

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.70.023.2: 544.722.132

ГИДРОФОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2024 г. Е. Н. Голубина^а, *, М. Н. Каменский^а

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

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

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Исследована смачивающая способность материала межфазных образований на основе стеаратов, олеатов, миристов, ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов. Показано влияние природы металла и растворителя на краевой угол материала, адгезированные на различные подложки. Установлено, что материал межфазных образований обладает регулируемой смачиваемостью. Показано, что изменяя условия синтеза можно получать однородные покрытия с величиной краевого угла поверхности изделия, модифицированной материалом межфазных образований, достигающим 145°. Проведены эксперименты по сохранению гидрофобных свойств покрытия.

Ключевые слова: гидрофобность, краевой угол, межфазный синтез, межфазный слой

DOI: 10.31857/S0044453724I00115, **EDN:** EBBNGJ

В настоящее время существует огромное количество гидрофобных покрытий, которые могут обеспечить надежную защиту от воздействия осадков и вредных компонентов окружающей среды. Известны различные искусственные водоотталкивающие системы: супергидрофобные частицы (порошки кремнезема [1], металла [2], оксида металла [3], полистирола [4]), супергидрофобные пористые материалы [5–7], а также супергидрофобные поверхности покрытия, которые могут покрывать поверхности различных материалов (дерево [8], алюминиевые [9] и медные листы [10]) и различные другие материалы [11].

Перспективным методом получения материалов с заданным краевым углом является межфазный синтез. При контактировании водной фазы, содержащей катионы металла, с органической, содержащей кислоту; происходит перераспределение компонентов между фазами и формируется динамический межфазный слой (ДМС). В результате протекания химических реакций в ДМС, образуется соль, которая может локализоваться в одной из несмешивающихся фаз или на межфазной границе. Поскольку молекулы образующейся соли (или ионы извлекаемого металла) пересекают ДМС, то они могут накапливаться в нем, обуславливая образование самосборных структур. С одной стороны они могут возникать в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов, возникающих в процессе образования соединения. Эти

продукты обладают поверхностно-активными свойствами и являются часто координационно-ненасыщенными. В силу этого они не только концентрируются на межфазных границах, но образуют здесь (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Другой причиной является адсорбция на границе раздела фаз гидролизированных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе. Этот процесс завершается образованием гелеподобных поверхностных структур [12].

Основными достоинствами межфазного синтеза являются: возможность получения материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами; обеспечение стабильности наноматериалов и получение наноматериалов с узким распределением частиц по размерам.

В последнее время увеличилось количество работ, в которых межфазный слой рассматривается в качестве “нанореактора” [13–20]. В частности в работе [13] описан метод получения наночастиц благородного металла палладия на границе раздела 1,2-дихлорэтан/вода. Методом динамического светорассеяния было показано, что синтезированные наночастицы имеют размер первичных частиц в диапазоне 50–100 нм, которые агрегируют по мере протекания реакции. Локализация наночастиц в межфазном слое показана в работе [14]. Авторы работы [15] описали одностадийный синтез

на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей тонких нанокомпозитных пленок политиофен/наночастицы золота. Пленки наносили на различные подложки (стекло, кремний, пластмассы) и установлена возможность их применения в различных системах и устройствах. В работе [16] проведены эксперименты по самосборке наночастиц CdSe и CdTe на границе раздела вода / толуол, авторам удалось синтезировать наночастицы CdTe заданного размера. Введение этанола позволило увеличить гидрофильность системы Au-NPs, стабилизированной солью лимонной кислоты на межфазной границе вода/гептан, и создавать плотно упакованный монослой [17]. Эти два сообщения открывают способ создания двухмерных или трехмерных упорядоченных структур, состоящих из гидрофобных и гидрофильных наночастиц, синтезируемых на межфазной поверхности вода / масло.

Ранее [18–20] нами была показана возможность получения гидрофобных материалов на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. В настоящей работе представлены новые данные по смачивающей способности материалов на основе некоторых органических кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, используемые в работе: хлориды *d*- и *f*- элементов, разбавители (гептан, тетрахлометан, толуол), кислоты (стеариновая, октадекановая, химическая формула $C_{17}H_{35}COOH$ или $C_{18}H_{36}O_2$; олеиновая (*цис*-9-октадеценовая), химическая формула $C_{17}H_{33}COOH$ или $C_{18}H_{34}O_2$; миристиновая (*цис*-9-октадеценовая), химическая формула $C_{13}H_{27}COOH$ или $C_{14}H_{28}O_2$) имели квалификацию “х.ч.”. Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), химическая формула $C_{16}H_{35}PO_4$, очищалась по обычной методике [21].

Метод синтеза материала межфазных образований осуществляли в ячейке цилиндрической формы с площадью межфазной поверхности 8 см². В стеклянную ячейку наливали 8 мл жидкости, имеющей более высокую плотность (водный раствор соли металла или раствор кислоты в тетрахлометане) и осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл жидкости с меньшей плотностью (раствор кислоты в гептане (толуоле) или водный раствор соли металла). Для извлечения материала межфазных образований тонкую стеклянную пластинку (24×16×2 мм³) узким торцом медленно с постоянной скоростью (~ 1 мм/с) погружали через слой легкой фазы и межфазную поверхность в тяжелую фазу на глубину 10 мм. Выдерживали пластинку определенное время в неподвижном состоянии, а затем медленно извлекали из системы. Аналогично материал межфазных образований переносили на алюминиевый сплав (дюраль марки Д18), медную

(марки М2)), железную пластинку. Извлеченный фрагмент материала межфазных образований промывали водой, органическим разбавителем и высушивали на воздухе [18].

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

Для определения размера частиц (метод динамического рассеивания света, прибор Nanoflex II) и содержания воды в материале (титратор Фишера кулонометрического ПЭ-9210) предварительно сухие образцы диспергировали в гексане при ультразвуковом воздействии в течении 1 ч.

Для исследования элементного состава использовали спектроскопию EDX с детектором X-maxN20 (Oxford Instruments).

Размерно-морфологические характеристики образцов материала межфазных образований изучали методом сканирующий электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-IT300LV с увеличением 2500.

Статистическая обработка экспериментальных данных показала их повторяемость и воспроизводимость; ошибка не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате протекания химической реакции на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей между солью металла и кислотой в органическом растворителе происходит синтез наночастиц новой фазы, в результате самосборки которых формируется определенная структура. Особенность систем с подвижными границами (движение в поверхностном и приповерхностных слоях, вызванные энергетической неоднородностью, подвижность наночастиц, латеральные взаимодействия и т.п.) приводит к формированию пространственной сетки материала, в которую встроены наночастицы определенного размера.

Материал межфазных образований, адгезированный на стеклянную подложку, на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) неоднороден, имеются тонкие участки в виде прозрачной эластичной пленки, прослеживаются области с кристаллической и аморфной структурой, имеются разрывы, наблюдается полосатость, многослойность. В случае олеиновой, миристиновой и стеариновой кислот материал представляет собой тонкую прозрачную пленку (рис. 1). Различия в структуре полученного материала межфазных образований обусловлены различием в строении молекул органических кислот.

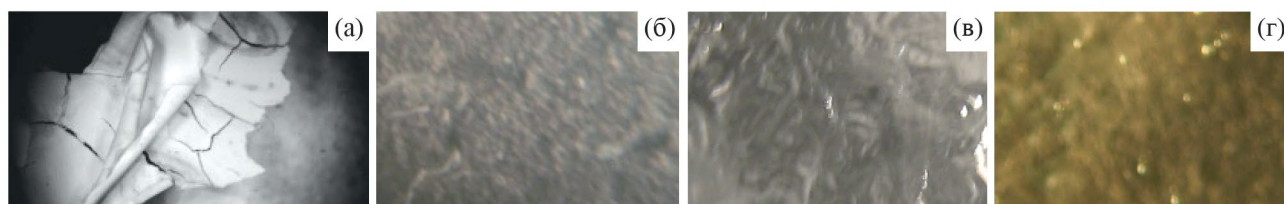


Рис. 1. Вид рельефов поверхностей материалов межфазных образований, перенесенных на стеклянные подложки, полученных в системе 0.1 М водный раствор YbCl_3 —0.1 М раствор кислоты в гептане; Д2ЭГФК (а), стеариновая (б), миристиновая (в), олеиновая (г). Увеличение — 42.7.

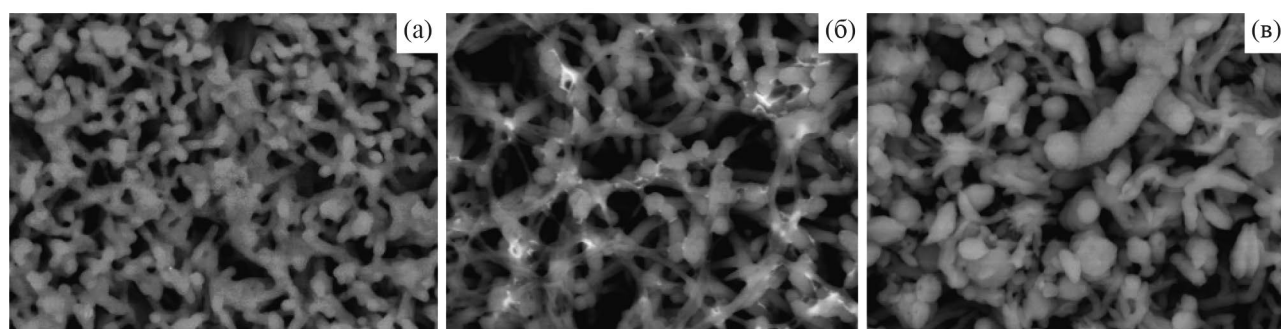


Рис. 2. СЭМ-изображения материала межфазных образований, полученных в системе 0.10 М раствор Ho(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (а), толуоле (б) и тетрахлорметане (в).

Таблица 1. Влияние природы разбавителя на краевой угол. Система 0.10 М раствор Ho(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе

Исследуемый параметр	Гептан	Толуол	Тетрахлорметан
[C], %	57.9	52.3	49.7
[O], %	19.2	23.6	27.8
[P], %	6.7	8.4	13.8
[M], %	16.2	15.7	8.7
K	1.42	1.38	1.19
ω , %	8.9	12.4	15.8
γ , %	25.8	18.9	9.7
R , нм	46.7	107.2	119.1
PDI	0.15	0.77	0.89
θ , °	114.8 ± 2	81.1 ± 2	34.9 ± 2

Обозначения: [C] — содержание углерода, [O] — содержание кислорода, [P] — содержание фосфора, [M] — содержание металла, K — коэффициент шероховатости, ω — содержание воды, γ — доля кристалличности, R — среднее значение размера наночастиц, PDI — индекс полидисперсности, θ — краевой угол.

В табл. 1 и на рис. 2 представлено влияние природы растворителя на краевой угол. Показано, что величина краевого угла тем выше, чем выше коэффициент шероховатости, доля кристалличности, содержание углерода в составе материала и ниже содержание воды, меньше размер наночастиц и кристаллита. Поскольку показатель

полидисперсности для системы с гептаном менее 0.5, то полученные наночастицы являются не агрегированными, а для систем с толуолом и тетрахлорметаном выше 0.5, что указывает на слипание наночастиц.

Стабильность системы обеспечивается наличием в системе поверхностно-активных веществ

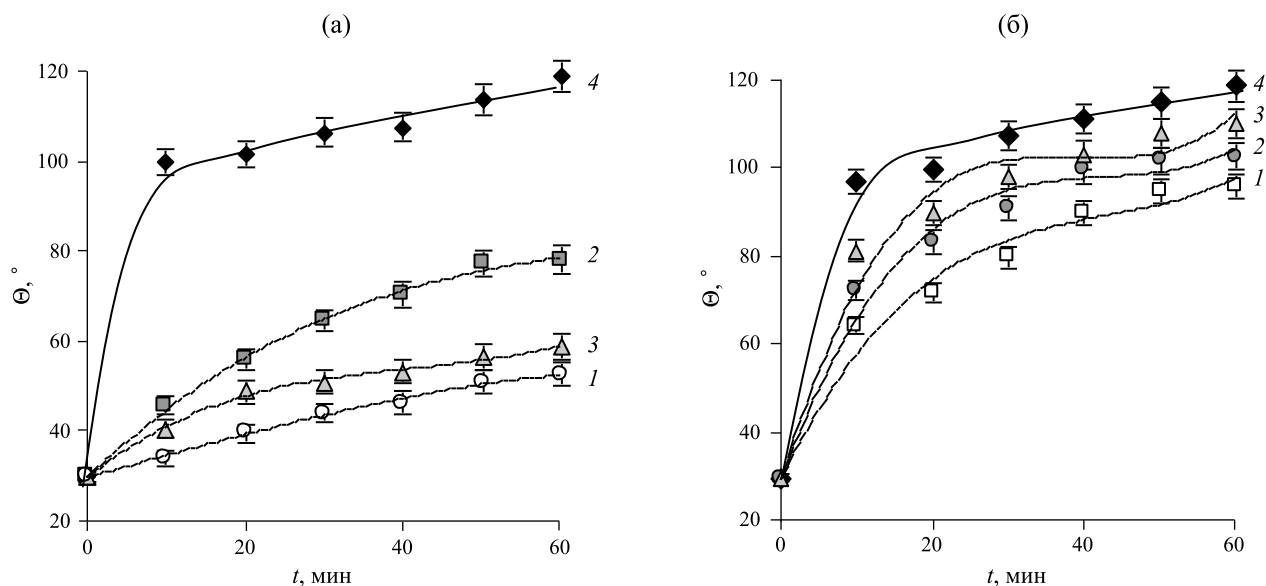


Рис. 3. Влияние природы металла на величину краевого угла материала, адгезированного на стеклянную подложку. Система: 0.1 М водный раствор Co(II) (1), Ni(II) (2), Pr(III) (3), Yb(III) (4) (pH 5.3) / 0.1 М раствор Д2ЭГФК (а) или стеариновой кислоты (б) в гептане.

(Д2ЭГФК, олеиновой, стеариновой или миристиновой кислот), способных адсорбироваться на наночастицах. Поскольку вязкость изменяется в ряду $\mu_{\text{гептана}} = 0.387 \text{ мПа} \times \text{с} < \mu_{\text{толуола}} = 0.56 \text{ мПа} \times \text{с} < \mu_{\text{тетрахлорметана}} = 0.908 \text{ мПа} \times \text{с}$ при 25°C , то скорость протекания процесса коагуляции в гептане существенно ниже, что приводит к образованию более мелких наночастиц. Ввиду формирования в системах с толуолом и тетрахлометаном более крупных частиц формирующийся защитный слой на поверхности наночастиц является рыхлым, часть частиц остается свободной и увеличивается вероятность слипания одной наночастицы ее различными участками с другими.

В случае материала на основе ди-(2-этилгексил) фосфата *d*-элемента, адгезированного на стеклянной подложке, во всем исследованном диапазоне времен модифицированная поверхность обладает гидрофильными свойствами, а для материала на основе *f*-элементов покрытие с течением времени приобретает гидрофобность (рис. 3а). В случае материала межфазных образований на основе стеариновой кислоты, адгезированных на стеклянную подложку, материал межфазных образований на основе *d*-элементов проявляет гидрофобные свойства (рис. 3б). Увеличение краевого угла обусловлено уменьшением содержания воды в составе материала и увеличением коэффициента шероховатости.

Более длинный углеводородный радикал материала межфазных образований на основе солей стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) по сравнению с солями миристиновой кислоты ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$)

приводит к более высоким значениям краевого угла (рис. 4). Материал межфазных образований на основе олеиновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) в исследуемом диапазоне времен проявляет гидрофильные свойства. Различие обусловлено следующим, углеводородная цепь насыщенных жирных кислот является прямой цепью, в то время как углеводородная цепь ненасыщенных жирных кислот изогнута. Величины краевых углов для материала на основе Д2ЭГФК ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) и стеариновой кислот практически одинаковы. Следует отметить, что молекулы Д2ЭГФК в органических растворителях образуют между собой димеры за счет водородных связей между атомами кислорода и водорода фосфатных группировок. Полученные данные показывают, что представляется целесообразным получать покрытия на основе жирных кислот, имеющих меньшую стоимость.

На рис. 5 показана возможность модифицирования материалом межфазных образований на основе стеарата иттербия различных поверхностей. В случае материала межфазных образований на основе Д2ЭГФК только через 35–40 минут гидрофобные свойства материала адгезированного на различные поверхности к заданному времени являются постоянными [19], а материал межфазных образований на основе стеариновой кислоты во всем исследуемом диапазоне времен обладает одинаковыми значениями краевого угла. Полученные различия обусловлены следующим. В начальные моменты времени процесс формирования материала межфазных образований на основе Д2ЭГФК протекает фрагментарно с наличием кислых солей

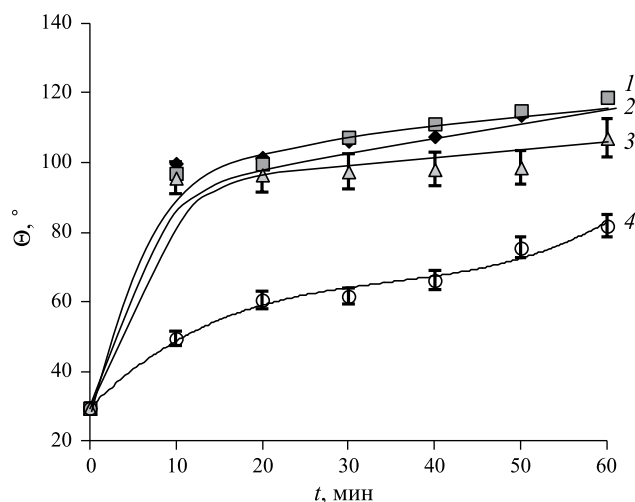


Рис. 4. Влияние природы кислоты на величину краевого угла материала, адгезированного на стеклянную подложку. Система: 0.1 М водный Yb(III) (pH 5.3) / 0.1 М раствор Д2ЭГФК (1), стеариновой кислоты (2), миристиновой (3) и олеиновой (4) кислот в гептане.

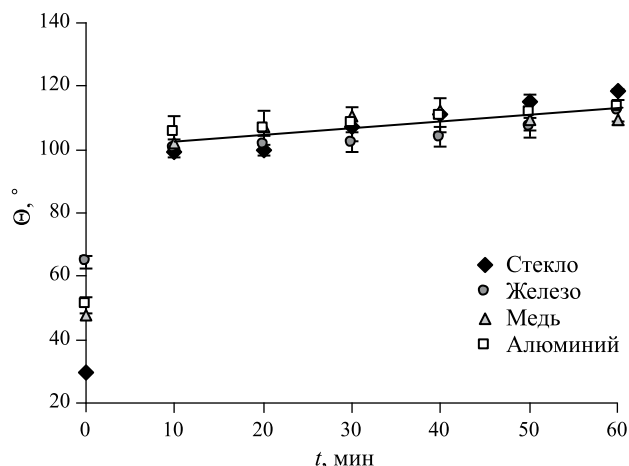


Рис. 5. Зависимость краевого угла поверхности материала, перенесенного на подложку, от времени его получения. Система: 0.1 М водный раствор YbCl₃–0.10 М раствор стеариновой кислоты в гептане.

в составе материала. С течением времени доля кислых солей уменьшается и увеличивается доля основной соли, в результате этого достигается постоянство. Кроме того, адгезия кислых солей может протекать по-разному. В случае стеариновой кислоты вероятность образования кислых солей исключается.

Материал межфазных образований на основе органических кислот пригоден для придания гидрофобности поверхности изделий из любого материала.

Увеличение начальной концентрации металла в системе приводит к повышению гидрофобности материала на основе Д2ЭГФК, что обусловлено более высоким накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата металла в межфазном слое. В случае уменьшения начальной концентрации металла в 10 раз величина краевого угла материала на основе стеарата металла не изменяется.

Проведены испытания на сохранение гидрофобных свойств модифицированных поверхностей. Показано, что железо, покрытое тонкой пленкой на основе стеарата металла, не подвергается коррозии; алюминиевый и медный провода, а также стеклянная пластинка, адгезированные материалом межфазных образований, характеризуются постоянством гидрофобности в морозное время.

Таким образом, межфазным синтезом на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей можно получать гидрофобные покрытия с заданной смачивающей способностью. Величина краевого угла связана с накоплением в межфазном слое

ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида или соли жирной кислоты, шероховатостью и рельефом поверхности. Материал межфазных образований на основе стеаратов и ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов может быть использован для модификации поверхности различных изделий, улучшая их потребительский качества. Изменением природы соли металла, органической кислоты, растворителя, времени и начального состава системы можно получать покрытия с заданной величиной краевого угла, что является элементом совершенствования технологии “умных” покрытий.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ming W., Wu D., van Benthem R., de With G.* // Nano Lett. 2005. V.5. № 11. P. 2298. <https://doi.org/10.1021/nl0517363>.
2. *Larmour I.A., Saunders G.C., Bell S.E.J.* // Angew. Chem. 2008. V.47. № 27. P. 5121. <https://doi.org/10.1002/anie.200705833>.
3. *Zhu R., Liu M., Hou Y., et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V.12. № 14. P. 17004. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22268>.
4. *Wang R.-K., Liu H.-R., Wang F.-W.* // Langmuir. 2013. V.29. № 39. P. 11440. <https://doi.org/10.1021/la401701z>.
5. *Liao Y., Zheng G., Huang J.J., et al.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 601. № 2. P. 117962. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117962>.

6. *Geng Y., Li S., Hou D., et al.* // Mater. Lett. 2020. V. 265. № 10. P. 127423.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127423>.
7. *Zhong S., Yi L., Zhang J., et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 265. P. 127104.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127104>.
8. *Ou J., Zhao G., Wang F., et al.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 11. P. 7266.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04099>.
9. *Du X.Q., Liu Y.W., Chen Y.* // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. № 8. P. 580.
<https://doi.org/10.1007/s00339-21-04730-3>.
10. *Chen Y., Liu Y.W., Xie Y., et al.* // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 423. № 10. P. 127622.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127622>.
11. *Zhe Li, Xinsheng Wang, Haoyu Bai, Moyuan Cao* // Polymers. 2023. V. 15. № 3. P. 543.
<https://doi.org/10.3390/polym15030543>.
12. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Журн. Физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721040075>.
[*Golubina E.N., Kizim N.F.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 4. P. 659.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421040075>]
13. *Lee W.P., Chen H., Dryfe R., Ding Y.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 343. № 1–3. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.040>.
14. *Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H.* // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. P. 5639.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460920>
15. *Inagaki C.S., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G.* // J. of Colloid and Interface Science. 2018. V. 516. P. 498.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.076>.
16. *Lin Y., Skaff H., Emrick T., Russel T.P.* // Science. 2003. V. 299. P. 226.
<https://doi.org/10.1126/science.1078616>.
17. *Reincke F., Hickey S.G., Kegel W.K., D.* // Angewandte Chemie. 2004. V. 116. P. 458.
<https://doi.org/10.1002/anie.200352339>
18. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457. [*Kizim N.F., Golubina E.N.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. P. 565.
<https://doi.org/10.1134/S003602441803010X>].
19. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Там же. 2023. Т. 97. № 1. С. 75.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723010107>.
[*Golubina E.N., Kizim N.F.* // Ibid. 2023. V. 97. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1134/S0036024423010107>].
20. *Kizim N.F., Golubina E.N.* // Surface Review and Letters. 2023. V. 30. № 2. P. 2350004.
<https://doi.org/10.1142/S0218625X2350004X>.
21. *McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. 38. 2127.