

# Синтетический лист лотоса, или Как получить сверхгидрофобные покрытия



По материалам  
статьи журнала  
«Кагаку то Коге»,  
т.57, № 1, 2004;  
т.58, № 1, 2005

В последние годы в японских химических статьях, где речь идет о гидрофобных материалах и покрытиях, все чаще стали использовать сочетание иероглифов «хасу-но-ха» (лист лотоса), как самый обыкновенный технический термин. Дело в том, что исследователи пытаются в который раз повторить природу и создать поверхность, обладающую свойствами листа лотоса.

Сделаем маленькое лирическое отступление и напомним, что лотос — один из важнейших и наиболее распространенных символов практически во всех древних религиях мира. Например, во времена фараонов лотос был символом Нижнего Египта и царской власти: цветок лотоса носила Нефертити. Бог растительности, Нефертум, также олицетворял первозданный лотос и поэтому именовался «молодым солнцем, что возникает из раскрывающегося лотоса». В индуизме и буддизме лотос фактически один из основных символов космогонии, он олицетворяет чистоту, мудрость, нирвану и многое другое. Кстати, главная буддистская словесная формула (ом-мане-падме-хум) означает просто восхваление сокровища в виде цветка лотоса. В Китае цветок лотоса обожествлялся еще со времен даосизма, а затем его культ прочно вошел в буддистскую религию и в национальную культуру.

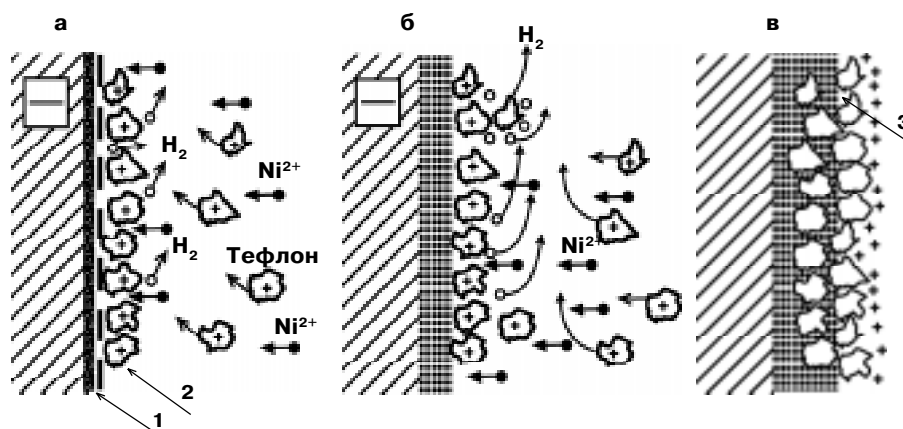
История мифологизации и почитания лотоса очень интересна, и о ней можно писать много, но для нас важ-

нее то, что он действительно обладает необычными физико-химическими свойствами. Благодаря особому строению и очень высокой гидрофобности его листьев и лепестков цветы лотоса остаются удивительно чистыми — именно это поражало наших далеких предков. Цветок, возникший в грязном болоте и оставшийся чистым, незапятнанным, просто не мог не стать символом. Стихотворение средневекового корейского поэта Сон Кана (Чон Чхоля), написанное в форме классического трехстишия сичжо (в переводе А.Ахматовой), прямо описывает эффект сверхгидрофобности лотоса:

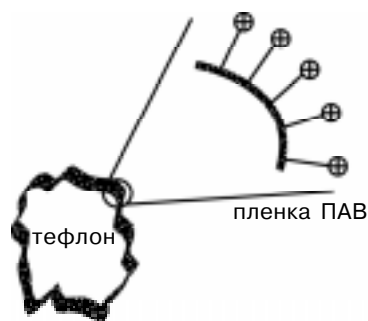
Чем дождь сильнее льет,  
Тем лотос все свежее;  
Но лепестки, заметь,  
Совсем не увлажнились.  
Хочу, чтобы душа  
Была чиста, как лотос.

Вот почему многие химики и материаловеды называют технологии получения сверхгидрофобных покрытий «лотосовыми». Мы расскажем о двух довольно перспективных направлениях в этой области.

Хадзимэ Киекава из фирмы «Киекава мэки» и Масаюки Такасима, профессор исследовательского центра университета Фукуи, считают, что сверхгидрофобное покрытие лучше делать электрохимическим способом. Основная идея метода (рис. 1) — это привычное никелирование, но с нестандартным электролитом, содержащим равномерно премешанные частицы тефлона (политетрафторэтилен,



1  
*Электролитическое совместное осаждение никеля и тефлона:*  
1 — образование монослоя атомов Ni;  
2 — двойной электрический слой;  
3 — поры в композитном покрытии



2

*Диспергированные частицы тефлона со слоем катионогенного поверхностно-активного вещества на поверхности*

PTFE). Такой процесс можно назвать гальванической тефлонизацией поверхности.

Кстати, сам тефлон тоже имеет удивительно химически стойкую и гидрофобную поверхность, и в истории химии он стал своего рода мифом (начиная со случайности его открытия и кончая его уникальной ролью в создании ядерного оружия). Поэтому неудивительно, что тефлон в английском языке также породил кучу ассоциаций, носящих, впрочем, менее возвышенный характер, чем в случае с лотосом. Например, американские журналисты называют тефлоновыми политиками (teflon politician) деятелей, способных счастливо избежать обвинений в любых ситуациях и выскальзывать из самых двусмысленных и подозрительных обстоятельств (среди российских лидеров этого эпитета удостоился М.С.Горбачев).

Тефлон — электрически нейтральное соединение, поэтому, для того чтобы он участвовал в электролизе, его частицы перед добавлением в никельсодержащий электролит предварительно обрабатывают катионным поверхностно-активным веществом. Цель такой обработки — немного уменьшить гидрофобность тефлона, из-за которой он неравномерно распределяется в электролите. После обработки на тефлоне образуется тонкий слой из ионов и молекул растворителя, причем держится он довольно слабо, поскольку связывающие их адсорбционные силы невелики. Но этого хватает, чтобы придать поверхностным концевым группам  $-\text{CF}_3$  гидрофильность и равномерно распределить частицы тефлона в никелирующем электролите. После обработки ПАВ группы  $-\text{CF}_3$  связываются друг с другом с помощью так называемого гидрофобного взаимодействия, а пленка ПАВ обволакивает всю частицу целиком, делая ее

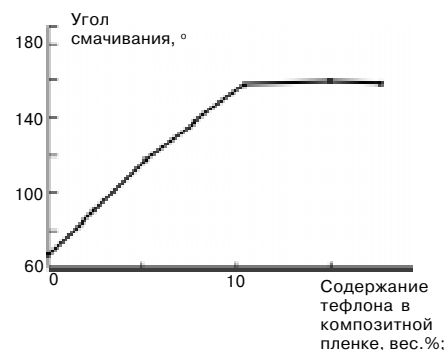
поверхность гидрофильной (рис. 2). В то же время на частицах есть электростатический заряд, который не позволяет им слипаться, в результате чего они и образуют в растворе взвесь или суспензию.

На второй стадии, под воздействием внешнего электрического поля, этот гидрофильный слой «сдирается» с поверхности, а заряженные частицы под действием электрофоретических сил перемещаются к катоду и осаждаются на его поверхность (или внедряются в нее). Этот процесс, как оказалось, сильно зависит от прикладываемого напряжения. Кроме того, сами частицы с налипшим слоем катионного ПАВ имеют случайную форму (средний диаметр около 4 мкм), но из схемы процесса ясно, что если микрочастицы будут более однородными по размеру и более круглыми, то покрытие получится более ровным и прочным.

Интересно, что теоретический механизм совместного электролитического осаждения ионов никеля и частиц тефлона предложили уже давно. И действительно, в технологии нет ничего нового: движение частиц к поверхности-катоде происходит под действием электрофореза и электростатических сил; частицы механически внедряются в поверхностный слой и адсорбируются на катоде под действием молекулярных (ван-дер-ваальсовских) сил.

3

*Зависимость угла смачивания (вода на поверхности композитной пленки Ni-тефлон) от содержания тефлона:*



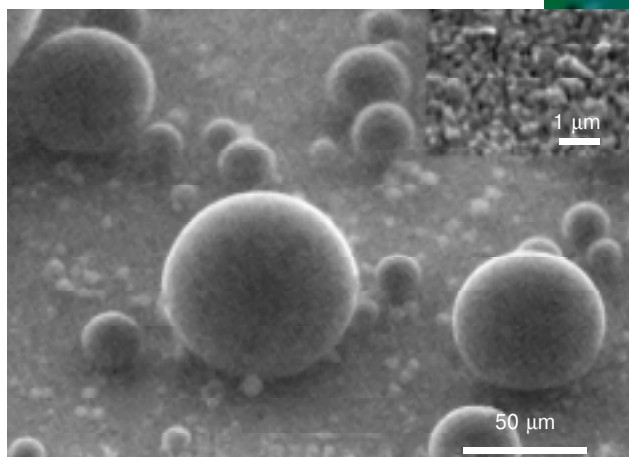
Технологически же это выглядит так. Первый процесс (рис. 1, а) происходит под действием ПАВ, которое обеспечивает заряд на частице и позволяет смешивать их с электролитом. На втором этапе (рис. 1, б) осаждающиеся с ионами никеля частицы тефлона за счет так называемого якорного эффекта (anchor effect) закрепляются на поверхности, причем из-за экранирования на некоторых участках плотность тока возрастает, и на покрытии возникают локальные очаги повышенной плотности и прочности. С другой стороны, именно на таких участках выделяется больше атомов водорода, которые стабилизируют процесс, то есть создают дополнительное экранирование, снижающее скорость осаждения. Наконец, на последнем этапе (рис. 1, в) окончательно формируется сетчатая структура из частиц тефлона, однородно распределенных в слое осажденного никеля. Кроме того, на поверхности остается тонкая пленка молекул ПАВ (на рисунке они показаны значками +), а внутри формирующегося покрытия остаются многочисленные микропоры.

С помощью такого метода можно получать покрытия с очень маленькими частицами тефлона (в диапазоне 1–100 нм), существенно меньшими, чем при обычных методах синтеза, при которых возможны покрытия в несколько мкм. Гидрофобность такой поверхности быстро увеличивается с ростом содержания тефлона — уже при 10–15 вес.% угол смачивания капли воды на таком покрытии достигает 160° (рис. 3).

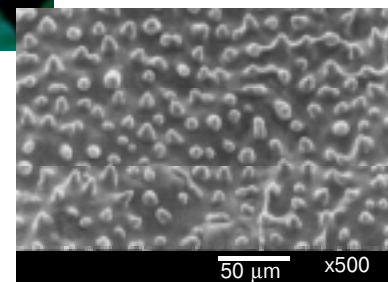
Зачем нужны такие гидрофобные поверхности? Никель-тефлоновые композиционные покрытия очень интересуют специалистов по проектированию и производству электрических батарей и топливных элементов, особенно тех, которые связаны с поглощением водорода различными металлами и сплавами. Дело в том, что они не только защищают основной объем устройства, поскольку обладают развитой поглощающей поверхностью, но и благодаря присут-



5  
*Лист лотоса  
под электронным  
микроскопом*



4  
*Сверхгидрофобная  
поверхность из окиси  
кремния  
(угол смачивания  
от 150 до 160°)*



ствию никеля катализируют окислительно-восстановительные процессы, повышая этим емкость и срок действия установки.

Совершенно иной способ получения «лотосового» покрытия разрабатывают на факультете материаловедения университета Нагоя под руководством профессора Осаму Такаи. Метод опять же известен и весьма распространен — это химическое осаждение из газовой фазы с использованием низкотемпературной плазмы. Ионы и радикалы вступают в химическую реакцию, а потом осаждаются и образуют тончайшую пленку на обрабатываемой поверхности (рис. 4). Как получить саму плазму, практически не важно: можно использовать микроволновый или высокочастотный нагрев, постоянный или переменный ток, разнообразные газовые среды и т. д. Секрет метода в том, что в среду вводят микрочастицы органокремниевых соединений (полиорганосиланы), причем они могут содержать фтор (фторалкилсилан), а могут и не содержать (в последнее время интересные результаты были получены для частиц триметил-метоксилана).

Регулируя условия, в которых происходит процесс, авторы получили прочную, износостойкую и одновременно прозрачную гидрофобную пленку для многих систем. Углы смачивания микрокапель воды на таких пленках — от 150 до 160°. Такой подход позволяет покрыть сверхгидрофобной пленкой многие поверхнос-

ти: стекло, пластик, бумагу, словом, любое покрытие, способное выдерживать условия осаждения.

Интересно, что покрытие прозрачно просто потому, что оно очень тонкое, а гидрофобно потому, что поверхность оказывается покрытой микроскопическими выступами и впадинами. Причем именно правильный подбор размера этих микрошероховатостей придает поверхности, с одной стороны, достаточную гладкость и прозрачность, а с другой — сверхгидрофобность.

Исследователи продолжают изучать механизм этого процесса, а также поведение гидрофобных поверхностей при различных температурах и химических условиях. Особо интересно то, что существует своеобразный гистерезис свойств лотосовой поверхности. С присущей японцам деловитостью авторы метода уже планируют его широкое внедрение в промышленное производство. Список возможных применений лотосовых прозрачных пленок выглядит весьма внушительно, что и понятно, если вспомнить уже существующие варианты использования тефлона в науке и технике. Это упаковочные материалы, автомобилестроение (покрытия стекло и деталей, частей двигателя и многое другое), оптическая промышленность (защитные покрытия самых разнообразных линз и устройств), строительство (отделочные строительные материалы, остекление зданий) и т. д.

С другой стороны, гораздо важнее то, что новые материалы наверняка создадут новые интересные возможности в микро- и нанотехнологиях. Основные проблемы нанотехнологий связаны с тем, что в микромире особую роль начинают играть малозначимые в макромасштабе молекулярные процессы — смачивание, адсорбция и т. п. (это когда-то предсказывал Р. Фейнман). Ценность сверхгидрофобных покрытий в наном мире можно проиллюстрировать следующим примером. Предположим, что нам для бытового общения с фантастическим наносуществом потребуется выпустить партию сверхмалых бутылочек «Столичной». Изготовление микроскопической стеклянной тары, по-видимому, возможно уже сейчас, однако процесс точного разливания содержимого «нанополлитры» на троих наверняка окажется исключительно сложной технической задачей именно потому, что на микроемкостях образуется поверхностная пленка и в наномасштабе погрешность будет велика.

Сверхгидрофобные покрытия могут оказаться принципиально важными при изготовлении наноустройств биологического и медицинского назначения, при конструировании топливных и смазочных форсунок или трубопроводов, в наноразмерных двигателях и устройствах, а также для защиты поверхностей столь модных сейчас ДНК-чипов, биосенсоров и микродатчиков контроля состояния окружающей среды.

