

Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение

Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 955–4443*

Обсуждены теоретические основы создания гидрофобных материалов и покрытий и особенности супергидрофобного состояния поверхностей. Проанализированы возможности создания различных типов упорядоченных текстур для обеспечения высоких краевых углов на поверхностях гидрофобных материалов и необходимые условия для термодинамической устойчивости гетерогенного режима смачивания таких поверхностей. Представлены основные группы методов, активно используемые в настоящее время для создания материалов и покрытий с заданными топологией, структурой и варьируемой гидрофобностью. Обсуждены проблемы старения и деградации супергидрофобных покрытий. Приведены примеры успешного использования супергидрофобных материалов в различных областях промышленности.

Библиография — 111 ссылок.

Оглавление

I. Введение	619
II. Факторы, определяющие смачивание поверхностей материалов	620
III. Высокогидрофобное состояние поверхностей материалов и гистерезис смачивания	624
IV. Методы создания текстурированных супергидрофобных поверхностей	628
V. Нанесение гидрофобных агентов на гладкие и текстурированные поверхности	631
VI. Старение и деградация супергидрофобных покрытий	632
VII. Применение высоко- и супергидрофобных материалов и покрытий	634
VIII. Заключение	636

I. Введение

Традиционно под гидрофобными понимают материалы и покрытия, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает 90° . Особенностью таких материалов является неустойчивость тонких смачивающих водных слоев на их поверхностях. Гидрофобность — свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной в несколько нанометров. Поэтому для создания гидрофобных материалов и покрытий в первую очередь требуется анализ процессов, происходящих в наноразмерных системах, а это — типичная задача нанотехнологии.

Л.Б.Бойнович. Член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник ИФХЭ РАН. Телефон: (495) 955–4625, e-mail: boinovich@mail.ru

А.М.Емельяненко. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией поверхностных сил того же института. Телефон: (495) 955–4625, e-mail: ame@phycs.ac.ru
Область научных интересов авторов: поверхностные явления, физика и химия наносостояния, фазовые переходы, устойчивость коллоидных систем.

Дата поступления 21 декабря 2007 г.

Практический интерес представляют высокогидрофобные материалы с краевыми углами натекания воды $> 120^\circ$. Особое место среди таких материалов занимают супергидрофобные материалы и покрытия, характеризующиеся высокими краевыми углами ($> 150^\circ$) и малым углом наклона поверхности к горизонту, при котором капля воды скатывается (соскальзывает) с поверхности.

Гидрофобные и супергидрофобные материалы обладают рядом уникальных функциональных свойств — водонепроницаемостью, стойкостью к коррозии, устойчивостью к биообрастанию, к неорганическим, а в ряде случаев и к органическим загрязнениям. Вблизи гидрофобной поверхности таких материалов облегчено скольжение жидкого потока. Благодаря многообразию функциональных свойств создание гидрофобных материалов и покрытий выделилось в отдельное направление современного материаловедения, бурно развивающееся как у нас в стране, так и за рубежом. В то же время возрастает число публикаций, посвященных особенностям смачивания супергидрофобных поверхностей, описанию новых методов получения поверхностных текстур, созданию новых гидрофобных агентов, формированию условий и составов для получения поверхностей с переключаемым смачиванием.

В данном обзоре кратко рассмотрены теоретические основы создания гидрофобных и супергидрофобных материалов и покрытий, обсуждено влияние химического строе-

ния и особенностей рельефа на достигаемые значения краевых углов и углов скатывания каплей жидкости с поверхностей таких материалов. Представлены наиболее интересные результаты по методам создания материалов и нанопокровов с заданными топологией, структурой и варьируемой гидрофобностью. Отдельная глава посвящена краткому анализу данных по старению и деградации супергидрофобных покрытий. Обсуждены области, в которых наиболее успешно применяют такие материалы.

II. Факторы, определяющие смачивание поверхностей материалов

Более двухсот лет назад Т.Юнг¹ впервые рассмотрел и описал силы, действующие на жидкую каплю. В этой работе рассматривалась идеальная, т.е. химически инертная по отношению к тестовой жидкости, гладкая и однородная поверхность (рис. 1,а,б). Было показано, что равновесный макроскопический краевой угол θ_0 между мениском объемной жидкости и подложкой определяется соотношением

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}},$$
 (1)

где σ_{sv} и σ_{sl} — поверхностные энергии на границах твердое тело/пар и твердое тело/жидкость, σ_{lv} — поверхностное натяжение жидкости. В общем случае σ_{sv} отличается от поверхностной энергии на границе твердое тело/вакуум из-за присутствия на поверхности твердого тела тонкой смачивающей/адсорбционной пленки жидкости, находящейся в равновесии с каплей и паром. Анализ соотношения Юнга (1) показал, что гидрофобность можно наблюдать лишь на твердых поверхностях с низкими значениями σ_{sv} .

С понижением σ_{sv} возрастает краевой угол. В качестве иллюстрации такой корреляции в табл. 1 представлены значения поверхностной энергии и краевых углов на гладких поверхностях некоторых материалов. Необходимо отметить следующее: свободная энергия поверхности определяется поверхностными силами, быстро уменьшающимися с углублением в объем фазы,⁶ поэтому для придания поверхности гидрофобных свойств достаточно нанести нанометровый слой соответствующего материала на высокоэнергетическую поверхность. Так, на рис. 2 представлены зависимости

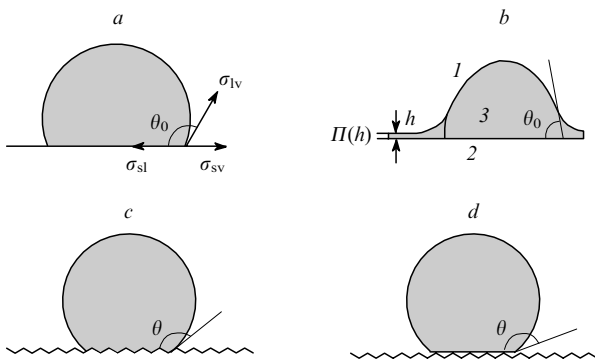


Рис. 1. Капля на подложке. а — гладкая гидрофобная подложка, б — гладкая гидрофильная подложка, с — гомогенный режим смачивания на шероховатой подложке, d — гетерогенный режим смачивания на шероховатой подложке. 1–3 — см. текст, θ — эффективный краевой угол.

Таблица 1. Значения поверхностной энергии твердых тел и краевых углов натекания воды на гладких поверхностях некоторых материалов.

Материал	Поверхностная энергия, мДж · м ⁻²	Краевой угол, град	Ссылки
Поли(метилпропенокси-фторалкилсилоксан) с числом CF ₂ -групп (n)			
n = 3	14.2	105	2
n = 5	16.4	102.4	2
n = 7	12.6	106.7	2
n = 9	12.2	109.3	2
Политетрафторэтилен	21	110	2, 3
Октадекантиол	20	117	4
Перфторэтикозан	6.7	122	5

краевых углов воды и поверхностной энергии золотой подложки, покрытой самоорганизованным монослоем, состоящим из смеси молекул алкантиолов с метильными и карбоксильными концевыми группами, от концентрации гидрофильной компоненты. Монослоя алкантиола с метильными концевыми группами достаточно для придания поверхности гидрофобных свойств. Ниже (в разделе V) мы покажем, что не только химический состав покрытия, но и способ нанесения, определяющий степень упорядочения и ориентацию поверхностных молекул, существенно влияют на смачиваемость материала.

Другой подход к описанию смачивания гладкой однородной поверхности предложен Дерягиным и Фрумкиным. Развита ими теория смачивания⁶ позволяет связать макроскопический краевой угол θ_0 (см. рис. 1,б) с изотермой расклинивающего давления $\Pi(h)$, характеризующей зависимость сил взаимодействия фаз 1 и 2, ограничивающих смачивающую/адсорбционную пленку жидкости 3, от ее толщины h

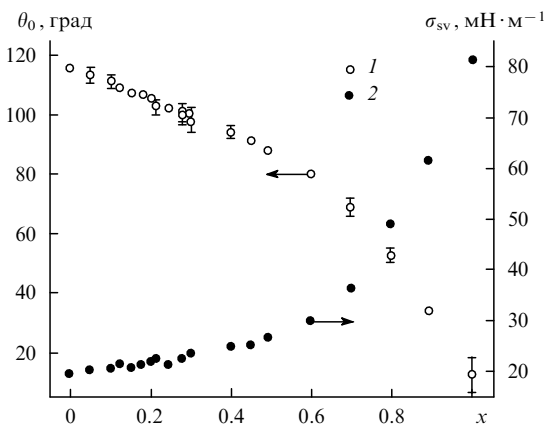


Рис. 2. Зависимости краевых углов воды (1) и поверхностной энергии (2) золотой подложки, покрытой самоорганизованным монослоем, состоящим из молекул алкантиолов с метильными и карбоксильными концевыми группами, от концентрации гидрофильной компоненты (x).⁴

$$\begin{aligned} \cos \theta_0 &= 1 + \frac{1}{\sigma_{lv}} \Pi(h_e) \cdot h_e + \frac{1}{\sigma_{lv}} \int_{h_e}^{\infty} \Pi(h) dh \approx \\ &\approx 1 + \frac{1}{\sigma_{lv}} \int_{h_e}^{\infty} \Pi(h) dh, \end{aligned} \quad (2)$$

где h_e — равновесная толщина смачивающей пленки при расклинивающем давлении, равном капиллярному давлению в капле. Радиусы кривизны менисков и капель, используемых для экспериментального измерения краевых углов, как правило, находятся в пределах от 1 до 20 мм, что соответствует капиллярным и расклинивающим давлениям, не превышающим 1 мПа. В этом случае h_e практически не отличается от толщины h_0 , соответствующей на изотерме точке с нулевым расклинивающим давлением (рис. 3).

Анализ особенностей трехфазного равновесия, выполненный в многочисленных работах (см., например,^{6–8}), показал, что смачивание зависит от вида изотермы расклинивающего давления (см. рис. 3), который, в свою очередь, определяется природой поверхностных сил, действующих в рассматриваемой системе.⁹ Так, в случае изотермы типа 1 значение интеграла в уравнении (2) будет положительным. Такая изотерма характеризует трехфазные системы, в которых имеет место полное смачивание с нулевым краевым углом. В этих системах капля жидкости, помещенная на подложку, в атмосфере насыщенного пара будет растекаться с образованием макроскопически толстой пленки с нулевым краевым углом. Неполному смачиванию отвечают изотермы типа 2 и 3.

Принципиальное различие между системами с двумя последними типами изотерм связано с особенностями смачивания, характеризующего трехфазное равновесие. В системах с изотермой типа 2 «сидящая» капля жидкости будет находиться в равновесии с «сухой» подложкой, свободной от молекул жидкости, в то время как для систем с S-образной изотермой расклинивающего давления (типа 3) характерно равновесие между каплей и подложкой, покрытой смачивающей/адсорбционной пленкой конечной толщины. Кроме того, значение интеграла в соотношении (2) для систем с изотермой 2 всегда оказывается отрицательным, чем обусловлена отличия от нуля величина краевого угла. Значение краевого угла, устанавливающееся в системе, зависит от соотношения между площадью под изотермой расклинивающего давления и поверхностным натяжением жидкости.

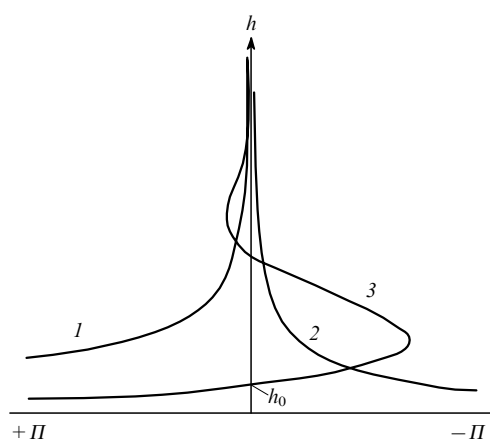


Рис. 3. Виды изотерм расклинивающего давления. Пояснения см. в тексте.

Для систем с изотермой типа 3 возможно установление полного смачивания, если интеграл в соотношении (2) положительный, и неполного, если этот интеграл отрицательный. Формально большие краевые углы для капель воды на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях могут быть достигнуты в системах, характеризующихся как изотермой типа 2, так и изотермой типа 3. Необходимым условием здесь является наличие в системе значительных сил притяжения той или иной природы, например структурных.

Соотношения (1) и (2) были выведены для равновесных углов смачивания, однако их можно применять и для определения квазиравновесных углов оттекания и натекания. При этом необходимо лишь учесть различие толщин смачивающих пленок в соотношении (2) (а значит, и σ_{sv} в соотношении (1)), находящихся в квазиравновесии с отступающим или наступающим фронтами жидкости. Анализ многочисленных экспериментальных данных по определению углов смачивания, полученных на гладких поверхностях, показал, что за счет варьирования химического состава поверхностного слоя можно лишь ограниченно увеличивать гидрофобность. Типичные значения краевых углов натекания на поверхностях гладких объемных материалов составляют 100–110° (см.^{3, 10, 11}). Если на гладкие поверхности нанести самоорганизующиеся монослои, то в случае, например, додекантиолов можно достичь 115–116° (см.^{4, 12}), а для монослоев с концевыми CF₃-группами — 118–120° (см.^{5, 13}).

Однако на практике редко имеют дело с гладкими однородными поверхностями, поэтому применимость соотношений (1) и (2) для расчета краевых углов на реальных поверхностях ограничена. Влияние химической гетерогенности поверхности на измеряемый краевой угол может быть учтено на основе предложенного Касси¹⁴ и позднее обоснованного методами статистической физики¹⁵ соотношения

$$\cos \theta = \sum_i f_i \cos \theta_{i0}, \quad (3)$$

где f_i — доля площади гладких участков i -го типа на поверхности изучаемого материала, характеризующихся краевым углом θ_{i0} .

Уравнение (3) можно применять при размерах неоднородностей, существенно меньших диаметра контакта капли жидкости с подложкой. Как следует из уравнения (3), угол смачивания гладкой гетерогенной поверхности в зависимости от соотношения площадей участков различного химического состава изменяется в интервале значений, характерных для каждого из типов поверхностей. На гладкой поверхности с глубокими порами могут иметь место два типа равновесия капли жидкости на гетерогенной подложке: первый тип реализуется, если поры не заполнены жидкостью (поры, в которых жидкость граничит с воздушно-паровой фазой), второй тип реализуется при заполнении пор жидкостью капли. Учитывая, что в первом случае угол смачивания на поверхности пор (граница жидкость/воздушно-паровая фаза) равен 180°, соотношение (3) для гладкой поверхности с незаполненными жидкостью порами сводится к выражению

$$\cos \theta = f_1 (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (4)$$

(f_1 — доля площади поверхности, занятая материалом матрицы), которое впервые получили Касси и Бакстер.¹⁶

Во втором случае, поскольку смачивание поверхности пор, заполненных жидкостью, является полным ($\theta = 0^\circ$), соотношение (3) принимает вид¹⁷

$$\cos \theta = f_1(\cos \theta_0 - 1) + 1. \quad (5)$$

Шероховатость смачиваемой поверхности обуславливает отклонение измеряемого краевого угла от краевого угла на гладкой поверхности. На шероховатых поверхностях реализуется один из двух типов смачивания: гомогенное,¹⁸ при котором жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, полностью заполняя на ней впадины (см. рис. 1,с), и гетерогенное,¹⁶ при котором воздух (или жидкость) захватывается внутрь впадин (см. рис. 1,д). Эффективный краевой угол на шероховатой подложке в режиме гомогенного смачивания рассчитывают на основе соотношения Венцеля¹⁸

$$\cos \theta = \frac{S}{S_0} \cos \theta_0 = r \cos \theta_0, \quad (6)$$

где $r = S/S_0$ — коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности S к кажущейся S_0 . Позднее Дерягиным¹⁹ это соотношение было термодинамически обосновано для случая погружения подложки в жидкость. Было показано, что соотношение (6) справедливо при условии малости высот выступов поверхности и расстояний между ними по сравнению с капиллярной постоянной смачивающей жидкости

$$a = \left(\frac{2\sigma_{lv}}{\Delta\rho g} \right)^{1/2}$$

($\Delta\rho$ — разность плотностей жидкости и пара, g — ускорение свободного падения), а также радиусом кривизны жидкого мениска в зоне трехфазного контакта.

Как следует из соотношения (6), на шероховатой поверхности в гомогенном режиме смачивания краевой угол увеличивается в случае гидрофобных поверхностей, когда $\theta_0 > 90^\circ$, и уменьшается на гидрофильных поверхностях при $\theta_0 < 90^\circ$ (рис. 4).

При втором режиме смачивания, когда поверхность гетерогенная, составленная из участков с краевым углом θ_0 и впадинами, частично или полностью заполненными воздухом, эффективный краевой угол определяется соотношением Касси – Бакстера¹⁶

$$\cos \theta = fr \cos \theta_0 + f - 1. \quad (7)$$

Здесь f — доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учетом частичного заполнения пор, r — коэффициент шероховатости смоченной поверхности. Очевидно, что при $f \rightarrow 1$ режим смачивания поверхности переходит из гетерогенного в гомогенный, а соотношение (7) в (6), в то время как при $f \rightarrow 0$ смачиваемость поверхности уменьшается. Необходимо отметить, что соотношения (6) и (7) можно применять для анализа краевых углов, образуемых каплями жидкости конечного размера с подложкой, только если характерные размеры шероховатости подложки много меньше диаметра контакта капли с подложкой.

Условия реализации того или иного режима смачивания зависят от геометрических особенностей рельефа твердой поверхности и несколько различаются для поверхности, контактирующей с каплей конечного размера, и поверхности, погруженной в объемную жидкость. Поскольку супергидрофобное состояние с гетерогенным режимом смачивания представляется весьма перспективным для ряда практических применений, рассмотрим кратко условия реализации каждого из режимов.

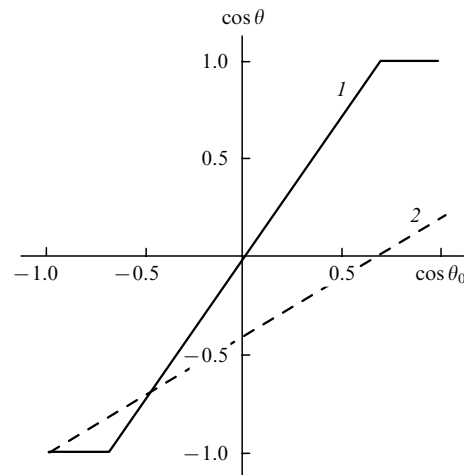


Рис. 4. Зависимости косинуса эффективного краевого угла на шероховатой подложке от косинуса угла Юнга в режиме гомогенного (1) и гетерогенного (2) смачивания.

Расчет выполнен для текстуры, созданной столбиками квадратного сечения с коэффициентом шероховатости 1.4 и долей смоченной площади, равной 0.6.

Теоретический анализ условий реализации каждого из режимов смачивания для сферической капли на шероховатой поверхности выполнен авторами работ^{20–23} в пренебрежении гравитацией и линейным натяжением[†] и с частичным учетом гравитации — в работе²⁴. При различных значениях θ и f путем минимизации свободной энергии Гиббса определяли^{20,21} параметры, соответствующие устойчивому и метастабильному состояниям рассматриваемой системы. Было показано, что режим гомогенного смачивания Венцеля соответствует граничному минимуму свободной энергии, в то время как режим гетерогенного смачивания Касси – Бакстера отвечает локальному минимуму. Для обеспечения режима гетерогенного смачивания на гидрофобной поверхности необходимо, чтобы локальный минимум свободной энергии, при условии его существования, на всей области определения $f \in 0 \div 1$ и $\theta \in 90 \div 180^\circ$ был ниже граничного минимума, т.е. был глобальным минимумом. Кроме того, для реализации режима гетерогенного смачивания с частичным заполнением впадин жидкостью необходимо выполнение дополнительного условия²⁰

$$\frac{d(rf)}{df} = -\frac{1}{\cos \theta_0}, \quad (8)$$

отражающего возможность установления внутри впадины краевого угла, определяемого уравнением Юнга.

Выявление термодинамически устойчивого режима смачивания в рассматриваемой системе упрощается, если учесть, что меньшему из двух возможных (отвечающих гомогенному или гетерогенному режиму смачивания) краевых углов соответствует меньшая свободная энергия Гиббса, а значит,

[†] Линейное натяжение выражает избыточную энергию на единицу длины линии трехфазного контакта. Строгое рассмотрение равновесия требует учета вклада линейного натяжения в полную свободную энергию системы. Анализ и оценка этого вклада особенно важны при рассмотрении равновесия в системах, где линия трехфазного контакта имеет малый радиус кривизны.

и более высокая термодинамическая устойчивость.^{20–23} Для иллюстрации этого рассмотрим изменение косинуса эффективного угла смачивания на подложке с выступами в виде прямоугольных столбиков с увеличением $\cos \theta_0$ (см. рис. 4). Очевидно, что для такого рельефа при $\theta_0 \neq 90^\circ$ условие (8) не выполняется; следовательно, режим гетерогенного смачивания может наблюдаться лишь для капель, не проникающих в пространство между столбиками. Значения углов, устанавливающихся в режиме гомогенного смачивания, рассчитаны по соотношению (6) (сплошная линия), а углов, соответствующих гетерогенному смачиванию, — по соотношению (5) (штриховая линия). В соответствии с анализом, проведенным в работах^{20–22}, точка пересечения сплошной и штриховой линий соответствует такому углу на гладкой поверхности (углу Юнга), при котором углы, характерные как для гомогенного, так и для гетерогенного режимов смачивания шероховатой поверхности, совпадают. Иными словами, свободная энергия для этих двух режимов одинакова, поэтому равновероятно установление каждого из них. Для меньших углов Юнга термодинамически более устойчив режим гомогенного смачивания, а для больших — гетерогенного.

При сложных рельефах свободная энергия Гиббса системы может иметь несколько локальных минимумов в области определения θ и f , разделенных энергетическими барьерами.^{22,25} В таких случаях в системе возможно установление метастабильных состояний, причем переход к более устойчивым состояниям при низких барьерах осуществляется спонтанно. Если же потенциальный барьер достаточно велик, то переход от метастабильного гетерогенного режима к устойчивому режиму гомогенного смачивания достигается под действием вибрации, в результате прижима капли к подложке или за счет кинетической энергии падающей капли.^{23,26–29}

Характерно, что углы θ для метастабильного состояния могут отличаться от соответствующих углов для устойчивого состояния на несколько десятков градусов, при этом создается иллюзия достижения супергидрофобного состояния. Более того, существование гидрофобных (олеофобных) метастабильных состояний, связанных с захватом воздуха в шероховатой структуре, согласно соотношению (7), возможно даже на гидрофильных (олеофильных) структурированных поверхностях,[‡] что наблюдалось экспериментально.^{30–33} Однако такая псевдогидрофобность носит временный характер и вряд ли может быть использована на практике из-за вызываемого внешним возмущением перехода в устойчивый гомогенный режим смачивания с углом $\theta < \theta_0 < 90^\circ$. Обратный переход от метастабильного гомогенного смачивания к устойчивому гетерогенному также наблюдался в системах, в которых первичная капля формировалась путем конденсации сильно пересыщенных паров на охлажденную гидрофобную подложку, структурированную столбиками.^{34–36}

Рассмотрим условия перехода от гетерогенного режима смачивания к гомогенному при погружении шероховатой поверхности в объемную жидкую среду. Задачи такого типа возникают при разработке материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях длительного контакта с водой, например для подводных сооружений, корпусов ко-

раблей и т.д. Термодинамическое рассмотрение условий устойчивости различных режимов смачивания на подводных поверхностях имеет особенности. С одной стороны, нет необходимости учитывать изменение энергии свободной (не контактирующей с подложкой) поверхности капли, вызванное изменением ее формы при перемене режима смачивания. С другой стороны, становится необходимым учет изменения потенциальной энергии системы при замене пузырьков воздуха, захватываемых во впадинах поверхности, на жидкость.

Изменение свободной энергии системы, состоящей из шероховатой подложки, погруженной в жидкость, при переходе единичной впадины из гомогенного режима смачивания в гетерогенный описывается уравнением

$$\Delta G = \sigma_{sv}S_2 + \sigma_{lv}S_1 - \sigma_{sl}S_2 + \Delta \rho g H V = (S_2 \cos \theta_0 + S_1)\sigma_{lv} + \Delta \rho g H V, \quad (9)$$

где S_1 и S_2 — площади поверхности раздела жидкость/газ и несмоченной жидкостью поверхности впадины (рис. 5); H и V — соответственно глубина погружения и объем впадины (предполагается, что размер пузырька много меньше глубины его погружения).

При отрицательном значении ΔG обеспечивается термодинамическая устойчивость гетерогенного режима смачивания. Положительное изменение свободной энергии в рассматриваемом переходе соответствует гомогенному режиму, т.е. заполнению впадин жидкостью. При малости последнего члена в уравнении (9) по отношению к первому получаем простое, но очень важное выражение для выбора рельефа поверхности, необходимого для обеспечения гетерогенного режима смачивания,

$$\frac{S_2}{S_1} > -\frac{1}{\cos \theta_0}. \quad (10)$$

С учетом того что угол Юнга, как правило, не превышает 120° , получаем, что устойчивый гетерогенный режим смачивания может реализоваться лишь в системах, в которых несмоченная площадь поверхности впадины заведомо превышает удвоенную площадь поверхности жидкость/газ. Это дает преимущества рельефам с впадинами, расширяющимися ко дну. Напротив, в случае поверхностей с выступами, высоты которых существенно меньше расстояния между ними, будет реализован гомогенный режим смачивания. Однако следует напомнить, что здесь, как и в случае капли на поверхности, положение границы жидкость/газ внутри впадины должно удовлетворять условию (8).³⁷

Требования к рельефу поверхности для обеспечения гетерогенного режима смачивания при ее глубоком погружении,

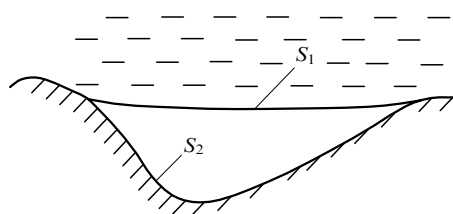


Рис. 5. Схема к расчету изменения свободной энергии при переходе от гомогенного к гетерогенному режиму смачивания в отдельной впадине шероховатой подложки при ее погружении в жидкость.

‡ Как любезно указал авторам один из рецензентов, именно с кажущейся гидрофобностью пористой гидрофильной поверхности связано плохое смачивание песка и пыли первыми каплями дождя.

задаваемые уравнением (9), существенно жестче (за счет последнего слагаемого), чем задаваемые неравенством (10), однако уже в случае микрометровых размеров впадин влияние упомянутого слагаемого становится пренебрежимо малым.

III. Высокогидрофобное состояние поверхностей материалов и гистерезис смачивания

В предыдущей главе было отмечено, что путем изменения химического состава материала либо применения различных гидрофобизирующих агентов на гладких поверхностях можно достичь краевых углов < 120°. Для получения материалов с большими краевыми углами необходимо использовать совместное влияние шероховатости поверхности и химической структуры. Именно подбором поверхностной текстуры можно достичь супергидрофобных состояний. Большинство из применяемых в настоящее время методов позволяют получать высокогидрофобные материалы на основе неупорядоченных поверхностных текстур (см. раздел IV). В этом случае технологические режимы нанесения покрытия или обработки поверхности подбирают в процессе долгой и кропотливой экспериментальной работы. В то же время, например, такие методы, как нанесение покрытий из дисперсий, фотолитографические и темплатные методы, позволяют получать высокоупорядоченную и хорошо контролируемую поверхностную шероховатость. Ниже мы более подробно проанализируем влияние параметров упорядоченных текстур на угол и гистерезис смачивания.

Для анализа наиболее проста текстура на основе столбиков или отверстий, упорядоченно расположенных по поверхности материала. В зависимости от метода создания такой текстуры и от используемого шаблона^{13, 23, 25, 26, 34–40} получают набор форм сечений этих структур. Изменяя высоту, размер и расстояние между элементами текстуры, можно в широких пределах варьировать шероховатость поверхности и краевой угол. Для примера в табл. 2 представлены данные работы³⁸, в которой в качестве элементов текстуры были использованы столбики квадратного сечения со стороной $a = 50$ мкм и расстоянием между столбиками $b = 100$ мкм. Меняя высоту c , можно как существенно изменить краевой угол в режиме Венцеля, так и добиться перехода к режиму Касси–Бакстера для больших значений шероховатости, определяемой из соотношения

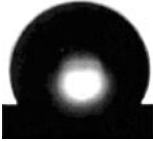
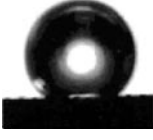
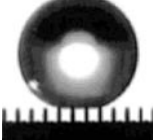
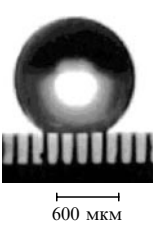
$$r = \frac{(a + b)^2 + 4ac}{(a + b)^2}.$$
 (11)

Результаты измерения углов и расчетов на основе соотношений Венцеля и Касси–Бакстера качественно согласуются; для их количественного совпадения необходимо учесть значительную шероховатость поверхности столбиков.

Важной особенностью текстуры на основе столбиков, упорядоченно расположенных на поверхности материала, является возможность достижения углов натекания, близких к 180°. Если провести дополнительную обработку поверхности столбиков гидрофобизирующим агентом, в результате которой значительно увеличится наноструктурная шероховатость, то можно получить углы оттекания, также близкие к 180° (см.³⁵).

Другой часто используемый для увеличения шероховатости вид упорядоченной текстуры связан с осаждением на поверхность сферических частиц. При этом значение r

Таблица 2. Влияние высоты столбиков на режим смачивания и краевой угол.

Капля	θ , град	r	c , мкм
	114	1.0	0
	138	1.1	10
	155	1.2	36
	151	2.0	148
	163	3.1	282

непосредственно зависит от плотности упаковки частиц, количества гидрофобизирующего агента и наличия связующего вещества между частицами. Так, если нижние половины частиц оказываются внедренными в матрицу связующего или гидрофобизирующего агента на обрабатываемой поверхности, то рельеф образуется полусферами либо обрезанными сферами. Нами получены соотношения для расчета основных параметров, характеризующих смачивание поверхностей при различных плотных упаковках монодисперсных частиц на поверхности. Например, при квадратной упаковке сфер и полусфер шероховатость и доля смоченной площади могут быть рассчитаны по следующим формулам:

гетерогенный режим

$$r = \frac{2(1 + \cos \theta_0)}{\sin^2 \theta_0},$$
 (12a)

$$f = \frac{\pi}{4} \sin^2 \theta_0;$$
 (12b)

гомогенный режим ($f = 1$)
для полусфер

$$r = 1 + \frac{\pi}{4},$$
 (12c)

для сфер

$$r = (1 + \pi).$$
 (12d)

При выводе соотношений для сфер учитывалось, что при $\theta_0 > 90^\circ$ мениск жидкости в гетерогенном режиме располагается выше экватора сфер.

Для плотной гексагональной упаковки полусфер и сфер получаются соотношения:

гетерогенный режим

$$r = \frac{2(1 + \cos \theta_0)}{\sin^2 \theta_0}, \quad (13a)$$

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \sin^2 \theta_0; \quad (13b)$$

гомогенный режим ($f = 1$)

для полусфер

$$r = 1 + \frac{\pi}{2\sqrt{3}}, \quad (13c)$$

для сфер

$$r = 1 + \frac{2\pi}{\sqrt{3}}. \quad (13d)$$

Соответственно, формулы для краевых углов на таких текстурированных поверхностях при квадратной следующие:

гетерогенный режим

$$\cos \theta = \frac{\pi}{4} (1 + \cos \theta_0)^2 - 1; \quad (14a)$$

гомогенный режим

для полусфер

$$\cos \theta = \left(1 + \frac{\pi}{4}\right) \cos \theta_0, \quad (14b)$$

для сфер

$$\cos \theta = (1 + \pi) \cos \theta_0. \quad (14c)$$

При гексагональной упаковке справедливы уравнения:

гетерогенный режим

$$\cos \theta = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} (1 + \cos \theta_0)^2 - 1; \quad (15a)$$

гомогенный режим

для полусфер

$$\cos \theta = \left(1 + \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right) \cos \theta_0, \quad (15b)$$

для сфер

$$\cos \theta = \left(1 + \frac{2\pi}{\sqrt{3}}\right) \cos \theta_0. \quad (15c)$$

Из соотношений (14a–c) и (15a–c) следует, что радиус сфер (полусфер) не влияет на углы смачивания в случае поверхностей, текстурированных путем осаждения монодисперсных сферических частиц в плотные монослои с непосредственным контактом соседних частиц. Этот вывод подтвержден экспериментальными данными, полученными при изучении⁴¹ краевых углов на поверхности, состоящей из сферических частиц полистирола, образующих плотную гексагональную упаковку. Было обнаружено, что при изменении диаметра частиц от 270 до 690 нм эффективный кра-

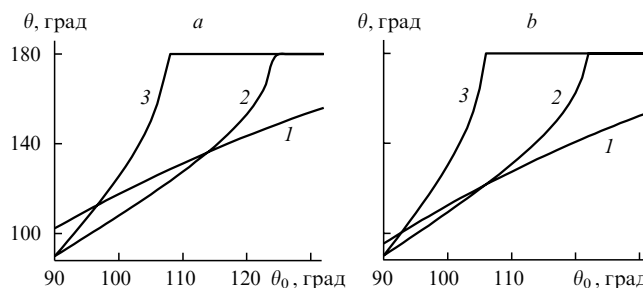


Рис. 6. Зависимости эффективных краевых углов на текстурированной поверхности, состоящей из монодисперсных шаров при плотноупакованной квадратной (*a*) и гексагональной (*b*) упаковках, от угла Юнга (расчет по соотношениям (14a–c) и (15a–c)). 1 — гетерогенный режим смачивания, 2 и 3 — гомогенный режим для сферических и полусферических частиц соответственно. Точки пересечения линий 1 и 2 (для полусферических частиц — линий 1 и 3) соответствуют углам перехода от гомогенного к гетерогенному режиму смачивания.

вой угол не изменялся и составлял $\theta = 131 \pm 2^\circ$. Отметим, что расчетное значение по соотношению (15a) с $\theta_0 = 114^\circ$ для гетерогенного режима составляет 132° .

Значения краевых углов, рассчитанных по соотношениям (14a–c) и (15a–c), приведены на рис. 6 в зависимости от величины угла Юнга. Из представленных данных следует, что на слабогидрофобных поверхностях ($\theta_0 < 96^\circ$ для плотной гексагональной упаковки и $\theta_0 < 96^\circ$ для плотной квадратной) текстурирование приводит к незначительному повышению эффективного краевого угла. Причем гомогенный режим смачивания оказывается термодинамически более устойчивым. Увеличение угла Юнга позволяет перейти к гетерогенному режиму смачивания в случае низкого содержания связующего или гидрофобизирующего агента, т.е. когда рельеф формируется сферами. При этом плотная квадратная упаковка обеспечивает большие эффективные углы смачивания. В то же время, если при нанесении на подложку частицы оказались внедренными в полимерную матрицу связующего и/или гидрофобизирующего агента и рельеф определяется обрезанными сферами, то, как и при малых углах Юнга, смачивание будет определяться соотношением Венцеля.

Таким образом, при сравнении данных, представленных на рис. 6, *a* и *b*, видно, что наибольшая гидрофобность при нанесении плотных текстур с использованием монодисперсных частиц достигается при менее плотной квадратной упаковке и малом погружении частиц в полимерную матрицу. Однако следует помнить, что такая текстура менее устойчива к механическим воздействиям. Наконец, важным результатом является тот факт, что при плотных упаковках монодисперсных частиц, независимо от их размера, невозможно создать супергидрофобные поверхности.

При неплотных упаковках в системе появляется новая степень свободы. Так, при неплотной гексагональной упаковке краевые углы на поверхностях определяются соотношениями:

гетерогенный режим

$$\cos \theta = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{D}\right)^2 (1 + \cos \theta_0)^2 - 1; \quad (16a)$$

гомогенный режим
для полусфер

$$\cos \theta = \left[1 + \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{D} \right)^2 \right] \cos \theta_0, \quad (16b)$$

для сфер

$$\cos \theta = \left[1 + \frac{8\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{D} \right)^2 \right] \cos \theta_0, \quad (16c)$$

где R — радиус шара, D — расстояние между центрами соседних шаров в решетке.

Из соотношений (16a–c) следует, что уменьшение отношения R/D приводит к увеличению эффективного краевого угла, устанавливающегося в системе при гетерогенном режиме смачивания, и к его уменьшению при гомогенном режиме. Однако, как отмечено выше, устойчивым будет режим, отвечающий меньшему из двух углов, получаемых при разных режимах смачивания. Анализ соотношений (16a–c) показал, что с увеличением расстояния между центрами сферических частиц эффективный краевой угол, отвечающий равновесному состоянию, сначала будет увеличиваться (гетерогенный режим), достигнет максимума (при равной вероятности гомогенного и гетерогенного режимов), а затем будет уменьшаться (гомогенный режим). Очевидно, представляет интерес рассчитать отношение $(R/D)_t$, при котором происходит переход из гетерогенного в гомогенный режим смачивания, при фиксированном значении угла Юнга. Из соотношений (16a–c) для гексагональной текстуры, образованной сферическими частицами, получаем

$$\left(\frac{R}{D} \right)_t = \frac{1}{1 - \cos \theta_0} \left[\frac{\sqrt{3}(1 + \cos \theta_0)}{2\pi} \right]^{1/2}. \quad (17)$$

Подставив величину $(R/D)_t$, рассчитанную по этой формуле, в соотношения (16a–c), получим угол, характеризующий максимально достижимую (за счет подбора R/D) гидрофобность поверхности с углом Юнга θ_0 (рис. 7). Расчеты показали, что при введении двух масштабных факторов, связанных с размером частиц и расстоянием между ними, можно достичь супергидрофобного состояния на текстурированной поверхности, образованной монодисперсными частицами. Однако требования, накладываемые при этом на угол Юнга ($\theta_0 > 113^\circ\text{C}$) и на расстояние между частицами

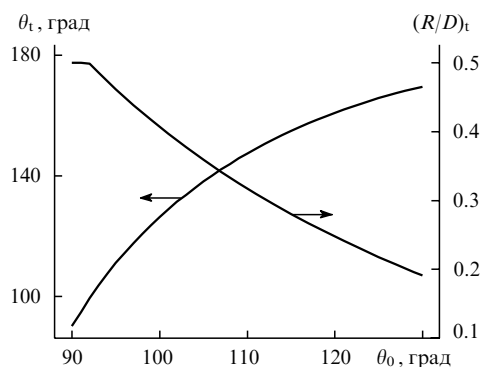


Рис. 7. Зависимости отношения $(R/D)_t$ (расчет по уравнению (17)) и эффективного краевого угла θ_t , соответствующих переходу режима смачивания, от краевого угла Юнга.

($R/D < 0.3$), достаточно жесткие, поэтому для создания на поверхности требуемой текстуры используют специальные технологические приемы.

Иная ситуация при агрегации частиц на поверхности с образованием многомерной (многомодальной) шероховатости.^{12, 42–45} В простейшем случае это бимодальная текстура, полученная с использованием частиц двух видов, существенно различающихся размерами, — на поверхность наносят большие частицы, покрытые монослоем малых. При значительном увеличении коэффициента шероховатости при плотных упаковках в такой текстуре, с одной стороны, становится термодинамически невыгодной реализация гомо-

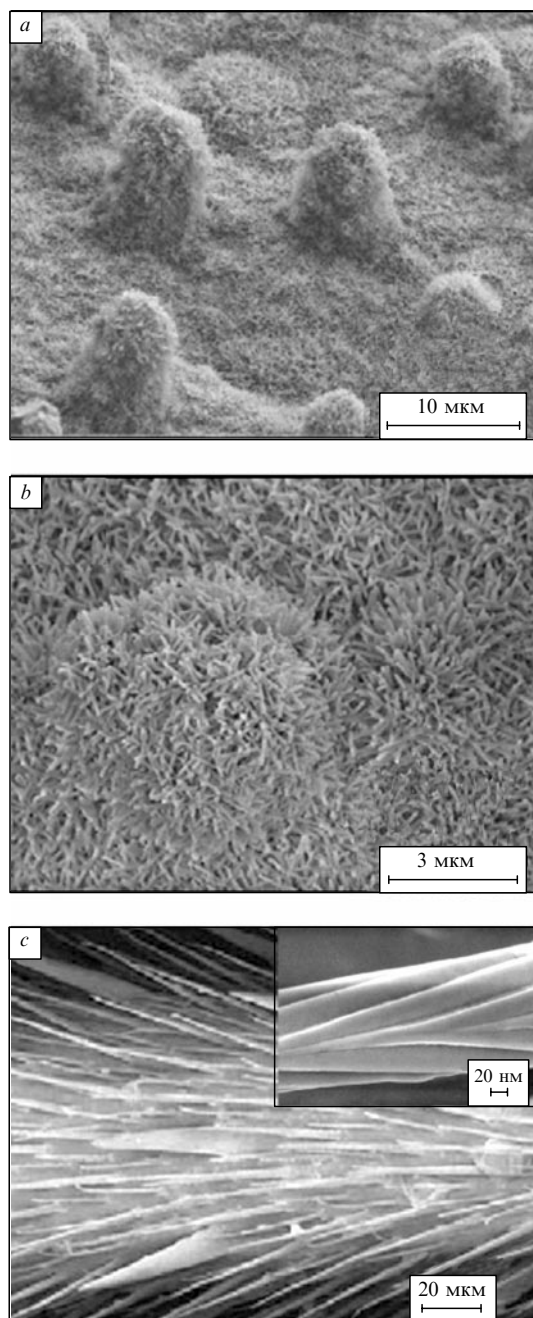


Рис. 8. Текстуры поверхности листа лотоса *Nelumbo nucifera* при различных увеличениях (a, b)⁴⁶ и ножки водомерки *Gerris hemigis* (c).³¹

генного режима смачивания уже на слабогидрофобных частицах, а с другой — уменьшается доля смоченной площади, что, в свою очередь, приводит к увеличению краевого угла в гетерогенном режиме. Необходимо подчеркнуть, что практически для всех супергидрофобных поверхностей, на основе как неупорядоченных текстур, получаемых искусственно, так и текстур природных материалов (рис. 8), характерна многомодальная шероховатость.

До сих пор мы обсуждали влияние особенностей текстуры на краевой угол. Однако, как было подчеркнуто во Введении, наиболее привлекательны для практического применения супергидрофобные материалы, отличительной особенностью которых являются не только большие краевые углы натекания, но и малые углы соскальзывания/скатывания капли с наклонной подложки (α). Именно малость угла α однозначно указывает на преобладание гетерогенного режима смачивания, при котором площадь контакта подложки с водой минимальна. Угол α в первую очередь определяется массой капли и величиной гистерезиса краевого угла, определяемого как разность углов натекания (θ_{adv}) и оттекания (θ_{rec})

$$\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec},$$

поэтому остановимся подробнее на влиянии текстуры поверхности на $\Delta\theta$.

В основополагающей в этой области работе Деттра и Джонсона⁴⁷ систематически исследовано влияние шероховатости на углы оттекания и натекания (рис. 9). По данным авторов, в экспериментах гистерезис угла смачивания для поверхности, покрытой фторуглеродными восками, составлял 15° , а для парафиновых восков — 8° . На начальном этапе с возрастанием шероховатости обеих поверхностей наблюдали увеличение угла натекания и уменьшение угла оттекания. В результате величина гистерезиса возрастала до 100° на фторуглеродных восках и до 85° на парафиновых. На втором этапе по достижении некоторого критического значения шероховатости поведение угла оттекания меняется: рост шероховатости сопровождается быстрым увеличением угла оттекания при одновременном существенно более медленном росте угла натекания. Наконец, для третьего этапа характерно практически постоянное значение угла натекания при небольшом увеличении угла оттекания. В результате гистерезис краевого угла достигает значений, существенно меньших, чем на гладкой поверхности, и соответствующих углам соскальзывания/скатывания в несколько градусов.

Описанный характер изменения гистерезиса краевого угла с ростом шероховатости, многократно наблюдавшийся и в более поздних работах, был связан с проявлением гомогенного режима смачивания в области уменьшения угла оттекания и гетерогенного режима в области быстрого роста θ_{rec} . Интересно, что уменьшение угла оттекания на начальном этапе от значений $>90^\circ$ до $<90^\circ$, на первый взгляд, противоречит соотношению Венцеля (6). Однако с позиций теории Фрумкина – Дерягина это кажущееся противоречие легко объяснить.

Выше было отмечено, что соотношения (1), (2) выведены для описания равновесных углов и их можно корректно применять для расчета квазиравновесных углов оттекания и натекания с учетом реальных толщин смачивающих пленок, равновесных с отступающим и наступающим фронтами жидкости. В случае гомогенного режима за отступающим фронтом остается шероховатая структура, впадины которой частично заполнены жидкостью, что приводит к росту эффек-

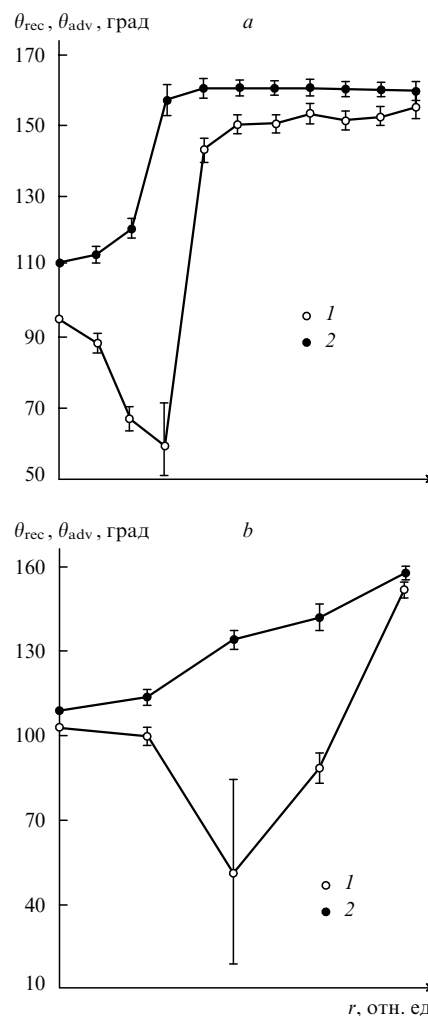


Рис. 9. Влияние шероховатости на величины углов оттекания (1) и натекания (2) на поверхности, покрытой фторуглеродными (а) и парафиновыми (б) восками.

тивной толщины смачивающей пленки, сосуществующей с оттекающей каплей. Поэтому для расчета эффективного угла оттекания по соотношению (6) необходимо подставлять не значение угла оттекания θ_{0rec} на гладкой поверхности, полученное для капли, сосуществующей с пленкой, а значение угла оттекания для капли, находящейся в квазиравновесии с более толстой пленкой. Согласно соотношению (2), это, в свою очередь, вызывает падение θ_{0rec} для трехфазных систем, описываемых изотермами типа 2 и 3 (см. рис. 3). Однако при переходе к гетерогенному режиму смачивания при большей шероховатости из-за отсутствия жидкости во впадинах эффективная толщина пленки жидкости, остающейся за оттекающим фронтом, быстро уменьшается, что приводит к увеличению угла. Наконец, в случае предельно достижимых углов оттекания, соответствующих отсутствию жидкости за отступающим фронтом, различие между углами натекания и оттекания определяется лишь разностью капиллярных давлений в оттекающих и натекающих фронтах капли. При этом величина остаточного гистерезиса зависит от формы изотермы расклинивающего давления в области малых отрицательных значений Π и, как правило, очень мала.

Влияние массы капли (m) на угол соскальзывания может быть оценено следующим образом. По достижении угла

наклона подложки, равного углу соскальзывания, когда равновесие капли еще не нарушено, сумма проекций на наклонную плоскость сил, действующих на каплю вдоль плоскости скольжения, должна быть равна нулю. Следовательно, проекция силы тяжести, зависящая от угла наклона подложки, будет компенсироваться суммой напряжений смачивания по линии контакта капли с подложкой. В первом приближении для этого случая выполняется соотношение^{3, 48}

$$mg \sin \alpha = \pi R \sigma_{lv} (\cos \theta_{\text{rec}} - \cos \theta_{\text{adv}}), \quad (18)$$

(R — радиус контакта капли с подложкой), которое показывает, что угол соскальзывания уменьшается с увеличением массы капли и уменьшением гистерезиса смачивания.

Таким образом, именно малой величиной гистерезиса смачивания, связанного с переходом смачивания в гетерогенный режим, обусловлена неустойчивость капли на наклонных гидрофобных поверхностях. При экспериментальном исследовании влияния массы капли на угол соскальзывания/скачивания обнаружена³⁸ анизотропия угла соскальзывания на анизотропных текстурах. При этом направление легкого соскальзывания совпадало с направлением текстуры, характеризующимся непрерывной линией контакта капли с подложкой (рис. 10).

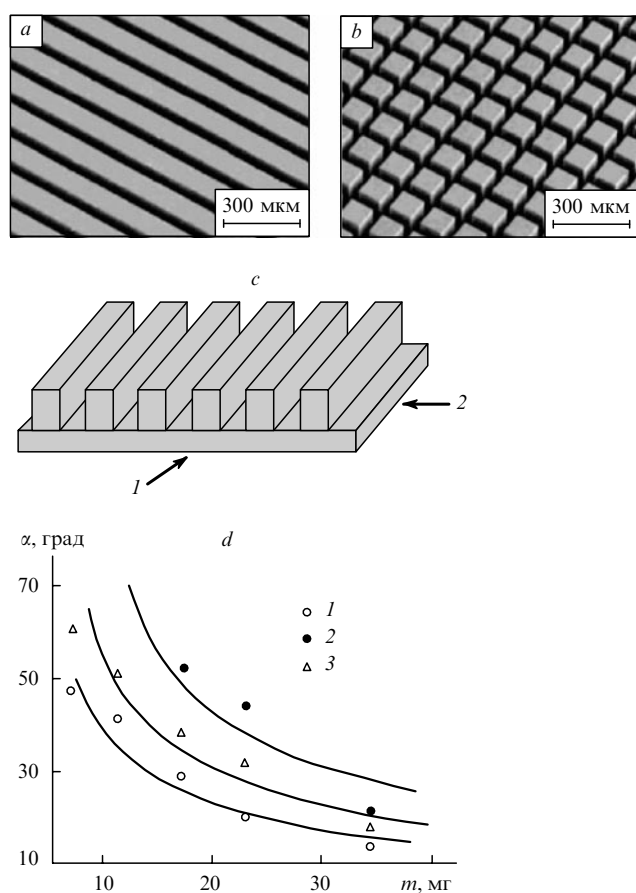


Рис. 10. Изображения структуры в виде канавок (а) и столбиков (б), полученные в сканирующем электронном микроскопе; схема, иллюстрирующая направления измерений угла скачивания вдоль (1) и поперек (2) канавок (с), а также зависимости углов скачивания от массы капли m (d). d: 1 — вдоль канавок, 2 — поперек канавок, 3 — по столбчатой структуре (данные работы³⁸).

IV. Методы создания текстурированных супергидрофобных поверхностей

Систематическая работа по созданию специальных текстур на поверхности материала для придания ей супергидрофобных свойств началась в 1950-х годах.^{47, 49} В упоминавшемся выше исследовании Деттра и Джонсона⁴⁷ текстурирование поверхности достигалось путем набрызгивания на подложку либо диспергированных парафиновых или фторуглеродных восков, либо нагретой дисперсии стеклянных шариков микрометрового размера в растворе воска в гексане. Путем последующего оплавления поверхности придавалась различная шероховатость. В работе⁴⁷ систематически исследовано влияние шероховатости как на краевые углы, так и на гистерезис смачивания.

В последующем было предложено множество различных подходов к созданию поверхностных текстур, необходимых для достижения супергидрофобных свойств. В настоящее время активно используют следующие основные методы:

- нанесение толстых слоев димеров алкилкетенов методом извлечения подложки из расплава с последующей кристаллизацией покрытия и образованием фрактальной структуры;^{50, 51}

- полимеризация покрытия из растворов с образованием губчатой фазы на различных поверхностях;^{52, 53}

- химическое осаждение из паров упорядоченных структур с последующей обработкой гидрофобными материалами;^{3, 54 – 58}

- плазменное травление поверхности полимеров;^{3, 10, 11, 59 – 61}

- нанесение пленок сублимирующихся материалов;^{62, 63}

- электроосаждение и электрохимическое осаждение наночастиц и пленок с последующей обработкой гидрофобными материалами;^{64, 65}

- применение органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам, встроенных в матрицу гидрофобного материала;^{42 – 44, 66 – 71}

- применение темплатных методов для создания шероховатости с последующим удалением темплата и обработкой гидрофобными материалами;^{72 – 76}

- контролируемое агрегирование наночастиц на поверхности, приводящее к многомодальной шероховатости, с последующей обработкой гидрофобными материалами;¹²

- применение фотолитографических методов с последующей обработкой гидрофобными материалами;^{13, 23, 25, 26, 39, 40}

- травление поверхности материалов с последующей обработкой гидрофобными материалами.^{77, 78}

Рассмотрим подробнее характерные особенности различных методов на примерах некоторых из упомянутых работ.

Авторы статьи⁵⁴ для создания текстуры на поверхности кремния, покрытого оксидной пленкой, применяли метод химического осаждения углеродных нанотрубок, стимулированного плазмой. Процесс включает два основных этапа: нанесение на подложку катализатора в виде островков никеля путем расплавления тонкой никелевой пленки и выращивание на островках углеродных нанотрубок в плазменном разряде (в газовой смеси ацетилена и аммиака) постоянного тока при давлении 4 мм рт. ст. При плазменно стимулированном химическом осаждении обеспечивается нормальная к подложке ориентация нанотрубок. Диаметр и число нанотрубок на единицу поверхности задаются размером и распределением островков катализатора, а высота пропорцио-

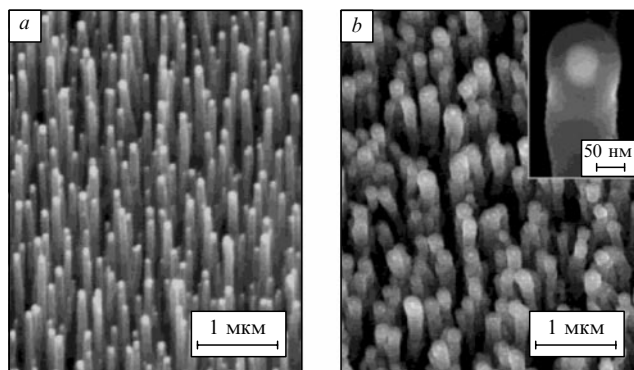


Рис. 11. Изображение поверхности, покрытой углеродными нанотрубками, в сканирующем электронном микроскопе.⁵⁴ *a* — негидрофобизованная поверхность, *b* — поверхность после гидрофобизации путем химического осаждения политетрафторэтилена из паров при термическом разложении гексафторпропиленоксида.

нальна времени осаждения. Полученная таким методом текстура достаточно однородна по распределению нанотрубок по поверхности подложки, а однородность по высоте тем лучше, чем меньше их длина (рис. 11). Однако значения краевых углов, образуемых каплями воды на поверхностях, текстурированных нанотрубками, колеблются в интервале от 84 до 86°. В частности, именно из-за того что краевые углы < 90°, при тепловом равновесии возможна конденсация воды в пространство между нанотрубками. При этом вследствие капиллярных эффектов происходит объединение отдельных трубок в пучки,⁵⁴ что негативно сказывается на эксплуатационных свойствах трубок. Последующая обработка поверхности углеродных трубок также выполняется на основе химического осаждения паров: при термически активированном разложении гексафторпропиленоксида образуются радикалы CF_2 , которые полимеризуются и формируют тонкий слой политетрафторэтилена на поверхности нанотрубок. В результате выполнения описанных выше процедур краевые углы натекания и оттекания на поверхностях, покрытых «лесом» гидрофобизованных нанотрубок, достигают 170 и 160° соответственно.

Интересный пример достижения супергидрофобного состояния подложек различной природы за счет плазменного травления описан Вудвардом с соавт.¹⁰ Пленку полибутадиена наносили на кремниевую (или из бромида калия) подложку из раствора в толуоле и отжигали для удаления следов растворителя. Затем образец помещали в вакуумную камеру ($2 \cdot 10^{-4}$ атм), заполненную тетрафторуглеродом, и включали электрический разряд. В результате такой обработки поверхность полибутадиеновой пленки приобретала шероховатость и одновременно происходило фторирование поверхностного слоя. Степень шероховатости зависела как от мощности разряда (рис. 12), так и от времени выдержки в разряде. Для достижения супергидрофобного состояния было необходимо, чтобы среднеквадратичное значение шероховатости составляло не менее 46,5 нм. Максимальное значение краевых углов воды на такой поверхности достигало 175°, а гистерезис не превышал 1°.

Путем нанесения пленок сублимирующихся материалов с включениями диоксида титана на поверхность стекла^{62,63} удалось решить сразу три практически важные задачи — создать супергидрофобное состояние, сохранить прозрач-

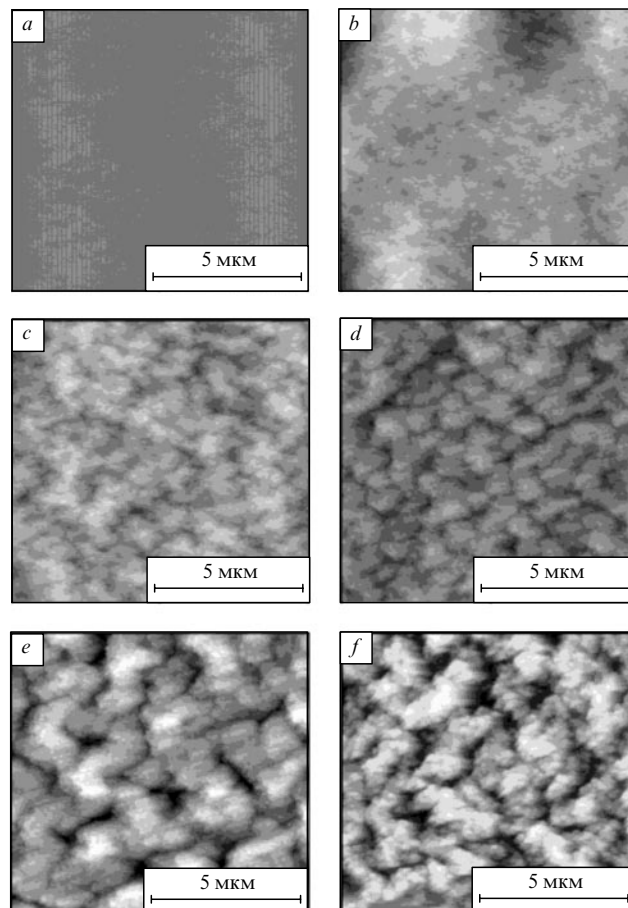


Рис. 12. Изображения в атомно-силовом микроскопе поверхности полибутадиеновой пленки после плазменного травления в течение 5 мин в атмосфере тетрафторида углерода при мощности разряда 0 (*a*), 10 (*b*), 20 (*c*), 30 (*d*), 40 (*e*), 80 Вт (*f*).¹⁰

ность стекла с покрытием и осуществить фотокаталитическую очистку поверхности от загрязнений при эксплуатации в атмосферных условиях. Схема процесса^{62,63} приготовления таких гидрофобных пленок на основе гидроксида алюминия или диоксида кремния представлена на рис. 13.

Ацетилацетонат титана, продуктом термического разложения которого является диоксид титана, смешивают с порошкообразным гидроксидом алюминия или диоксидом кремния, ацетилацетонатом алюминия ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) и этанолом. Образуется суспензия. Ультразвуковая обработка такой суспензии приводит к однородному распределению компонентов и растворению $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Суспензию наносят на стеклянную подложку и высушивают при комнатной температуре. Получается матовое покрытие. При кратковременной тепловой (500°C) обработке подложки с покрытием происходят разложение ацетилацетоната титана, сублимация $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, а также повышается прозрачность пленки. Устанавливающийся уровень пропускания света такой системы для видимой области спектра существенно зависит как от шероховатости, достигаемой за счет сублимации, так и от концентрации диоксида титана. Процедуры нанесения, сушки и прокаливания суспензии повторяют несколько раз для достижения равномерного распределения покрытия по подложке. В целях гидрофобизации полученного покрытия образцы в течение часа выдерживают в растворе гептадека-

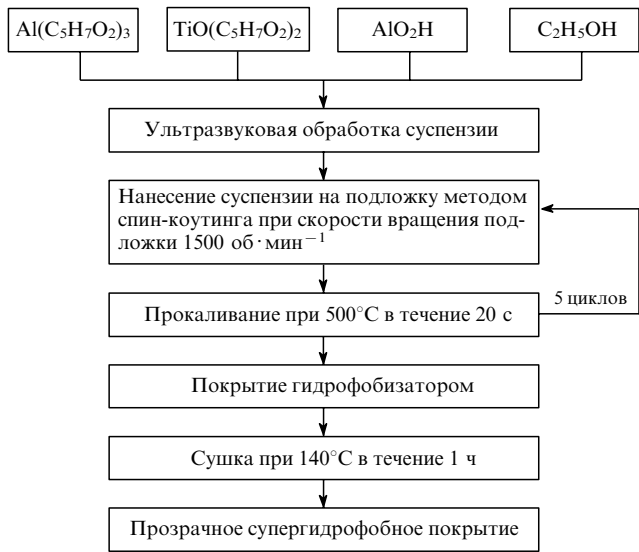


Рис. 13. Блок-схема процесса получения прозрачного супергидрофобного покрытия, содержащего диоксид титана.⁶²

фтордецилтриметоксисилана в метаноле при комнатной температуре, а затем высушивают при 140°C также в течение часа. При исследовании полученных покрытий показано, что потеря гидрофобности при длительной эксплуатации пленок, содержащих 2 мас.% TiO₂, незначительна, они также обладают свойством фотокаталитического самоочищения поверхности и высокой прозрачностью (~90%) во всей видимой области спектра.

В последние годы стали широко применять методы текстурирования поверхности с использованием шаблонов.^{13, 23, 25, 26, 39, 40} Такой подход позволяет получать как поверхности, покрытые столбиками, так и пористые подложки с системой углублений правильной формы. Достоинством этих методов является возможность контролируемо менять не только плотность впадин/столбиков, но и варьировать их размеры. Как правило, процедура получения текстурированных поверхностей этими методами включает несколько этапов.¹³ На первом этапе на поверхность подложки наносят слой фоторезиста. Затем с помощью контактной литографической маски, полученной на принтере с высоким разрешением, либо с использованием электронного пучка на поверхности фоторезиста создают шаблон. Методом химического травления шаблон переносят на обрабатываемую подложку, при этом продолжительность и режим травления определяют высоту столбиков или глубину впадин окончательной текстуры. Чтобы получаемая текстура была гидрофобной, используют гидрофобные материалы с низкой поверхностной энергией. В частности, авторы работы¹³ на поверхность текстурированной кремниевой подложки нанесли (путем адсорбции из паров) слой метилированных или фторированных органосиланов. Краевые углы натекания на таких поверхностях достигали 176°, однако наблюдался значительный гистерезис, существенно зависевший от формы сечения столбиков (табл. 3). Недостатком фотолитографических методов является то, что их использование ограничено малыми площадями. Кроме того, текстуры, содержащие столбики, механически непрочные, что также сужает область их применения. Структуры с углублениями механически

Таблица 3. Краевые углы на текстурированных поверхностях (столбики высотой 40 мкм различной формы), гидрофобизованных диметилдихлорсиланом.¹³

Схема расположения и форма столбиков	Параметры текстуры	Краевой угол, град	
		наступающий	отступающий
	Ромбовидные столбики с чередующейся ориентацией, x = 8 мкм	176	156
	Звездообразные столбики, x = 8 мкм	175	149
	Крестообразные столбики, x = 8 мкм	175	143
	Столбики с квадратным сечением		
	x = 16 мкм	173	134
	x = 23 мкм	175	146
	x = 32 мкм	173	154
	x = 56 мкм	121	67

более прочны, однако на них не достигается состояние супергидрофобности.

Широко используемые в нанотехнологиях темплатные методы только начинают применять для создания супергидрофобных поверхностей материалов. Так, в работе⁷² темплатный метод был применен для создания бимодальной шероховатости на стеклянных подложках. В качестве темплата использовали монослой полистирольного латекса с диаметром сферических частиц 5 мкм, который наносили на подложку из суспензии методом спин-коутинга (Spin-Coating). После капиллярной пропитки монослоя раствором ацетата серебра (AgOAc) и его последующей сушки на нижней поверхности латексных частиц появлялся тонкий слой AgOAc. При последующем медленном нагреве и выдержке в течение 3 ч при 360°C происходило термическое разложение AgOAc с образованием наночастиц серебра и их спекание, при этом темплат удалялся. Полученная структура (рис. 14) обладает бимодальной шероховатостью с характерными размерами наночастиц серебра 150 нм (средний размер) и 5 мкм. Краевой угол воды на такой текстурированной поверхности после нанесения монослоя гексадекантиола достигал 169°.

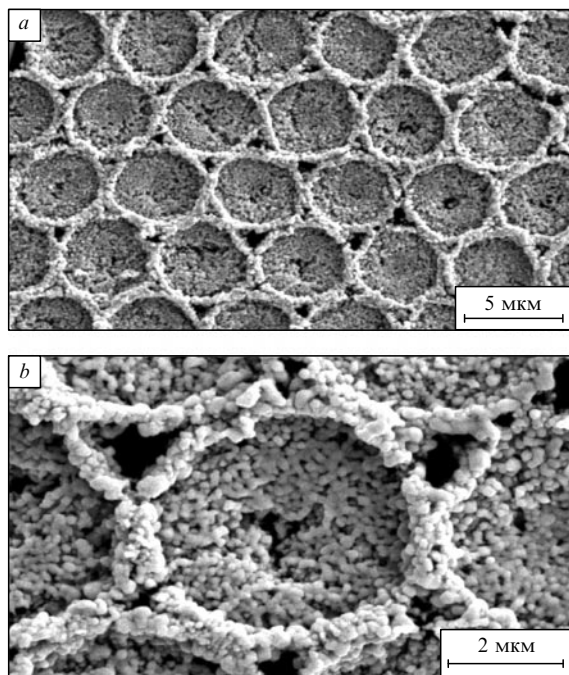


Рис. 14. Изображения в электронном микроскопе пленки из наночастиц серебра с бимодальной шероховатостью при различных увеличениях.⁷²

Рассмотрим более подробно широко распространенный метод получения супергидрофобных покрытий, основанный на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам.^{42–44, 66–71} В качестве наполнителей используют частицы оксида кремния,^{44, 67} стеклянные шарики,⁴⁷ фторидные латексы,^{66, 69} полистирольные латексы и углеродные нанотрубки.⁶⁸ После нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды такие частицы либо самоорганизуются на поверхности в монослой, либо агрегируют с образованием би- или многомодальной шероховатости. Так, авторы работы⁶⁷ применяли частицы оксида кремния двух размеров — 700 и 70 нм. На поверхность больших частиц наносили пленку с эпоксигруппами, а поверхность более мелких частиц покрывали аминогруппами. В результате реакции между эпокси- и аминогруппами происходило ковалентное связывание малых частиц с поверхностью больших. Полученные частицы осаждали из дисперсии в этаноле на подложку из алюминия, покрытую пленкой, содержащей эпоксигруппы, при этом формировалась бимодальная шероховатость. Вследствие взаимодействия непрореагировавших аминогрупп на поверхности малых частиц теперь уже с композитными частицами происходило ковалентное связывание последних с поверхностью эпоксипокрытия подложки. При последующей вулканизации эпоксидной пленки частицы внедряются в эпоксиматрицу, а за счет связывания с поверхностью моноэпоксифункционализированного полидиметилсилоксана обеспечивается гидрофобизация полученной текстуры.

Авторы работы⁴⁴ применяли частицы оксида кремния с первичным диаметром 16 нм. При нанесении таких частиц из дисперсии в гексане в присутствии диметилдихлорсилана на поверхность стеклянной подложки происходила их агрегация. Вид агрегатов существенно зависел от структуры под-

ложки. Так, на гладкой поверхности образовывалась островковая пленка из агрегированных частиц, а после предварительной шлифовки поверхности получалось однородное распределение агрегированных частиц по поверхности подложки с двумя характерными масштабами шероховатости — 0.2–1 мкм и 40–80 нм. Для гидрофобизации полученной текстуры на поверхность наносили полимерную пленку промышленного фобизатора FC735, представляющего собой смесь фторакрилатного полимера и фторалкилэфиров. Необходимо отметить, что только в случае однородного распределения агрегированных частиц по поверхности подложки удавалось достичь супергидрофобного состояния подложки с углом натекания 170° и гистерезисом, не превышающим 2°.

Перспективность методов получения супергидрофобных покрытий, основанных на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением по размерам частиц, обусловлена прежде всего относительной технологической простотой нанесения покрытий на большие площади. Кроме того, возможно применение композитных составов, при этом можно не только придать гидрофобность поверхностной текстуре, но и химически связать ее с поверхностью подложки, вследствие чего повышается устойчивость гидрофобного покрытия в условиях эксплуатации.

В заключении еще раз подчеркнем, что обеспечение многомодальной шероховатости поверхности и механической прочности используемой текстуры — основные требования, предъявляемые к текстурам, наносимым для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов.

V. Нанесение гидрофобных агентов на гладкие и текстурированные поверхности

Многочисленные эксперименты показали, что поверхностная энергия и смачиваемость зависят не только от химического строения поверхности и ее текстуры. В значительной степени проявляется зависимость краевого угла от ориентации молекул на поверхности и степени их упорядочения. Для нанесения гидрофобизирующих монослоев чаще всего используют следующие методы: дип-коутинга (Dip-Coating), спин-коутинга, адсорбции из растворов или паров и испаряющейся капли.

Метод дип-коутинга, или погружения, заключается в предварительном погружении и последующем извлечении образца из раствора, содержащего фобизирующий агент либо дисперсию гидрофобных частиц. При нанесении покрытия из раствора его равномерность по толщине определяется возможностью поддержания постоянной скорости погружения и извлечения подложки, в то время как толщина покрытия зависит от скорости движения отступающего (наступающего) мениска жидкости, концентрации гидрофобизирующего агента и вязкости раствора.^{79–81} Помимо указанных выше факторов при нанесении покрытий из дисперсий важное значение имеет также и диаметр частиц.⁸² Наконец, качество и структура покрытия в значительной степени определяются характером взаимодействия гидрофобизирующих компонентов (гидрофобизованных частиц дисперсии) с подложкой, с растворителем и между собой.

В методе спин-коутинга, или центрифугирования капли раствора (либо дисперсии) на вращающейся подложке, для получения однородного по толщине покрытия большое значение имеют частота вращения и вязкость раствора. Кроме того, немаловажную роль играет летучесть растворителя

(дисперсионной среды), определяющая как равновесность структуры покрытия, так и его однородность по толщине и составу.^{80, 81}

Метод адсорбции из растворов или паров используют в основном для получения монослойных гидрофобных покрытий, например на основе самоорганизованных монослоев. Особенности и проблемы, возникающие при применении этого метода, неоднократно обсуждали в литературе,^{83–89} поэтому мы не будем их рассматривать. Отметим лишь, что качество покрытия, его пространственная однородность и шероховатость подложки с покрытием во многом зависят от используемого растворителя, присутствия воды в растворителе, на поверхности и в окружающей атмосфере, температуры и предварительной обработки поверхности подложки. Значение краевого угла, которого можно достичь на той или иной поверхности за счет адсорбции гидрофобизирующего монослоя, в большой мере зависит от плотности и правильности упаковки монослоя. Обычно самоорганизованные монослои имеют множество структурных дефектов, понижающих гидрофобность. В работе⁸⁷ предложен метод получения механически организованного монослоя на относительно гладкой поверхности, краевой угол смачивания которого достигал 130° . Схему предложенной процедуры иллюстрирует рис. 15. Подложку из полидиметилсилоксана (ПДМС) (1) предварительно растягивают (2) и выдерживают в озоне, при этом она подвергается УФ-облучению для создания на поверхности гидроксильных групп (3). На следующем этапе (4) на поверхность путем адсорбции из паровой фазы наносится самоорганизующийся монослой хлорсилана. После снятия напряжений на подложке (5) образуется плотноупакованный монослой привитых молекул с числом структурных дефектов, значительно меньшим, чем в самоорганизованном монослое на подложке, не подвергавшейся первичному растяжению. Полученное таким образом покрытие имеет самый высокий угол смачивания водой для гладкой поверхности.

Метод испаряющейся капли — наиболее быстрый и простой, его можно использовать для грубой оценки свойств покрытия. Он заключается в нанесении капли раствора (дисперсии) с гидрофобным агентом на поверхность подложки, которая самопроизвольно растекается. Пленки, получаемые таким методом, как правило, неоднородны по толщине и составу даже в случае полного смачивания подложки раствором или дисперсией. При этом, как и в перечисленных выше методах, свойства получаемого покрытия зависят от состояния поверхности, используемого растворителя, температуры и влажности. Тем не менее технологическая простота метода

в ряде случаев оказывается определяющей, поскольку можно быстро подобрать состав, растворитель, температуру и т.д. при разработке новых покрытий.⁴⁵

Покрытия, полученные рассмотренными выше методами, как правило, различаются не только по толщине, но и по степени упорядочения и ориентации молекул. Это, в свою очередь, отражается на значении краевого угла Юнга. Так, при нанесении алкантиолов на поверхность золота методом адсорбции из растворов краевой угол на покрытии может достигать $115–116^\circ$, в то время как при использовании для этой же цели дип-коутинга значение данного угла составляет лишь $100–110^\circ$. Значения краевых углов на монослоях фторированных хлорсиланов, нанесенных разными методами, также варьируются от 100 до 114° . Естественно, возникает вопрос о выборе метода нанесения гидрофобных покрытий для достижения супергидрофобного состояния. Анализ экспериментальных данных по краевым углам, полученным на гидрофобизованных текстурированных подложках, показал, что небольшие вариации угла Юнга не препятствуют получению на текстурах с многомодальной шероховатостью эффективных краевых углов, превышающих 150° . Однако для обеспечения малых углов скатывания капель с таких гидрофобных поверхностей необходимо в каждом случае подбирать метод нанесения, обеспечивающий химическую и структурную однородность покрытия. Другим необходимым требованием к гидрофобизирующим покрытиям является их химическая стойкость и стойкость к истиранию, поскольку именно эти свойства обеспечивают долговечность покрытий при эксплуатации.

VI. Старение и деградация супергидрофобных покрытий

Чрезвычайно важное значение при оценке потенциальных областей применения гидрофобных и супергидрофобных материалов имеет их способность сохранять гидрофобность в условиях эксплуатации. При этом старение и деградация (потеря гидрофобных свойств), очевидно, будут определяться как свойствами самого покрытия и особенностями эксплуатации, так и характером его взаимодействия с окружающей средой. К сожалению, проблема долговечности гидрофобных материалов в литературе обсуждалась не достаточно полно. В этой главе мы кратко рассмотрим некоторые работы, касающиеся этого вопроса.

Одна из причин потери гидрофобности при эксплуатации материалов на открытом воздухе связана с атмосферными загрязнениями. Как правило, в результате осаждения на

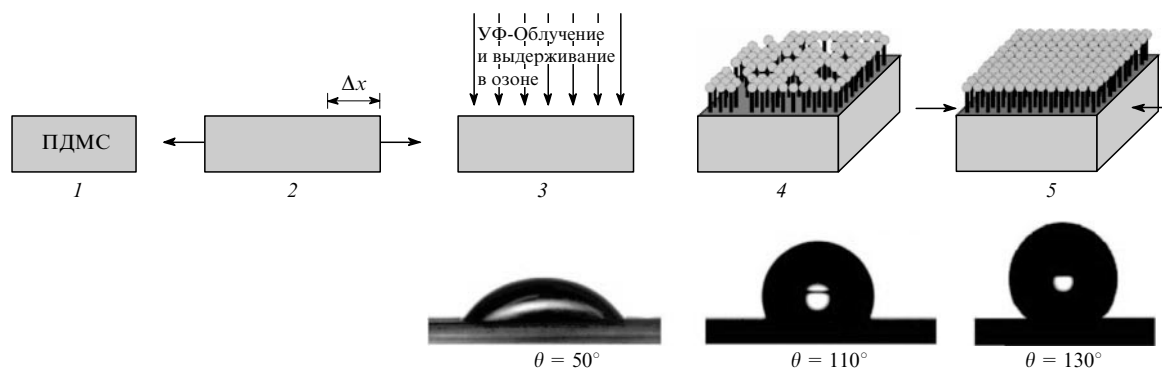


Рис. 15. Схема получения механически организованного монослоя.⁸⁷ 1–5 — см. текст.

поверхности пыли и химических веществ органической природы значительно усиливается ее гидрофильность. Для снижения этого эффекта в гидрофобизирующие покрытия, наносимые на стекла зданий, предложено⁶² добавлять диоксид титана, который проявляет фотокаталитическую активность: под действием УФ-излучения в присутствии TiO_2 органические остатки окисляются до CO_2 . Испытания покрытий с различным содержанием диоксида титана в условиях города Токио на 20-метровой высоте от уровня земли в зимний период показали, что в присутствии малых добавок TiO_2 (порядка 2 мас.%) деградация исходных покрытий, вызываемая загрязнениями, значительно замедляется, а в присутствии больших — ускоряется (рис. 16). При этом для оптимальной концентрации TiO_2 краевой угол воды за 75 сут. уменьшался от 150 до 140°, а для гидрофобного покрытия без добавок TiO_2 — от 148° до 100°.

Проблема старения гидрофобных покрытий рассмотрена также в работе⁸⁹. Гидрофобизацию поверхности проводили путем выдерживания образца в плазме тетрафторуглерода. Были изучены образцы двух типов: ПДМС, очищенный от наполнителей центрифугированием, и ПДМС со значительным количеством кварцевого наполнителя. Выдерживание в плазме приводило к гидрофобизации поверхности за счет фторирования и одновременного увеличения шероховатости. При времени выдержки ≤ 15 мин на поверхности ПДМС появлялся слой, содержащий группы C_mF_n ($m > 1$) или $\text{CF}_x\text{H}_{3-x}$ ($0 < x < 3$), при этом поверхностная энергия значительно понижалась. Старение такой поверхности на воздухе изучали с использованием элементного анализа (табл. 4). Так, было обнаружено, что при длительном хранении образцов содержание углерода и кислорода возрастает, фтора падает, а кремния практически не изменяется. После 5 недель выдержки на воздухе атомная концентрация фтора составляла 93% от начального количества в образцах с наполнителем и 89% в образцах без наполнителя. Менее значимую потерю гидрофобности тефлоноподобной поверхности с кварцевым наполнителем авторы связали с жесткой фиксацией фторсилановых групп на поверхности наполнителя.

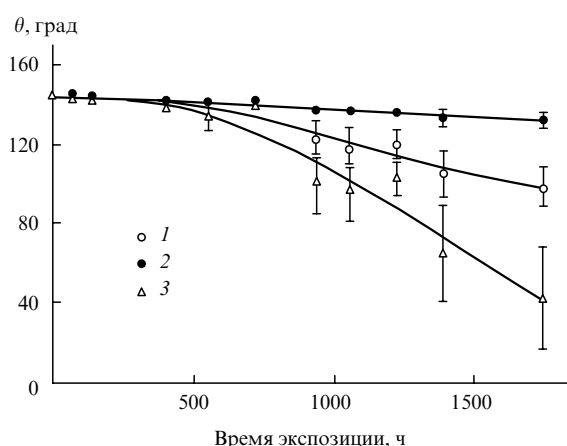


Рис. 16. Изменение краевого угла на поверхности, покрытой композитной гидрофобизирующей пленкой из оксидов алюминия и титана, в зависимости от времени экспозиции пленки в атмосферных условиях.⁶² Содержание TiO_2 , мас. %: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 20.

Таблица 4. Элементный состав (в %) поверхности после травления образца полидиметилсилоксана в течение 15 мин в плазме тетрафторуглерода и последующей выдержки на воздухе.⁸⁹

Время выдержки	ПДМС с кварцевым наполнителем				ПДМС без наполнителя			
	C	Si	O	F	C	Si	O	F
Свежеприготовленный образец	18.7	5.8	10.8	64.7	18.9	4.8	18.8	57.5
5 сут.	19.7	5.9	11.2	63.2	21.2	5.2	19.5	54.2
15 сут.	19.3	6.5	12.0	62.2	22.4	5.3	19.6	52.7
35 сут.	20.9	6.4	12.4	60.3	23.7	5.3	20.1	50.9

Старение супергидрофобных противокоррозионных покрытий различного состава на поверхности углеродистой стали исследовали авторы работы⁶⁶. Для обеспечения противокоррозионных свойств и задания рельефа на поверхность стального образца наносили либо слой Ni-P -композита, либо фосфатную пленку сложного состава. Далее методом дип-коутинга на противокоррозионный слой наносили раствор гидрофобизирующего агента, содержащего фторидный латекс, и проводили термическую обработку в течение 1–2 ч при температуре 150–200°C. Краевые углы на свежеприготовленных покрытиях на основе фосфатной пленки составляли 155–168°; при хранении в лабораторных условиях они незначительно изменялись. Так, угол смачивания за 45 дней на таких пленках уменьшился на $\sim 3^\circ$, угол скатывания существенно увеличился — с 2–3 до 15–20°. При выдерживании тестируемых покрытий в воде обнаружено уменьшение краевого угла на 4° за 24 ч и на 6° за 48 ч. Угол скатывания за 48 ч увеличился на 2° . Что касается устойчивости к коррозии, то и по результатам теста на водную эррозию, и по характеру взаимодействия образцов с 0.5%-ным раствором NaCl разработанные покрытия с супергидрофобным поверхностным слоем существенно превосходили покрытия без гидрофобного слоя.

Путем нанесения на различные материалы текстурированного покрытия на основе наночастиц оксида кремния, обработанного фтороксиаминосиланами, можно создать супергидрофобную поверхность с многомодальной шероховатостью (рис. 17). При тестировании этих покрытий на сохранение супергидрофобных свойств установлено, что при хранении в атмосферных условиях в течение 60 дней краевой угол уменьшился со 158 до 156°, а значение угла скатывания капли сохранялось равным $\sim 5^\circ$. На основании результатов изучения динамики потери гидрофобности при длительном контакте с водой можно заключить, что полученное покрытие обеспечивает углы смачивания $> 150^\circ$ и полностью защищает поверхность от проникновения воды в течение 10–15 ч. Однако и при более длительном нахождении в воде гидрофобность поверхности мало меняется. Так, в течение 48 ч краевой угол на полученном покрытии уменьшился на 18° . При тестировании этих же покрытий в солевых, слабощелочных и слабощелочных растворах выявлены незначительные изменения степени гидрофобности в течение 2–4 ч непрерывного контакта с раствором (рис. 18).

Следует отметить, что при длительном контакте гидрофобного покрытия с водой наблюдается их взаимодействие, интенсивность которого зависит от химической структуры гидрофобизирующего агента. Поэтому необходимым условием увеличения долговечности гидрофобного покрытия

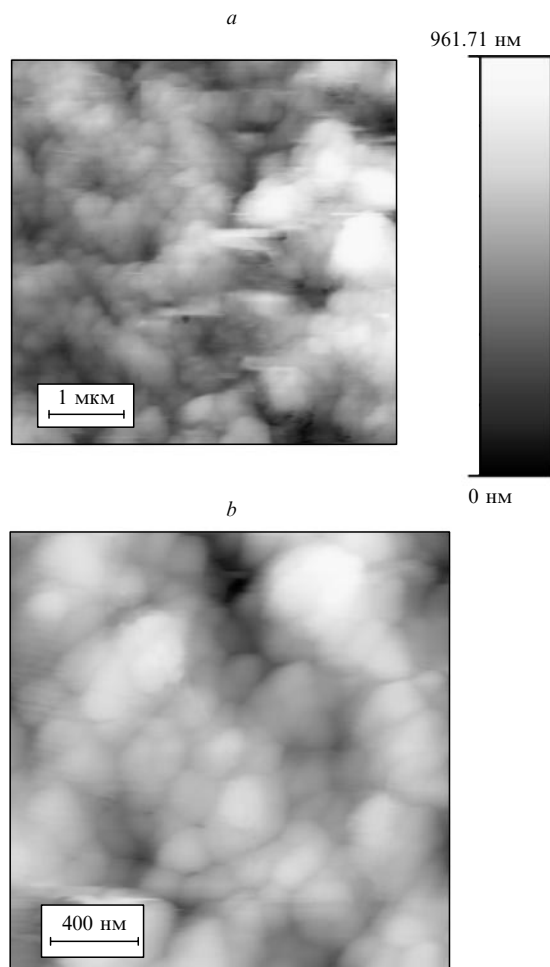


Рис. 17. Изображения в атомно-силовом микроскопе при разных увеличениях поверхности супергидрофобного покрытия, полученного осаждением из дисперсии аэросила на подложку из силиконовой резины с последующей гидрофобизацией фтороксиаминосиланами.⁴⁵

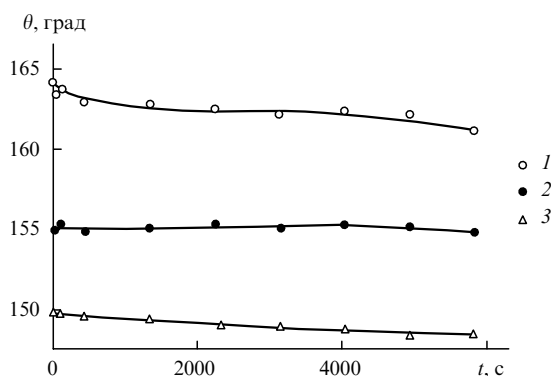


Рис. 18. Динамика изменения краевого угла капель водных растворов на поверхности с текстурированным супергидрофобным покрытием.⁴⁵

1 — щелочной раствор с pH 7.45, 2 — 0.5 М раствор NaCl, 3 — кислый раствор с pH 6.

является минимизация площади его контакта с жидкостью. Последнее обеспечивается при гетерогенных режимах смачивания.

VII. Применение высоко- и супергидрофобных материалов и покрытий

В настоящее время гидрофобные материалы очень широко используют. Приведем лишь несколько примеров применения материалов, гидрофобность и супергидрофобность которых достигается подбором химического состава поверхности и специальной текстуры.

За счет обработки поверхности спутниковых антенн супергидрофобными покрытиями, разработанными японской корпорацией передовой технологии NTT значительно снизилась адгезия снега к металлической поверхности антенн⁸⁹ и, как следствие, уменьшилось число случаев нарушения спутниковой связи.

С применением специальных структурированных покрытий на микроситах создано эффективное устройство для разделения водной и масляной фаз.⁹⁰ Принцип действия таких сит основан на использовании существенно различающихся краевых углов, образуемых водой и маслом на поверхности сита. Так, для воды угол натекания $>156^\circ$, а угол скатывания $\sim 4^\circ$. В то же время по отношению к маслу поверхность оказывалась олеофильной. Водно-масляная эмульсия в таком сите быстро разделялась, так как капли масла, протекая через отверстия сита, оказывались в нижнем резервуаре.

Из текстильных волокон с наноструктурированной поверхностью можно производить водозащитную одежду на хлопковой основе,⁹¹ а также выпускать галстуки и рубашки, обладающие свойством самоочищения (не требуется стирки).⁹²

Очень эффективным оказалось применение супергидрофобных покрытий в электроэнергетике. Например, при использовании проводов линий электропередачи, покрытых супергидрофобными пленками, значительно снизился шум, связанный с коронными разрядами, вызываемыми водными каплями на поверхности проводников.⁹³

Нами разработаны специальные гидрофобные покрытия с многомодальной шероховатостью для поверхности силиконовых изоляторов высоковольтных линий электропередачи, позволяющие значительно снизить интенсивность взаимодействия материала изолятора с атмосферными осадками и, следовательно, уменьшить токи утечки по поверхности таких изоляторов.⁴⁵

Кратко остановимся на применении текстурированных гидрофобных материалов в качестве адаптивных материалов, которые изменяют свои свойства под влиянием внешних воздействий. Химические свойства и смачивание таких материалов могут меняться под действием облучения,^{94–96} электрического поля,^{97–99} термообработки,¹⁰⁰ обработки растворами,^{61, 101} в результате изменения pH.⁶⁴

Обратимое изменение свойств поверхности по отношению к смачиванию под воздействием УФ-облучения от супергидрофобной к супергидрофильной (рис. 19), обнаруженное для оксидов цинка,^{55, 103–105} титана,^{106–108} олова,¹⁰⁹ вольфрама,¹¹⁰ было использовано специалистами фирм «PPG Industries» и «Pilkington» для создания самоочищающихся стекол. При самоочистке реализуются два механизма. Днем под воздействием УФ-излучения происходит, с одной стороны, фотокаталитическое разложение органических загрязнений, а с другой — гидрофилизация поверхности за

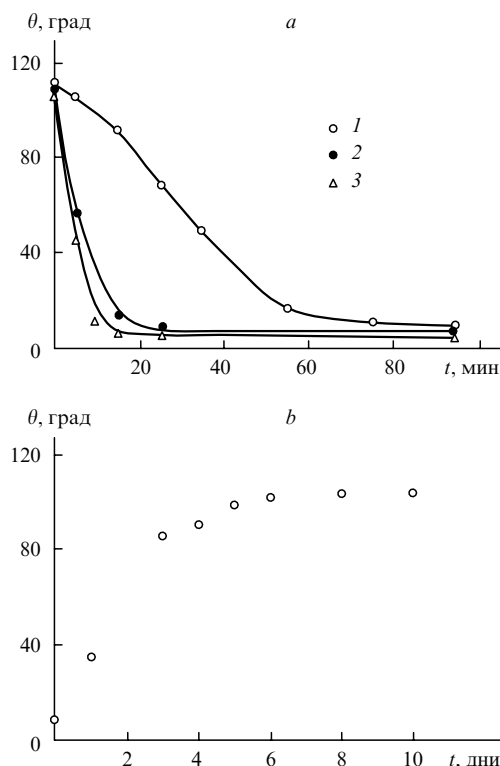


Рис. 19. Изменение краевого угла смачивания на поверхности ZnO под действием УФ-облучения мощностью 0.1 (1), 2.0 (2) и 50 мВт·см⁻² (3) (a) и при выдержке облученных образцов в темноте (b).¹⁰²

счет инициированной излучением дополнительной адсорбции молекул воды. С таких поверхностей грязь смывается либо при выпадении осадков, либо при искусственном орошении. После выдержки поверхности в темноте в течение некоторого времени восстанавливается ее супергидрофобное состояние и начинает действовать второй механизм, связанный с захватом загрязнений, имеющих слабую адгезию к стеклу, каплями воды, скатывающимися по супергидрофобной поверхности. При этом, например в случае гладкой поверхности ZnO, под воздействием излучения крае-

вой угол уменьшается от 109 до 10°, а на текстурированной поверхности — от 163 до 0°.

Интересное применение нашло фотоперключаемое смачивание в микрофлюиде и в органическом синтезе: управляемое облучением макроскопическое движение малых капель жидкости по фоточувствительной поверхности используется для доставки компонентов в зону реакции.⁹⁴ Свойство фоточувствительности поверхности придавал монослой на основе производных азобензола. Облучение поверхности УФ-светом с длиной волны 360 нм вызывает фотоизомеризацию с увеличением доли *цис*-изомеров, которые обеспечивают гидрофилизацию поверхности. Облучение голубым светом с длиной волны 436 нм вызывает переход от *цис*- к *транс*-изомеру, вследствие которого поверхность возвращается в гидрофобное состояние. Если на такую поверхность поместить каплю размером в несколько миллиметров и создать асимметричное по длине волны облучение, то за счет разности поверхностных энергий по периметру капля будет двигаться. Таким движением можно управлять с высокой точностью.

Еще одно применение фотоперключаемого смачивания предложено в работе¹¹¹. Поверхность мембран из нанопористого алюминия модифицировали смесью спиропирана и гидрофобных молекул. Необлученная мембрана содержала спиропиран в неполярной форме, обеспечивающей несмачивание такой мембраны водными растворами. Под воздействием УФ-облучения спиропиран переходит в полярную мероцианиновую форму, при этом молекулы воды и растворенных ионов могут проходить сквозь мембрану. Таким образом, мембрана действует как фоточувствительный затвор, переключающий транспорт воды и ионов, а также меняющий ионную проводимость.

Для борьбы с биообрастанием поверхностей может быть использовано температурно переключаемое смачивание, наблюдающееся в ряде систем, имеющих нижнюю критическую температуру растворения. Наиболее изученным полимером, обладающим этим свойством, является поли-(*N*-изопропилацетамид) (PNIPAAm). Переход смачивания связывают с изменением конформации молекул PNIPAAm, привитых к поверхности (рис. 20). В работе¹⁰⁰ показано, что такой конформационный переход при повышении температуры вызывает изменение угла смачивания поверхности, покрытой PNIPAAm, с 63 до 93°. Путем нанесения текстуры в виде канавок микрометрового размера можно добиться

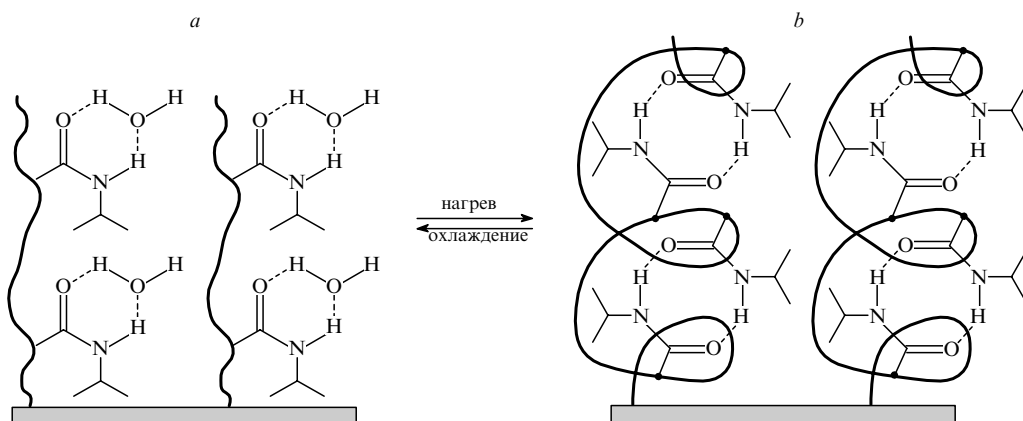


Рис. 20. Обратимый конформационный переход с образованием вытянутых (a) и спиралевидных (b) конформаций цепочек поли-(*N*-изопропилацетамида) при нагреве и охлаждении.

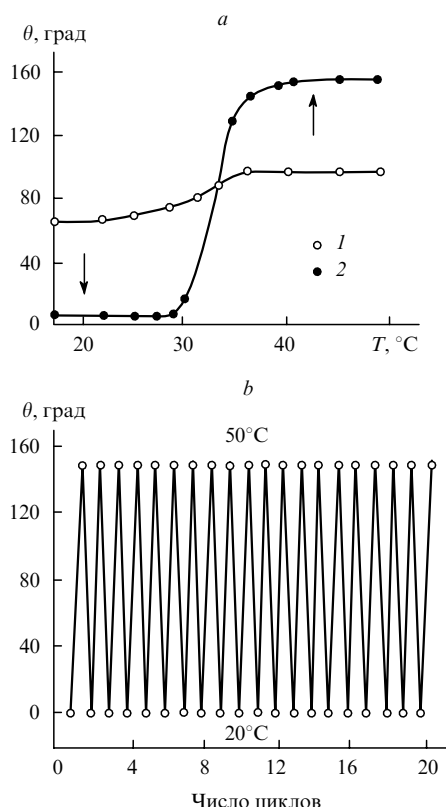


Рис. 21. Температурная зависимость краевого угла воды на поверхности, покрытой PNIPAAm (a) и циклическое переключение смачивания на текстурированной поверхности при нагреве и охлаждении (b).¹⁰⁰

1 — гладкая поверхность; 2 — поверхность, текстурированная канавками микрометрового размера. Стрелками указаны направления изменения угла θ за счет создания текстур.

перехода от супергидрофобности к супергидрофильности с очень малым гистерезисом смачивания. Система выдерживает многократное переключение режимов смачивания без деградации покрытия (рис. 21).

VIII. Заключение

В данном обзоре рассмотрены основные принципы создания высокогидрофобных и супергидрофобных материалов и покрытий. При разработке таких материалов предполагается применение низкоэнергетических покрытий совместно с текстурированием поверхности, характеризующимся многомодальной шероховатостью. Необходимым условием, обеспечивающим супергидрофобные свойства материала, является создание на его поверхности рельефов такого типа, чтобы гетерогенный режим смачивания поверхности оказался термодинамически устойчивым. При его выполнении можно решить одновременно несколько технологических задач. В первую очередь, в таком режиме уменьшается гистерезис смачивания и, следовательно, обеспечивается функция самоочистки гидрофобной поверхности за счет захвата скатывающимися/соскальзывающими с такой поверхности каплями воды загрязнений, имеющих слабую адгезию к материалу. Кроме того, в этом режиме минимизируется площадь контакта между материалом покрытия и

жидкостью, а значит, снижается скорость деградации гидрофобного состояния в результате взаимодействия с водой.

Даже небольшой список процитированных работ по методам приготовления текстурированных гидрофобных поверхностей различной природы и немногочисленные приведенные примеры по применению высокогидрофобных и супергидрофобных материалов, как нам кажется, показывают, насколько велик потенциал этой области материаловедения.

Однако следует отметить и не решенные пока проблемы. Основными факторами, ограничивающими более широкое применение гидрофобных материалов, являются недостаточные износостойкость и химическая стойкость гидрофобных слоев. В ряде случаев поверхностные текстуры и покрытия, обеспечивающие оптимальные гидрофобные свойства поверхности, характеризуются недостаточной механической прочностью. Очень большое значение для долговременного использования гидрофобных материалов имеет разработка методов очистки поверхности от органических загрязнений, попадающих на поверхность при эксплуатации материалов в условиях загрязненной атмосферы. Актуальной остается задача снижения скорости деградации гидрофобного состояния в результате взаимодействия с молекулами воды при подводной и подземной эксплуатации гидрофобных материалов. На решении упомянутых выше проблем, по-видимому, и будут сосредоточены в ближайшие несколько лет основные усилия исследователей и материаловедов, работающих в области создания гидрофобных и супергидрофобных материалов и покрытий.

В обзоре использованы результаты работ, выполненных авторами при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-08-12130) и программы поддержки ведущих научных школ (государственный контракт № 02.516.11.6081).

Литература

1. T.Young. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95**, 65 (1805)
2. A.A.Thorpe, V.Peters, J.R.Smith, T.G.Nevell, J.Tsibouklis. *J. Fluorine Chem.*, **104**, 37 (2000)
3. W.Chen, A.Fadeev, M.Hsieh, D.Oner, J.Youngblood, T.J.McCarthy. *Langmuir*, **15**, 3395 (1999)
4. J.Genzer, K.Efimenko. *Biofouling*, **22**, 339 (2006)
5. T.Nishino, M.Meguri, K.Nakamae, M.Matsushita, Y.Ueda. *Langmuir*, **15**, 4321 (1999)
6. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
7. Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **65**, 293 (2003)
8. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 256 (2008)
9. Л.Б.Бойнович. *Успехи химии*, **76**, 510 (2007)
10. I.Woodward, W.C.E.Schofield, V.Roucoules, J.P.S.Badyal. *Langmuir*, **19**, 3432 (2003)
11. A.Tserepi, E.Gogolides, K.Tsougeni, V.Constantoudis, E.Valamontes. *J. Appl. Phys.*, **98**, 113502 (2005)
12. Y.Zhao, Q.Lu, D.Chen, Y.Wei. *J. Mater. Chem.*, **16**, 4504 (2006)
13. D.Oner, T.J.McCarthy. *Langmuir*, **16**, 7777 (2000)
14. A.B.D.Cassie. *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948)
15. P.S.Swain, R.Lipowsky. *Langmuir*, **14**, 6772 (1998)
16. A.B.D.Cassie, S.Baxter. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944)
17. А.М.Емельяненко, Л.Б.Бойнович. In *The 13th International Conference on Surface Forces. (Book of Abstracts)*. Moscow, 2006. P. 43
18. R.Wenzel. *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936)
19. Б.В.Дерягин. *Докл. АН СССР*, **51**, 357 (1946)
20. А.Мармур. *Langmuir*, **19**, 8343 (2003)

21. A.Marmur. *Langmuir*, **20**, 3517 (2004)
22. N.A.Patankar. *Langmuir*, **19**, 1249 (2003)
23. B.He, N.A.Patankar, J.Lee. *Langmuir*, **19**, 4999 (2003)
24. O.Werner, L.Wagberg, T.Lindstrom. *Langmuir*, **21**, 12235 (2005)
25. L.Barbieri, E.Wagner, P.Hoffman. *Langmuir*, **23**, 1723 (2007)
26. J.Bico, C.Marzolin, D.Quere. *Europhys. Lett.*, **47**, 220 (1999)
27. E.Bormashenko, R.Pogreb, G.Whyman, M.Erich. *Langmuir*, **23**, 6501 (2007)
28. S.Daniel, S.Sircar, J.Gliem, M.K.Chaudhury. *Langmuir*, **20**, 4085 (2004)
29. D.Quere, A.Lafuma, J.Bico. *Nanotechnology*, **14**, 1109 (2003)
30. L.Feng, Y.Song, J.Zhai, B.Liu, J.Xu, L.Jiang, D.Zhu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 800 (2003)
31. T.Sun, L.Feng, X.Gao, L.Jiang. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 644 (2005)
32. M.E.Abdelsalam, P.N.Bartlett, T.Kelf, J.Baumberg. *Langmuir*, **21**, 1753 (2005)
33. A.Tuteja, W.Choi, M.Ma, J.M.Mabry, S.A.Mazzella, G.C.Rutledge, G.H.McKinley, R.E.Cohen. *Science*, **318**, 1618 (2007)
34. A.Lafuma, D.Quere. *Nat. Mater.*, **2**, 457 (2003)
35. K.Wier, T.J.McCarthy. *Langmuir*, **22**, 2433 (2006)
36. C.Dorrer, J.Ruhe. *Langmuir*, **23**, 3820 (2007)
37. A.Marmur. *Langmuir*, **22**, 1400 (2006)
38. Z.Yoshimitsu, A.Nakajima, T.Watanabe, K.Hashimoto. *Langmuir*, **18**, 5818 (2002)
39. E.Martines, K.Seunarine, H.Morgan, N.Gadegaard, C.D.W.Wilkinson, M.Riehle. *Nano Lett.*, **5**, 2097 (2005)
40. E.Martines, K.Seunarine, H.Morgan, N.Gadegaard, C.D.W.Wilkinson, M.Riehle. *Langmuir*, **22**, 11230 (2006)
41. J.Y.Shui, C.W.Kuo, P.Chen, C.Y.Mou. *Chem. Mater.*, **16**, 561 (2004)
42. M.Hikita, K.Tanaka, T.Nakamura, T.Kajiyama, A.Takahara. *Langmuir*, **21**, 7299 (2005)
43. G.Zhang, D.Wang, Z.-Z.Gu, H.Mohwald. *Langmuir*, **21**, 9143 (2005)
44. M.Ferrari, F.Ravera, L.Liggieri. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 203125 (2006)
45. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко, А.М.Музафаров, А.М.Мышковский, А.С.Пашинин, А.Ю.Цивадзе, Д.И.Ярова. *Российские нанотехнологии*, (2008) (в печати)
46. Y.T.Cheng, D.E.Rodak, C.A.Wong, C.A.Hayden. *Nanotechnology*, **17**, 1359 (2006)
47. R.H.Dettre, R.R.Johnson Jr. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion. (Advances in Chemistry Series. Vol. 43)*. American Chemical Society, Washington, DC, 1963. P. 136
48. D.Quere. *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 2495 (2005)
49. F.E.Bartell, J.W.Sheppard. *J. Phys. Chem.*, **57**, 211 (1953)
50. S.Shibuichi, T.Onda, N.Satoh, K.Tsujii. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19512 (1996)
51. T.Onda, S.Shibuichi, N.Satoh, K.Tsujii. *Langmuir*, **12**, 2125 (1996)
52. H.Y.Erbil, A.L.Demirel, Y.Avci, O.Mert. *Science*, **299**, 1377 (2003)
53. N.R.Chieu, C.Lu, J.Guan, L.J.Lee, A.J.Epstein. *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 354 (2007)
54. K.K.S.Liu, J.Bico, K.K.B.Teo, M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, G.H.McKinley, K.K.Gleason. *Nano Lett.*, **3**, 1701 (2003)
55. H.Liu, L.Feng, J.Zhai, L.Jiang, D.Zhu. *Langmuir*, **20**, 5659 (2004)
56. Z.Wang, L.Ci, L.Chen, S.Nayak, P.M.Ajayan, N.Korathkar. *Nano Lett.*, **7**, 697 (2007)
57. S.Li, H.Li.X.Wang, Y.Song, Y.Liu, J.Zhai, L.Jiang, D.Zhu. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9274 (2002)
58. H.Liu, S.Li, J.Zhai, H.Li.Q.Zheng, Y.Song, L.Jiang, D.Zhu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1146 (2004)
59. M.Lejeune, L.M.Lacroix, F.Bretagnol, A.Valsesia, P.Colpo, F.Rossi. *Langmuir*, **22**, 3057 (2006)
60. K.Tsougeni, A.Tserepi, G.Boulousis, V.Constantoudis, E.Gogolides. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **46**, 744 (2007)
61. S.Minko, M.Muller, M.Motornov, M.Nitschke, K.Grundke, M.Stamm. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3896 (2003)
62. A.Nakajima, K.Hashimoto, T.Watanabe, K.Takai, G.Yamauchi, A.Fujishima. *Langmuir*, **16**, 7044 (2000)
63. A.Nakajima, A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe. *Adv. Mater.*, **16**, 1365 (1999)
64. Y.Jiang, Z.Wang, X.Yu, F.Shi, H.Xu, X.Zhang. *Langmuir*, **21**, 1986 (2005)
65. M.Li, J.Zhai, H.Liu, Y.Song, Y.Jiang, D.Zhu. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9954 (2005)
66. L.Zhu, Y.Jin. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 3432 (2007)
67. W.Ming, D.Wu, R.van Benthem, G.de With. *Nano Lett.*, **5**, 2298 (2005)
68. Y.Li, X.J.Huang, S.H.Heo, C.C.Li, Y.K.Choi, W.P.Cai, S.O.Cho. *Langmuir*, **23**, 2169 (2007)
69. A.Tokuumi, K.Hiromatsu, S.Kumai, H.Mihara. *Tosu-to-Toryo*, **571**, 37 (1998)
70. J.Bravo, L.Zhai, Z.Wu, R.E.Cohen, M.F.Rubner. *Langmuir*, **23**, 7293 (2007)
71. P.-S.Tsai, Y.-M.Yang, Y.-L.Lee. *Nanotechnology*, **18**, 1 (2007)
72. Y.Li, C.Li, S.O.Cho, G.Duan, W.Cai. *Langmuir*, **23**, 9802 (2007)
73. L.Zhang, Z.Zhou, B.Cheng, J.M.DeSimone, E.T.Samulski. *Langmuir*, **22**, 8576 (2006)
74. M.Sun, C.Luo, L.Xu, H.Ji, Q.Ouyang, D.Yu, Y.Chen. *Langmuir*, **21**, 8978 (2005)
75. Z.Yuan, H.Chen, J.Tang, H.Gong, Y.Liu, Z.Wang, P.Shi, J.Zhang, X.Chen. *J. Phys. D*, **40**, 3485 (2007)
76. E.Puukilainen, T.Rasilainen, M.Suvanto, T.Pakkanen. *Langmuir*, **23**, 7263 (2007)
77. B.Qian, Z.Shen. *Langmuir*, **21**, 9007 (2005)
78. M.F.Wang, N.Raghunathan, B.Ziaie. *Langmuir*, **23**, 2300 (2007)
79. Б.В.Дерягин, С.М.Леви. *Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку*. Изд-во АН СССР, Москва, 1959
80. P.Yimsiri, M.R.Mackley. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3496 (2006)
81. E.J.Nassar, K.J.Ciuffi, R.R.Goncalves, Y.Messaddeq, S.J.L.Ribeiro. *Quim. Nova*, **26**, 674 (2003)
82. M.Ghosh, F.Fan, K.J.Stebe. *Langmuir*, **23**, 2180 (2007)
83. A.Ulman. *An Introduction to the Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, San Diego, 1991
84. A.Ulman. *Chem. Rev.*, **96**, 1553 (1996)
85. R.D.Peters, P.F.Nealey, J.N.Crain, F.J.Himpel. *Langmuir*, **18**, 1250 (2002)
86. M.Wang, K.M.Liechti, Q.Wang, J.M.White. *Langmuir*, **21**, 1848 (2002)
87. J.Genzer, K.Efimenko. *Science*, **290**, 2130 (2000)
88. Y.H.Yan, M.B.Chan-Park, C.Y.Yue. *Langmuir*, **21**, 8905 (2005)
89. A.Nakajima, T.Watanabe, K.Hashimoto. *Monatsh. Chem.*, **132**, 31 (2001)
90. L.Feng, Z.Zhang, Y.Mai, Y.Ma, B.Liu, L.Jiang, D.Zhu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2012 (2004)
91. T.Wang, X.Hu, S.Dong. *Chem. Commun.*, 1849 (2007)
92. D.Cyranoski. *Nature (London)*, **414**, 240 (2001)
93. K.Miyajima, K.Tanabe. *Technical Report of IEICE*. EMCJ2000-51, 2000. P. 65
94. K.Ichimura, S.K.Oh, M.Nakagawa. *Science*, **288**, 1624 (2000)
95. A.Athanassiou, M.I.Lygeraki, D.Pisignano, K.Lakiotaki, M.Varda, E.Mele, C.Fotakis, R.Cingolani, S.H.Anastasiadis. *Langmuir*, **22**, 2329 (2006)
96. S.Wang, Y.Song, L.Jiang. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **8**, 18 (2007)
97. J.Lahann, S.Mitragotri, T.Tran, H.Kaido, J.Sundaram, I.S.Choi, S.Hoffer, G.A.Somorjai, R.A.Langer. *Science*, **299**, 371 (2003)
98. M.Vallet, M.Vallade, B.Berge. *Eur. Phys. J. B*, **11**, 583 (1999)

99. T.N.Krupenkin, J.A.Taylor, T.M.Schneider, S.Yang. *Langmuir*, **20**, 3824 (2004)
100. T.Sun, G.Wang, L.Feng, B.Liu, Y.Ma, L.Jiang, D.Zhu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 357 (2004)
101. Y.Zhu, M.Shi, J.Xi, X.Wu. *Acta Chim. Sinica*, **65**, 1487 (2007)
102. R.D.Sun, A.Nakajima, A.Fujishima, T.Watanabe, K.Hashimoto. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1984 (2001)
103. X.Feng, J.Zhai, L.Jiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 62 (2004)
104. X.Q.Meng, D.X.Zhao, J.Y.Zhang, D.Z.Shen, Y.M.Lu, L.Dong, Z.Y.Xiao, Y.C.Liu, X.W.Fan. *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 450 (2005)
105. X.T.Zhang, S.Sato, A.Fujishima. *Langmuir*, **20**, 6065 (2004)
106. H.Irie, T.S.Ping, T.Shibata, K.Hashimoto. *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, D23 (2005)
107. X.Feng, J.Zhai, L.Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 5115 (2005)
108. X.Zhang, M.Jin, Z.Liu, D.A.Tryk, S.Nishimoto, T.Murakami, A.Fujishima. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14521 (2007)
109. W.Zhu, X.Feng, L.Feng, L.Jiang. *Chem. Commun.*, 2753 (2006)
110. S.Wang, X.Feng, J.Yao, L.Jiang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1264 (2006)
111. I.Vlassiuk, C.D.Park, S.A.Vail, D.Gust, S.Smirnov. *Nano Lett.*, **6**, 1013 (2006)

HYDROPHOBIC MATERIALS AND COATINGS: PRINCIPLES OF DESIGN, PROPERTIES AND APPLICATIONS

L.B.Boinovich, A.M.Emelyanenko

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)955-4443*

Theoretical grounds of the design of hydrophobic materials and coatings and specific features of the superhydrophobic state of the surface are discussed. The possibilities of the formation of various types of ordered textures that ensure high contact angles on the surfaces of hydrophobic materials and necessary conditions for thermodynamic stability of the heterogeneous wetting regime of such surfaces are analysed. The main groups of methods actively used now to design materials and coatings with specified topology and structure and variable hydrophobicity are presented. The problems of ageing and degradation of superhydrophobic coatings are discussed. Examples of successful use of superhydrophobic materials in various branches of industry are given.

Bibliography — 111 references.

Received 21st December 2007