

УДК 666,6:544,6

**О. А. Шилова<sup>1,2</sup>, И. Н. Цветкова<sup>1</sup>, Л. Н. Красильникова<sup>1</sup>,  
Е. Ю. Ладилина<sup>3</sup>, Т. С. Любова<sup>3</sup>, И. Ю. Кручинина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

<sup>3</sup> Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ, АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Дата поступления 27.07.2015

Решение о публикации 01.09.2015

Дата публикации 21.10.2015

**Аннотация:** В работе предложен подход к формированию антиобледенительных наноструктурированных покрытий для нанесения на металлы с целью защиты от обледенения и коррозии различных металлоконструкций. Разработана методика получения супергидрофобных покрытий из золь-гель композиций с использованием фторсодержащих диалкоксисиланов и гидрофобизированного наполнителя. Синтезированы золи на основе метилтриэтоксисилана, которые использованы для получения пленкообразующих композиций посредством смешивания с фторсодержащими гидрофобизаторами и порошком аэросила. Физическо-химическими методами исследованы степень гидрофобности и адгезионные свойства. Методом цифровой обработки видеоизображений сидячей капли на исследуемой поверхности изучены динамики изменения углов смачивания. Адгезия покрытия к подложке оценивалась методом решетчатого надреза и составила 1 балл. Определение физических свойств путем измерения углов смачивания и скатывания капли воды с поверхности показало, что покрытия имеют высокий краевой угол смачивания (более 150°), а угол скатывания не превышает 10°, что подтверждает наличие супергидрофобности и предполагает антиобледенительные свойства у покрытий. Выявлено, что существенное влияние на гидрофобные и супергидрофобные свойства оказывает гидрофобный аэросил.

**Ключевые слова:** супергидрофобность, антиобледенительные покрытия, золь-гель метод, фторсодержащие полисилоксановые покрытия, фторсодержащие мономеры, аэросил.

**O. A. Shilova<sup>1,2</sup>, I. N. Tsvetkova<sup>1</sup>, L. N. Krasilnikova<sup>1</sup>, E. YU. Ladilina<sup>3</sup>,  
T. S. Lyubova<sup>3</sup>, I. Yu. Kruchinina<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

<sup>3</sup> G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF SUPERHYDROPHOBIC, ANTI-ICING  
HYBRID COATINGS**

**Abstract:** An approach to the formation of anti-icing nanostructured coatings for use on metal to protect against freezing and corrosion of various metal structures was presented in this work. A method for preparing superhydrophobic coatings using the sol-gel compositions with fluorinated dialkoxysilanes and hydrophobized filler was developed. Synthesized methyltriethoxysilane sols were used for film forming compositions by mixing with the fluorine-containing powder and hydrophobizing aerosil. The hydrophobicity and adhesion properties were investigated by physical and chemical methods. The method of digital image processing of sessile drops on the surface was used to study the dynamics of change in contact angles. The adhesion of the coating to the substrate was evaluated by method of a lattice cut and made up 1 point. Determination of physical properties by measuring the contact angles and roll-off of water drops from the surface showed that the coatings have a high contact angle (over 150 °), and the sliding angle less than 10 degrees. That could confirm the superhydrophobicity and assume anti-freezing properties. It was revealed that aerosil has a significant impact to hydrophobic and superhydrophobic properties.

**Key word:** superhydrophobic, anti-icing coatings, sol-gel method, fluorine-containing polysiloxane, fluoropolymer, aerosol, contact angle.

## Введение

С развитием скоростного и высокоскоростного железнодорожного движения обледенение оборудования подвижного состава может обернуться серьезными эксплуатационными проблемами. Становится еще более актуальной проблема создания нового типа композиций, которые позволяют защитить от обледенения и коррозии современный железнодорожный транспорт, находящийся в условиях пониженных температур.

Один из путей решения этой проблемы – это применение антиобледенительной композиции, которая позволяет непосредственно ослабить силы сцепления льда с поверхностью, снизить энергетические затраты на его удаление, продлить срок службы защищенных поверхностей и уменьшить ежегодные расходы на эксплуатацию.

Данная работа посвящена разработке и исследованию покрытий, обладающих наноструктурированной поверхностью, отличающихся супергидрофобными свойствами и повышенной антиобледенительной способностью.

Для достижения поставленной цели были определены следующие требования к супергидрофобным антиобледенительным покрытиям:

- высокая адгезия к защищаемым материалам;
- низкая адгезия льда к покрытию;
- краевой угол смачивания водой не ниже 150°;
- угол скатывания воды с покрытия не более 10°.

## Методика исследования

Для получения супергидрофобных композиций был использован низкотемпературный золь-гель метод синтеза наноразмерных соединений

в среде гидрофобного связующего с дополнительным введением гидрофобизированного наполнителя – аэросила [1]. Введение фторсодержащих органосилоксанов позволяет усилить водоотталкивающий эффект и получить покрытие с хорошим уровнем физико-механических показателей. В работе были использованы фторсодержащие мономеры, синтезированные по методике [2]:

метил-(3,3,3-трифторпропил)-диметоксисилан  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$  (1),

метил-(3,3,3-трифторпропил)-бис-(2,2,2-трифторэтоксисилан

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$  (2)

и метил-(2,2,2-трифтор-1-трифторметил-этоксиметил)-бис-(2,2,2-трифтор-1-трифторметил-этоксисилан  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$  (3).

Фторкремнийорганические соединения вводили на стадии гидролиза метилтриэтоксисилана (МТЭОС) в количестве до 10 масс. %. Полученный золь наносили аэрографом методом распыления через 4 и 40 суток с момента их приготовления; нанесенные покрытия высушивали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Степень гидрофобности оценивали по величине краевого угла смачивания ( $\theta^\circ$ ) и углу скатывания капли воды с покрытия ( $\varphi^\circ$ ). Результаты измерения приведены в таблице.

Незначительное увеличение значений углов смачивания для составов № 1–3 в сравнении с золем № 4 (см. табл., рис. 1) без фторсодержащих модифицирующих добавок объясняется наличием фторкремнийорганической компоненты в составе матрицы. Покрытие № 2 можно считать гидрофобным, а покрытия № 1 и № 3 – близкими к гидрофобным, однако угол скатывания у всех этих покрытий остается чрезвычайно высоким.

**Таблица. Основные гидрофобные свойства покрытий**

№ золь-гель композиции на основе МТЭОС	Фторсодержащий гидрофобизатор	Аэросил R-972	Возраст золь 4 суток		Возраст золь 40 суток	
			$\theta^\circ$	$\varphi^\circ$	$\theta^\circ$	$\varphi^\circ$
1	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$	–	84	>90	84	>90
2	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	–	90	>90	90	>90
3	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$	–	88	>90	89	>90
4	–	–	82	>90	–	–
5	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$	+	155	9–15	153	9
6	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	+	158	5–15	156	5
7	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$	+	165	2	163	2
8	–	+	151	20	–	–

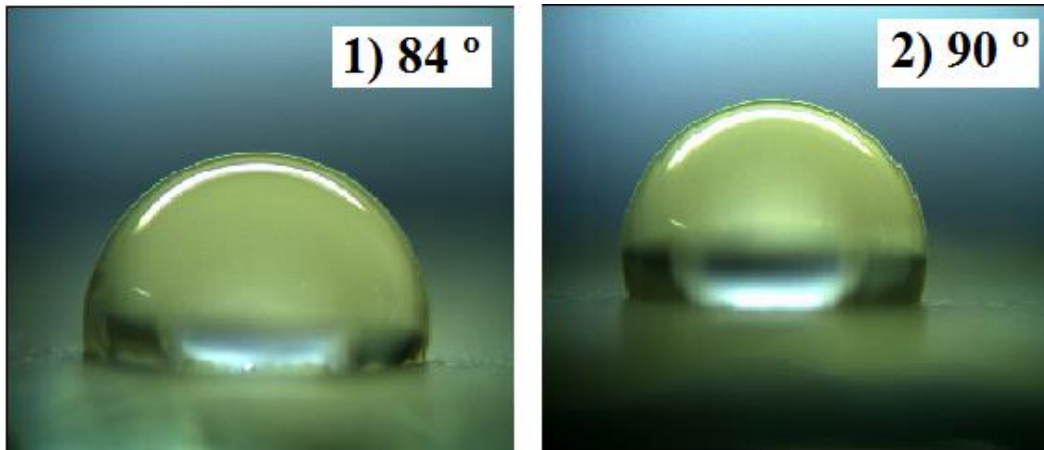


Рис. 1. Фотография капли воды и величина краевого угла смачивания на гидрофобном покрытии **2** и близком к гидрофобному **1**

Особый рельеф поверхности покрытия, сформированный с помощью текстурирующего наполнителя аэросил R-972, который к тому же имеет поверхностные гидрофобные метильные группы, позволило увеличить значение краевого угла смачивания свыше  $150^\circ$  (см. в табл. № 5–8, рис. 2, 3). Наибольший эффект достигается при одновременном использовании фторсодержащего компонента (табл., образцы № 5–7).

Это можно объяснить на примере модели смачиваемости Касси-Бакстера [3–7]. Гидрофобный слой понижает поверхностное натяжение покрытия, препятствуя растеканию капли воды, а созданная за счет сформированной высокоразвитой морфологии структуры (впадины и выступы) шероховатость уменьшает площадь контакта из-за присутствия воздушных зазоров между каплями воды и гидрофобизированной поверхностью и, как следствие, снижает адгезионные силы.

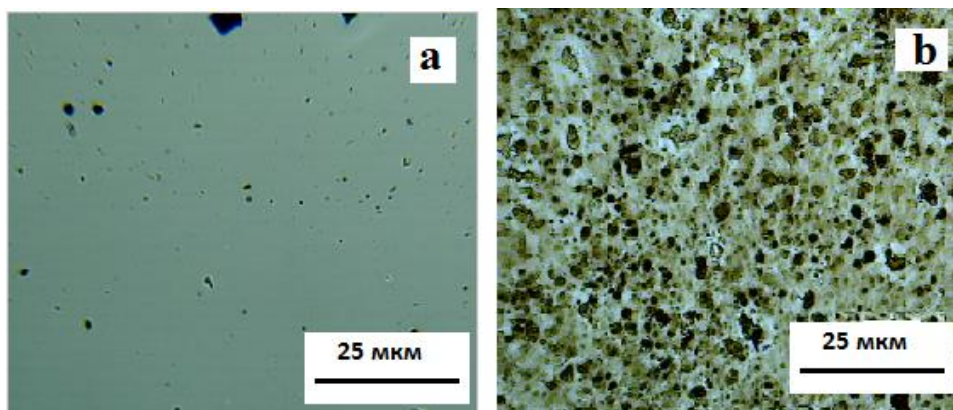


Рис. 2. Микрофотографии покрытий:  
*a* – из золь № 2, модифицированного соединением **2**;  
*b* – из золь № 6, модифицированного соединением **2** и аэросилом R-972

Определение физических свойств путем измерения углов смачивания и скатывания капли воды с поверхности показало, что покрытия имеют высокий краевой угол смачивания (более  $150^\circ$ ), и угол скатывания не превышает  $10^\circ$  (см. табл.), что подтверждает наличие супергидрофобности и предполагает антиобледенительные свойства у покрытий.

Ранее проведенные исследования [8] показали существенное влияние гидрофобизированного аэросила, в том числе со фторсодержащими группами, на увеличение величины угла смачивания. Однако, как было показано выше, совместное введение в золь-гель композицию гидрофобизированного аэросила и фторсодержащей модифицирующей добавки (гидрофобизатора) резко повышает величину угла смачивания. По-видимому, в этом случае можно говорить о явлении синергизма.

Адгезия покрытия к подложке оценивалась методом решетчатого надреза и составила 1 балл. При 4-кратном увеличении отмечены ровные и четкие значения надрезов без сколов и крошения.

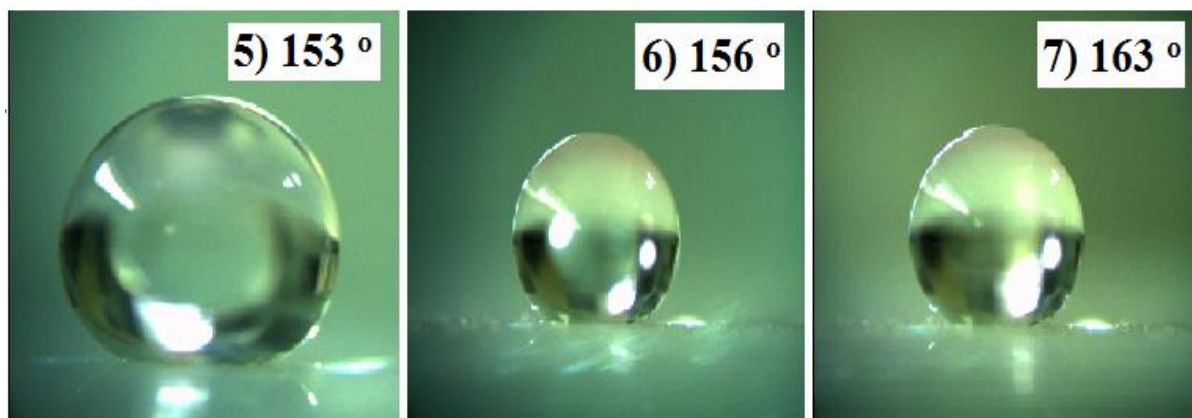


Рис. 3. Фотография капли воды и величина краевого угла смачивания на супергидрофобных покрытиях (№ 5–7), полученных с использованием соединений 1–3 и аэросила R-972

Механизм антиобледенительного действия непосредственно связан с гидрофобностью поверхностного слоя, которая регулируется поверхностной энергией и поверхностной структурой. Считается, что гидрофобность можно наблюдать на твердой поверхности с низким значением поверхностной энергии на границе твердое тело/газ [3]. Известно, что поверхностная энергия функциональных групп уменьшается в следующем порядке  $-\text{CH}_2 > -\text{CH}_3 > \text{CF}_2 > -\text{CF}_2\text{H} > -\text{CF}_3$  [4, 9]. Как видно из таблицы, с увеличением количества фтороуглеродных групп в модифицирующем соединении (гидрофобизаторе) увеличивается краевой угол смачивания, а следовательно, улучшаются гидрофобные свойства покрытия и уменьшается его поверхностная энергия (становясь меньше поверхностной энергии воды).

В идеале капли, попадающие на супергидрофобную поверхность, должны иметь минимальную площадь контакта с поверхностью. При отрицательных температурах капли воды, замерзая, формируют приконтактный слой льда, который образует не сплошной ледяной слой с высокой адгезией, а рыхлый нижний слой со структурой, повторяющей форму капель воды. Минимальная площадь контакта должна обеспечивать слабую адгезию льда к покрытию [10]. Вследствие этого при механической деформации траектория развития трещины в ледяном слое будет проходить по границе льда с покрытием в зоне слабых сил взаимодействия, и ледяной покров будет растрескиваться, приводя к самоочищению поверхности металла. Таким образом, минимальная адгезия к металлическим конструкциям позволит предотвратить последствия обледенения, обеспечит их очистку и позволит снизить вероятность эксплуатационных проблем на железной дороге.

### **Заключение**

Предложен принцип формирования антиобледенительного покрытия для металлов и сплавов золь-гель методом за счет придания поверхности супергидрофобных свойств. Сформированное покрытие отличается особым иерархически организованным рельефом поверхности. Перспективными прекурсорами для получения супергидрофобных покрытий методами золь-гель технологии являются кремнийорганические бифункциональные мономеры с концевыми фторидными группами и гидрофобизированный наноразмерный кремнезем, обеспечивающий субмикронную шероховатость поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 2 «Инновационные разработки металлических, керамических, стекло-, композиционных и полимерных материалов». Проект «Разработка новых наноструктурных композиционных материалов и функциональных покрытий для инновационного метода снижения потерь метана и увеличения ресурса работы эксплуатационного оборудования».

### **Библиографический список**

1. Шилова О. А. Золь-гель синтез и гидрофобные свойства антифрикционных покрытий для использования в высокооборотных минитурбогенераторах / О. А. Шилова, О. И. Проскурина, В. Н. Антипов, Т. В. Хамова, Н. Е. Есипова, К. Э. Пугачев, Е. Ю. Ладилина, И. Ю. Кручинина // Физика и химия стекла, 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 419–425.
2. Ладилина Е. Ю. Фторсодержащие диалкоксисиланы. Образование комплексов с аминопропилтриэтоксисиланом и получение прозрачных

пленок / Е. Ю. Ладилина, Т. С. Любова, В. В. Семенов, Ю. А. Курский, О. В. Кузнецова // Изв. АН. Сер. хим., 2009. – № 5. – С. 990–997.

3. Бойнович Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии, 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 619–638.

4. R. V. Lakshmi, T. Bharathidasan / Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating // Surface & Coatings Technology, 2011. – No 24. – V. 257. – P.7.

5. M. Nosonovsky, B. Bhushan / Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Nonadhesion, Energy, Green Engineering // Current Opinions Coll. Interface Sci, 2009. – No 14. – P. 270–280.

6. Shirtcliffe N. J., McHale G., Newton M. I., Perry C. C. / Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol-Gel Foams // Langmuir, 2003. – V 19. – No 14. – P. 5626–5631.

7. Venkateswara Rao A., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V. / Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method // J. Colloid Interf. Sci, 200. –V. 332. – No 2. – P. 484–490

8. Хамова Т. В. Золь-гель синтез и исследование гидрофобности покрытий, полученных с использованием модифицированных аэросилов / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Л. Н. Красильникова, Е. Ю. Ладилина, Т. С. Любова, М. А. Батенькин, И. Ю. Кручинина // Физика и химия стекла, 2016. – Т. 42. – № 1 (в печати).

9. A. A. Thorpe, J. R. Smith, V. Peters / Poly (methylpropenoxyfluoroalkylsiloxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces // J. Fluor. Chem, 2000. – No 104. – P. 37–45.

10. Кожухова М. И. Комплексное силиконовое покрытие для гидрофобизации бетонных поверхностей / М. И. Кожухова, И. Флорес-Вивиан, С. Рао, В. В., Строкова, К. Г. Соколов // Строительные материалы, 2014. – № 3. – С. 26–30.

## References

1. Shilova O. A., Proskurina O. I., Antipov V. N., Namova T. V., Yesipova N. E., Pugachev K. E., Ladilina E. Yu., Kruchinina I. Yu. *Fizika i himiya stekla – Glass Physics and Chemistry*, Saint Petersburg, 2014. vol. 40, no. 3. pp. 419–425.

2. Ladilina E. Yu., Lyubov T. S., Semyonov V. V., Kursky Yu. A., Kuznetsova O. V. *Izvestiya Akademii Nauk Seriya himicheskaya – Russian Chemistry Bulletin*, Moscow, 2009, no. 5, pp. 990–997.

3. Boynovich L. B., Emelyanenko A. M. *Uspekhi himii – Achievements of Chemistry*, Moscow, 2008, vol. 77, no. 7, pp. 619–638.

4. Lakshmi R. V., Bharathidasan T. *Surface & Coatings Technology*, Netherlands, 2011, no. 24, vol. 257, p. 7.

5. Nosonovsky M., Bhushan B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, no. 14, pp. 270–280.

6. Shirtcliffe N. J., Mchale G., Newton M. I., Perry C. C. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 14, pp. 5626–5631.

7. Venkateswara Rao A., Latthe S. S., Nadargi D. Y., Hirashima H., Ganesan V. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, vol. 332, no. 2, pp. 484–490.

8. Hamova T. V., Shilova O. A., Krasilnikova L. N., Ladilin E. Yu., Lyubova T. S., Batenkin M. A., Kruchinina I. Yu. *Fizika i himiya stekla – Glass Phys. Chemistry*, 2016, vol. 42, no.1 (in press).

9. Thorpe A. A., Smith J. R., Peters V. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, no. 104, pp. 37–45.

10. Kozhukhova M. I., Flores-Vivian I., Rao S., Strokova V. V., Sobolev K. G. *Stroitel'nye materialy – Construction Materials*, 2014, no. 3. pp. 26–30.

**Сведения об авторах:**

КРУЧЕНИНА Ирина Юрьевна, д. т. н., заместитель директора по научной работе ИХС РАН, E-mail: ikruch@isc.nw.ru

ШИЛОВА Ольга Алексеевна, д. х. н., профессор, заведующая лабораторией ИХС РАН, E-mail: olgashilova@bk.ru

ЦВЕТКОВА Ирина Николаевна, к. х. н., н. с., ИХС РАН, E-mail: its1@mail.ru

КРАСИЛЬНИКОВА Лариса Николаевна, н. с., ИХС РАН, E-mail: its1@mail.ru

ЛАДИЛИНА Елена Юрьевна, к. х. н., ИМХ РАН, с. н. с., E-mail: eladilina@gmail.com

ЛЮБОВА Татьяна Сергеевна, ИМХ РАН, м. н. с., E-mail: lyubovat@rambler.ru

**Information about authors:**

KRUCHININA Irina, Ph. D., IHS RAS, Deputy. Director for Science, E-mail: ikruch@isc.nw.ru

SHILOVA Olga, D. Sc., Professor, Head. lab. IHS RAS, E-mail: olgashilova@bk.ru

Irina TSVETKOVA, Ph. D., NS, IHS RAS, E-mail: its1@mail.ru

KRASIL'NIKOVA Larisa, NS, IHS, RAS, E-mail: its1@mail.ru

LADILINA Elena, Ph. D., IMW of Sciences, Senior Researcher, E-mail: eladilina@gmail.com

LYUBOVA Tatyana S., IMW of Sciences, junior researcher, E-mail: lyubovat@rambler.ru

---

© ШИЛОВА О. А., ЦВЕТКОВА И. Н., КРАСИЛЬНИКОВА Л. Н.,  
ЛАДИЛИНА Е. Ю., ЛЮБОВА Т. С., КРУЧЕНИНА И. Ю., 2015