Langmuir. – 2005. –Vol.12. – № 21. – pp.5549-5554.
24. Ma, M. Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity / M. Ma, M. Gupta, Z. Li, L. Zhai, K.K. Gleason, R.E. Cohen, M.F. Rubner, G.C. Rutledge // Advanced materials. – 2007. – № 19. – pp.255-259.
25. Krupenkin, T.N. Reversible wetting − dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces / T.N. Krupenkin, J.A. Taylor, E.N. Wang, P. Kolodner, M. Hodes, T.R. Salamon // Langmuir. – 2007. – Vol.23. – № 18. – С.9128-9133.
26. Deng, X. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating / X. Deng, L. Mammen, H. Butt, D. Vollmer // Science – 2012.Vol. 335. № 6064. – pp.67–70.
27. Sas, I. Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning / I. Sas, R.E. Gorga, J.A. Joines, K.A. Thoney // Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics – 2012. – № 50. –pp.824–845.
28. Hosono, E. Superhydrophobic Perpendicular NanopinFilm by the Bottom – Up Process / E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou // Journal of the American Chemical Society – 2005.Vol. 127. № 30. – pp.13458–13459.
29. Ozaydin-Ince, G. CVD of Polymeric Thin Films: Applications in Sensors, Biotechnology, Microelectronics and Organic Electronics, Microfluidics, MEMS, Composites and Membranes / G. Ozaydin-Ince, A.M. Coclite, K.K. Gleason // Reports on Progress in Physics – 2012. – № 75. – pp.1255–1257.
30. Li, Y. Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings / Y. Li, L. Li, J. Sun //Angewandte Chemie International Edition – 2010. – № 122. – pp. 6265–6269.

31. Latthe, S.S. Superhydrophobic Silica Films by Sol–Gel Co-precursor Method / S. S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, A.V. Rao // Applied Surface Science – 2009. – № 256. – pp. 217–222.
32. Wang, X. Engineering Biomimetic Superhydrophobic Surfaces of Electrospun Nanomaterials / X. Wang, B. Ding, J. Yu, M. Wang // Nano Today – 2011. – № 6. – pp. 510–530.
33. Bellanger, H. Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories / H. Bellanger, T. Darmanin, F. Guittar, // Chemical Reviews – 2014. – № 144. – pp. 2694–2716.
34. Cao, L. Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials / L. Cao, H.H. Hu, D. Gao // Langmuir – 2007. – № 23. – pp. 4310–4314.
35. Yussuf, A.A. Investigation of Polypropylene Montmorillonite Clay Nanocomposite Films Containing a Pro-degradant Additive / A.A. Yussuf, M.A. Al-Saleh // Journal of Polymers and the Environment – 2018. Vol. 26. № 1. – pp. 275–290.
36. Kulkarni, A. Effect of rolling on the structure of fibrous materials obtained by electrospinning / A. Kulkarni, V.A. Bambole, P.A. Mahanwar // Polymer-Plastics Technology and Engineering – 2010. – № 49. – pp. 427–441.
37. Castaño, O. Electrospinning technology in tissue regeneration / O. Castaño, M. Eltohamy, H. Kim // Nanotechnology – 2011. – № 1. – pp. 127–140.
38. Park, S. A. Highly oriented electrospun polycaprolactone nanofibers prepared by a field-controllable electrode and rotating collector / S.A. Park, K. Park, H. Yoon, J.G. Son, T. Min, G.H. Kim // Journal of Applied Physics – 2009. – № 97. – pp. 1361–1366.
39. Reneker, D. H. Nanofiber formation in the presence of an external magnetic field in electrospinning / D.H. Reneker, A.L. Yarin, E. Zussman, H. Xu // Journal of Polymer Engineering – 2008. – № 41. – pp. 5345–5349.

40. Awal, A. Cellulose–polymer based green composite fibers by electrospinning / A. Awal, M. Sain // Journal of Polymers and the Environment – 2012. Vol. 20. – № 3. – pp. 690–697.
41. Uppal, R. Meltblown nanofiber media for enhanced quality factor / R. Uppal, G. Bhat, C. Eash, K. Akato // Fibers and Polymers – 2013. Vol. 14 – № 4. – pp. 660–668.
42. Kilic, A. Effects of polarity on electrospinning process / A. Kilic, F. Oruc, A. Demir // Textile Research Journal – 2008. Vol. 78 – № 6. – pp. 532–539.
43. Muthuraman, T. N. Development and optimization of an alternative electrospinning process for high throughput / T. N. Muthuraman // North Carolina State University – Raleigh, 2012. – 70 p.
44. Cho, D. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives / D. Cho, H. Zhou, Y. Cho, D. Audus, Y.L. Joo // Journal of Materials Science – 2010. –№ 51.– pp. 6005–6012.
45. He, J. H. Electrospun nanoporous nonwoven materials / J.H. He, Y. Liu, L. Xu // Thermal Science – 2010. – № 26. – pp. 1275–1287.
46. Zhao, Y. Superhydrophobic Polyimide Films with a Hierarchical Topography: Combined Replica Molding and Layer-by-Layer Assembly / Y. Zhao, M. Li, Q. Lu, Z. Shi // Langmuir– 2008. – № 24. – pp. 12651–12657.
47. Xiu, Y. Mechanically Robust Superhydrophobicity on Hierarchically Structured Si Surfaces / Y. Xiu, Y. Liu, D.W. Hess, C.P. Wong // Journal of Nanotechnology – 2010. – № 21. – pp. 701–705.
48. Cortese, B. Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces / B. Cortese, S. D'Amone, M. Manca, I. Viola, R. Cingolani, G. Gigli // Langmuir – 2008. – № 24. – pp. 2712–2718.
49. Aghayan, M. Coupled thermal analysis of novel alumina nanofibers with ultra-high aspect ratio / M. Aghayan, I. Hussainova, M. Gasik, M. Kutuzov, M. Friman // Thermochimica Acta – 2013. № 574. – pp.140–144.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения
институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
«____» _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
код и наименование направления

Разработка методики гидрофобизирующего аппретирования нановолокон оксида алюминия
тема

Научный руководитель _____ доц., канд.хим.наук И.Г.Ефремов
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник _____ И.А.Харченко
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2019