

УДК 544.70.023.2: 544.722.132
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.50647

У даному огляді проводиться систематизація підходів до опису поверхонь із підвищеною гідрофобністю. Зокрема, розглянуті основні характеристики цих матеріалів: кут змочування, його гістерезис, критерії стабільності надгідрофобного стану, зумовлені її структурою. Наведена класифікація існуючих аналітичних моделей, вказані умови створення матеріалів зі стійким ефектом супергідрофобності. Показані перспективні шляхи створення надгідрофобних структур з високою стабільністю

Ключові слова: супергідрофобність, стан Кассі, стан Вентцеля, кут змочування, кут зісковзання, гістерезис змочування

В даному огляді проводиться систематизація підходів до опису поверхонь із підвищеною гідрофобністю. В частині, розглянуті основні характеристики цих матеріалів: кут змочування, його гістерезис, критерії стабільності супергідрофобного стану, зумовлені його структурою. Наведена класифікація існуючих аналітичних моделей, вказані умови створення матеріалів зі стійким ефектом супергідрофобності. Показані перспективні шляхи створення надгідрофобних структур з високою стабільністю

Ключевые слова: супергідрофобность, состояние Касси, состояние Вентцеля, угол смачивания, угол скатывания, гистерезис смачивания

АНАЛИЗ ПОДХОДОВ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ

А. В. Придатко
Аспирант*

E-mail: mesha-non@rambler.ru

А. В. Миронюк

Кандидат технических наук,
старший преподаватель*

E-mail: airshape@ukr.net

В. А. Свидерский

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: xtkm-users@kpi.ua

*Кафедра химической технологии
композиционных материалов

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Введение

Устойчивость современных конструкционных и специальных полимерных материалов к действию различных жидкостей, а особенно к продолжительному контакту с водой и её растворами, является важным показателем, определяющим долговечность изделий из них [1]. Под водостойкостью высокомолекулярных материалов обычно понимают их химическую инертность по отношению к воде, а также отсутствие экстрагируемых водой составляющих. Важной предпосылкой, формирующей это свойство, является физико-химическое сродство поверхности полимера или композиции на его основе к смачивающей жидкости. Оно может быть охарактеризовано путём сравнения удельной поверхностной энергии высокомолекулярного материала и поверхностного натяжения жидкостей при помощи ряда теоретических и экспериментальных подходов, например: Оуэнса-Вендта, Фоукса или Ван Осса [2]. Грубая оценка производится с использованием значений угла смачивания материала жидкостью с различной полярностью [3].

Наиболее устойчивыми к действию жидкой воды являются материалы наименее сродные с ней, такие,

например, как полиолефины, фторированные полиолефины, органосилоксаны, которые характеризуются наивысшими значениями углов смачивания водой, полученными для полимеров [4]. Эти материалы, соответственно, обладают самой низкой уд. Свидерской поверхностной энергией.

Однако, как показал ряд исследований природных объектов (например, листьев лотоса, перьев утки обыкновенной, лапок водомерок), полимерные материалы очень уступают им по водоотталкивающим свойствам. Краевой угол смачивания водой поверхности политетрафторэтилена, для сравнения, составляет около 108° , а листа лотоса – более 150° [5]. Последнее достигается отнюдь не наличием ещё более неполярных материалов в составе природных объектов, а за счёт особенности их поверхностной структуры.

Используемые природой механизмы достижения столь высоких показателей водоотталкивания, вне всяких сомнений, породили возрастающий интерес в научном сообществе. Это становится очевидным при анализе количества публикаций в реестре sciencedirect.com, содержащих в ключевых словах слово «superhydrophobic» с 1996 до 2014 год (рис. 1).

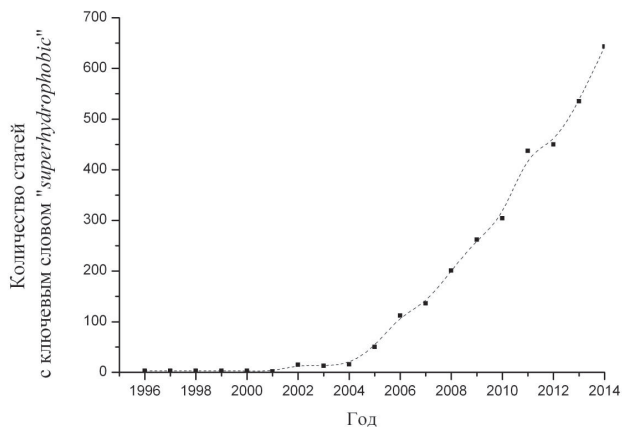


Рис. 1. Количество публикаций по тематике супергидрофобных материалов с 1996-го до 2014 года

Наблюдается экспоненциальный рост количества публикаций во времени. В последующие несколько лет ожидается ещё более значительное увеличение интереса к данной тематике.

В ходе развития области был разработан ряд подходов к описанию и прогнозированию степени гидрофобности материалов с различной структурой поверхности, а также к практическому изготовлению таких поверхностей. Существующая информация по данной теме очень обширна и нуждается в обобщении.

2. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является систематизация теоретических подходов к описанию структур обладающих супергидрофобностью, а также формулирование полученных в ходе реализации этих подходов факторов регулирования степени гидрофобности искусственных поверхностей.

Задачи работы включают рассмотрение характеристик гидрофобности материалов, обзор моделей численного моделирования гидрофобных характеристик и, наконец, рассмотрение условий устойчивости супергидрофобного состояния.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- формулирование основных характеристик гидрофобности материалов;
- определение критериев стабильности супергидрофобного состояния;
- обзор подходов к моделированию гидрофобных характеристик;
- рассмотрение условий устойчивости супергидрофобного состояния.

3. Характеристики смачивания

3.1. Угол смачивания ровных поверхностей

Для характеристики степени физического взаимодействия жидкости с твёрдой поверхностью используют значение краевого угла смачивания. Краевой угол зависит от сил поверхностного натяжения каждой из фаз «жидкость – твёрдое тело – газ», которые действуют на линии контакта и, компенсируя друг друга,

приводят к равновесному состоянию. Исходя из этих теоретических положений, Юнгом [6, 7] была выведена зависимость (1) равновесного краевого угла ($\cos\theta$) от сил поверхностного натяжения:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{тв-ж}}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{тв}}$ – поверхностное натяжение на границе твёрдая поверхность – газ; $\sigma_{\text{тв-ж}}$ – поверхностное натяжение на границе твёрдая поверхность – жидкость; $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение жидкости.

Это широко известное уравнение может быть схематически изображено в виде проекции капли жидкости, которая находится в контакте с твёрдой поверхностью в атмосфере газа (рис. 2).

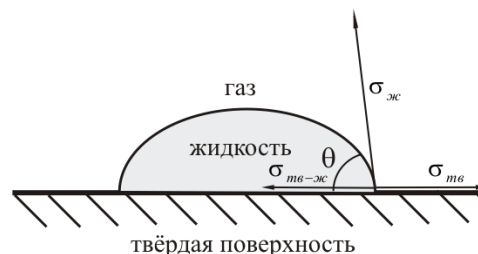


Рис. 2. Графическая иллюстрация уравнения Юнга

Таким образом, форма проекции капли, а вернее угол между касательной к поверхности капли и линией субстрата, является параметром, значение которого определяет степень взаимодействия в системе твёрдая поверхность/жидкость. Например, в зависимости от значений угла смачивания поверхностей водой, их разделяют на гидрофильные ($\theta < 90^\circ$) и гидрофобные ($\theta > 90^\circ$).

Несмотря на свою простоту, уравнение Юнга является достаточно точным. В работе [8] все четыре компонента уравнения (1) были получены независимыми методами. При подстановке их значений в уравнение было установлено, что оно является статистически достоверным.

На данный момент получен теоретически максимально возможный угол смачивания для плоской поверхности, исходя из положений теории Дюпре и Джирифалко-Гуда [9]. Для материала с самой низкой известной поверхностной энергией (6,7 мДж/м² для поверхности перфторэкозана: правильно ориентированных плотно упакованных слоев, поверхность которых состоит только из –CF₃ гексагональной модификации [10]) был получен угол 120°. Такие результаты свидетельствуют в пользу невозможности достижения больших значений краевого угла исключительно за счет использования низкоэнергетических поверхностей. К тем же выводам приводят результаты исследований листка лотоса, который является наиболее популярным примером природной супергидрофобной поверхности, так как сам воск на его поверхности сравнительно гидрофильный (на плоской поверхности воска краевой угол смачивания равен 119° и гистерезис 71° [11]), несмотря на значения краевого угла смачивания самого листка около 150°.

3.2. Угол смачивания шероховатых поверхностей

Шероховатость поверхности значительно изменяет её смачиваемость жидкостями за счёт капилляр-

ной структуры субстрата. При этом возможны два принципиально различных механизма смачивания: без воздуха, заключённого в микронеровностях, и с учетом этого фактора (рис. 3, а, б). Эти два различных механизма описываются уравнениями Вентцеля [12, 13] и Касси-Бакстера [14] соответственно. Реализация того или иного механизма смачивания зависит от ряда факторов: поверхностного натяжения смачивающей жидкости; энергии поверхности материала, образующего подложку; температуры смачивания; скорости попадания жидкости на поверхность субстрата; времени смачивания и т. п.

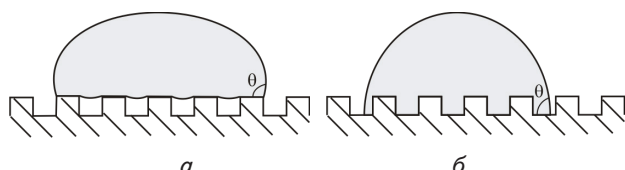


Рис. 3. Модели смачивания текстурированных поверхностей: а – модель Касси-Бакстера; б – модель Вентцеля

Модель Касси-Бакстера описывает случай смачивания с участием уловленного неровностями поверхности воздуха, таким образом, капля жидкости контактирует лишь с малой частью поверхности твёрдого тела и выражается следующим уравнением (2):

$$\cos\theta^* = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2, \tag{2}$$

где θ^* – угол смачивания структурированной поверхности жидкостью, град.; θ_1 – угол смачивания аналогичной плоской поверхности жидкостью, град.; θ_2 – угол смачивания жидкостью газообразной фазы, град; f_1 и f_2 – доли площади взаимодействия твёрдое тело – жидкость и газ – жидкость соответственно, сумма долей равна единице.

Учитывая, что угол смачивания газообразной фазы жидкостью составляет 180 градусов и, выражая долю площади контакта с газом через долю площади контакта жидкости с твёрдой подложкой, получаем окончательное уравнение модели (3):

$$\cos\theta^* = -1 + f_1(1 + \cos\theta_1). \tag{3}$$

Модель Вентцеля представляет собой описание случая смачивания структурированной поверхности жидкостью без учёта прослойки воздуха, уловленного микронеровностями структуры (4). По сути, она является частным случаем модели Касси-Бакстера:

$$\cos\theta^* = \cos\theta \frac{S_{ист}}{S_{пр}}, \tag{4}$$

где θ^* – угол смачивания структурированной поверхности жидкостью, град.; θ – угол смачивания аналогичной плоской поверхности жидкостью, град.; r – фактор шероховатости поверхности: $r = \frac{S_{ист}}{S_{пр}}$ при том, что $S_{ист}$ – истинная площадь поверхности структуры; $S_{пр}$ – площадь проекции структуры.

Объединив уравнения Вентцеля (4) и Касси – Бакстера (2), можно получить математическое описание

переходного режима смачивания (5) между метастабильными состояниями, которое будет учитывать одновременно и фактор шероховатости и долю взаимодействия жидкость – твёрдое тело [15, 16]:

$$\cos\theta^* = f_1 \cdot r \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2. \tag{5}$$

Изменение топографии неровностей поверхности приводит к значительным изменениям значения краевого угла смачивания. Попадание воздуха не позволяет жидкости проникать в поры, и такое состояние является энергетически более выгодным. Однако, под действием сил тяжести, давления Лапласа (капиллярное давление), капля частично может проникать вглубь текстуры поверхности. То есть, в отличие от граничного состояния Касси – Бакстера, переходный режим может привести к более высоким значениям гистерезиса [17–19], если капля будет «цепляться» за поверхность, так как в таком случае жидкость может частично контактировать со стенками микронеровностей, не касаясь нижнего слоя поверхности.

Так, проектирование соответствующей структуры может приводить к интересным результатам, например, ориентированная шероховатость [20] (параллельные волокна/полосы на поверхности) обуславливает способность капель жидкости соскальзывать вдоль волокон и, наоборот, оставаться на поверхности, если движение направлено перпендикулярно к волокнам. В таких случаях наблюдается большая разница между крайвыми углами в зависимости от ориентации капли [15].

Уравнение (5) хорошо подходит для описания взаимодействия жидкость – твёрдое тело для природных супергидрофобных поверхностей [21, 22]. Однако приведенные выше модели не всегда могут описать явление супергидрофобности. В исследованиях [23–25] неоднократно отмечено, что оба уравнения Вентцеля и Касси-Бакстера приемлемы только в случае, если размер капли значительно превышает размеры шероховатостей. До сих пор нет однозначного ответа на вопрос, каким образом достигается стабильное состояние смачивания. И, несмотря на успехи в оценке переходного состояния, условия перехода не определены.

Таким образом, отмеченные теории смачивания являются полезными, но не достаточными для описания процесса смачивания реальных поверхностей. Тем более, в испытаниях переходных состояний используются идеализированные системы, представляющие собой строго текстурированные поверхности. Это не соответствует как природным поверхностям, так и возможным искусственным покрытиям, полученным с использованием наполнителей, порообразователей [26, 27], золь-гель технологии и другими методами.

3. 3. Гистерезис угла смачивания

Как показано в исследовании [28], высокое значение угла смачивания само по себе не является гарантией хороших водоотталкивающих свойств. Существует ряд поверхностей, супергидрофобность которых метастабильна во времени, а также таких, с которых, при высоких значениях угла смачивания водой, жидкость не скатывается. Для описания водоотталкивающих свойств часто используют значение гистерезиса угла смачивания H (6), который представляет собой разницу значений угла натекания $\theta_{нат}$ и угла отекания $\theta_{от}$ жидкости на наклонной

поверхности [29] а также при смачивании топографических элементов шероховатой поверхности (рис. 4).

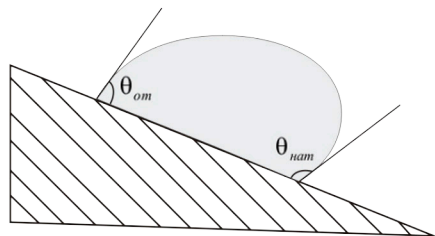


Рис. 4. Краевые углы натекания $\theta_{\text{нат}}$ и оттекания $\theta_{\text{от}}$

$$H = \theta_{\text{нат}} - \theta_{\text{от}}. \quad (6)$$

Малое значение гистерезиса H обеспечивает низкие значения угла скатывания, то есть угла, на который должна быть наклонена поверхность, чтобы капля могла самопроизвольно скатиться с поверхности под действием силы тяжести. При большой разнице максимального и минимального углов смачивания капля не может оторваться, даже если статический краевой угол смачивания показывает значения, соответствующие супергидрофобному состоянию [30]. Согласно многим исследованиям [31–33], гистерезис краевого угла является более важной характеристикой, чем максимальный краевой угол, который можно получить на рассматриваемой поверхности.

Гистерезис краевого угла можно наблюдать и на плоских субстратах, в случае химической гетерогенности поверхности [34]. Разные участки поверхности могут иметь разную поверхностную энергию. В месте перехода от одного такого участка к другому, согласно уравнению Юнга, будет меняться энергетическая составляющая твердой фазы, соответственно будет меняться и угол смачивания на границе раздела фаз и создавать барьер для перемещения этой границы, что и будет приводить к увеличению гистерезиса.

Помимо влияния топографии и химической неоднородности поверхности, также гистерезис увеличивается с повышением способности молекулярных групп на поверхности переориентироваться и диффундировать в жидкую фазу, со временем контакта двух фаз при действии внешнего давления и с увеличением скорости смачивания жидкостью и отделения капли от поверхности [35].

Гистерезис смачивания, как уже было отмечено, возникает при наличии неровностей на поверхности. Еще в первых работах по изучению гистерезиса для супергидрофобных поверхностей Джонсон и Дэттр описывают изменение краевых углов натекания и оттекания при изменении шероховатости [36]. Авторы утверждают, что гистерезис меняется нелинейно: сначала с увеличением шероховатости гистерезис возрастает вплоть до критического значения краевого угла натекания и резко уменьшается до значений меньших, чем на ровной поверхности. Такой скачок свидетельствует о переходе из состояния Венцеля, когда капля застревает в «порах» поверхности, в метастабильное состояние Касси. При дальнейшем увеличении показателей шероховатости (для поверхностей с неровностями больших размеров) выступы на поверхности будут снова служить «защепками» для капли [32] и капля вновь будет переходить в состояние Венцеля.

Однако это не означает, что в состоянии гетерогенного смачивания гистерезис равен 0, а лишь то, что для состояния Касси он в 10–20 раз меньше, чем для состояния Венцеля [37]. Исходя из этих наблюдений, многие исследователи описывают условия, необходимые для достижения состояния Касси [38–41]. Так, использование комбинированного уравнения Касси и Венцеля для определения энергетического барьера между этими состояниями позволило получить положительные результаты для прогнозирования текстуры, которая приводит к стабильному состоянию Касси. Сами же уравнения Касси-Бакстера и Венцеля не позволяют предсказать гистерезис, который скорее описывает характер «зацепления и отцепления» в процессе движения линии контакта трёх фаз. Поэтому многие работы были посвящены созданию моделей, которые позволили бы предсказать гистерезис смачивания, исходя из движения границы раздела трех фаз [42–47].

4. Математическое описание топографии шероховатых поверхностей

Существует множество моделей, описывающих, в первую очередь, влияние топографии поверхности на краевой угол смачивания, гистерезис, угол скатывания и т. д. Большинство исследований проводятся на строго текстурированных поверхностях, полученных литографией. И соответственно, чаще всего, математические модели являются верными для конкретной геометрической структуры поверхности.

В целом, подходы к прогнозированию супергидрофобности можно разделить на несколько видов. Исходя из фактора, который считается ключевым для обеспечения этого явления, математические модели описывают:

- значения краевого угла смачивания с использованием модифицированных уравнений Касси-Бакстера и Венцеля;
- формирование значений гистерезиса краевого угла смачивания;
- условия достижения устойчивого энергетического состояния Касси-Бакстера (ищут критичные параметры размеров топографии, объема и формы капли, локальные минимумы энергии и т. п.).

4. 1. Прогнозирование значений краевого угла смачивания

Большинство исследований этого типа направлены на изучение влияния формы, расстояния между неровностями, а также их размеров на значение равновесного угла смачивания. Эти параметры выражаются через факторы шероховатости в уравнениях Венцеля и Касси.

Носовски и Бушан в своих работах [41, 48] описывают статический краевой угол смачивания как для плоской поверхности, так и для шероховатых поверхностей с разной периодически организованной структурой. Модели, представленные ими, учитывают влияние площади поверхности, возможности формирования гетерогенного состояния смачивания (Касси) и влияние формы границы контакта [41]. Так для поверхности с периодически расположенными одинаковыми квадратными выступами фактор шероховатости r_f предлагается определять в соответствии с уравнением (7):

$$r_f = 1 + 8\eta \cdot r \cdot h = 1 + \frac{2p^2h}{r}, \tag{7}$$

где p – параметр упаковки выступов поверхности (для квадратных – $p = 2r\sqrt{\eta}$; η – плотность выступов на единицу поверхности); r – длина стороны квадрата; h – высота неровности.

Подобные параметры выведены для поверхностей с выступами цилиндрической, конической, пирамидальной, полусферической форм. Авторы приходят к выводу, что наибольшее значение краевого угла и низкого гистерезиса возможно при выступах поверхности, имеющих форму полусфер с гексагональной упаковкой или пирамидальных выступов с круглой верхушкой.

Подобная текстура со сферическими неровностями рассмотрена многими авторами [41, 48–52]. Факторы шероховатости f_s (8) и r_s (9) соответствуют функциям глубины провисания h капли жидкости между сферическими выступами радиуса R (при условии что $h = R(\cos\theta + 1)$, $\cos\theta$ – косинус угла смачивания химически идентичной плоской поверхности) [53]:

$$f_s = \frac{\left(\frac{2h}{R} - \left(\frac{h}{R}\right)^2\right) \cdot \pi}{2\sqrt{3}}, \tag{8}$$

$$r_s = 1 + \frac{\left(\frac{h}{R}\right)^2 \cdot \pi}{2\sqrt{3}}. \tag{9}$$

Еще одним примером неровной топографии является фрактальная структура, также отличающаяся высокими углами смачивания. Для таких поверхностей Шибичи и Онда [54] выводят модель краевого угла смачивания (10):

$$\cos\theta_f = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos\theta, \tag{10}$$

где $\frac{L}{l}$ – отношение верхнего и нижнего пределов длин фрактальной структуры, $D(2 \leq D < 3)$ – параметр фрактального измерения.

Данное математическое выражение хорошо описывает смачивание как гидрофильных, так и супергидрофобных поверхностей [55–57].

Используя модель Шибичи и уравнение Каси-Бакстера, Кампос с сотрудниками [58] выводят значение краевого угла смачивания для стохастической неровной поверхности (11):

$$\cos\theta_f = -1 + \frac{1}{D^* \left(\frac{\pi^2}{2\sqrt{3}(1+\cos\theta)} \right)}, \tag{11}$$

где D^* – параметр фрактального измерения, обратно пропорциональный параметру шероховатости Касси, и выраженный для определенной геометрической модели (12); при условии сферической формы выступов:

$$D^* = \left(\frac{R+D}{R}\right)^2, \tag{12}$$

где R – радиус сферического выступа и D – расстояние между двумя ближайшими выступами.

В целом, природные поверхности, обладающие стохастической шероховатой структурой, могут быть описаны Гауссовым распределением и экспоненциальной аппроксимацией [41, 48, 59–63]. Бушан и Носовски предлагают модель для случайной шероховатой структуры на основе смоделированной поверхности Гаусса [41]. В таком случае топография описывается только двумя параметрами: стандартным отклонением от высоты неровностей σ (вертикальная характеристика) и корреляционной длины β (пространственный параметр/горизонтальная характеристика).

Тогда фактор шероховатости выражается следующей функцией:

$$r_f = \sqrt{1 + 2\left(\frac{\sigma}{l}\right)^2 \cdot \frac{1 - e^{-\left(\frac{l}{\beta}\right)^2}}{\pi}}, \tag{14}$$

где l – интервал измерения.

Однако, как отмечают авторы, достижение высоких значений краевого угла в комбинации с низким гистерезисом для поверхностей с гауссовым распределением шероховатостей представляется сложным.

Аналогичным образом, многие авторы сравнивают полученные значения шероховатости из анализа микрофотографий поверхности с шероховатостью, полученной для смоделированной Гауссовой поверхности [59–63]. Полученные значения шероховатостей для реальных моделей соответствуют средним значениям для гауссового распределения, что позволяет использовать такой статистический подход как для оценки характеристик реальных природных поверхностей, так и для моделирования искусственных поверхностей со стохастической структурой.

4. 2. Моделирование гистерезиса краевого угла смачивания

Неровные поверхности характеризуются наличием гистерезиса угла смачивания, зависящего, в свою очередь, от шероховатости. Следовательно, значения гистерезиса могут направленно изменяться при регулировании текстуры поверхности.

Многие исследователи выводили зависимости гистерезиса от термодинамических условий смачивания [30, 64]. Например, Уиман с сотрудниками [64] предлагает следующую формулу гистерезиса (15) на основе простой термодинамической модели

$$H = \sqrt{\left(\frac{8U}{\sigma \cdot R_0}\right)} \times \frac{(1 - \cos\theta^*)^{\frac{1}{2}} \cdot (2 + \cos\theta^*)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{1}{3}} (1 + \cos\theta^*)^{\frac{1}{4}}}, \tag{15}$$

где θ^* – равновесный краевой угол, $R_0 = \sqrt[3]{\left(\frac{3V}{4\pi}\right)}$ – начальный радиус сферической капли после того, как её разместили на субстрате (здесь V – объём такой капли), U – потенциальный энергетический барьер перемещения трехфазной линии контакта, σ – поверхностное натяжение смачивающей жидкости.

Подобный подход использует Патанкар [30] и теоретически выводит формулу, которая описывает гистерезис с учетом энергий диссипации на единицу площади, которая выделяется при перемещении трехфазной линии контакта.

Проблема использования таких моделей для прогнозирования гистерезиса заключается в необходимости дополнительного расчета энергий. Большинство работ, посвященных термодинамическому пути решения проблемы смачивания, работают на уровне теории и остаются скорее феноменологическими.

Помимо термодинамического подхода, были проведены исследования влияния на гистерезис шероховатости, химической гетерогенности, сил адсорбции, взаимодиффузии, переориентации молекул на поверхности, формы контактирующей капли [65], адгезии [66, 67], и других факторов [68]. В последнее время многие авторы рассматривают гистерезис относительно трехфазной границы [15, 30, 48, 69].

Бушан и Носовски, используя уравнение Касси, предполагают, что гистерезис пропорционален доли контакта между жидкостью и твердым телом (16) и, одновременно, учитывают фактор микроразмерной шероховатости H_r , который пропорционален плотности трехфазной линии контакта [48].

$$H^* = \frac{\pi}{4} S_f^2 H + H_r, \quad (16)$$

где H – гистерезис смачивания на плоских поверхностях идентичного химического состава; $\frac{\pi}{4} S_f^2$ – соответствует площади взаимодействия жидкой и твердой фаз (S_f^2 определяется как квадрат отношения радиуса возвышенностей на текстурированной поверхности к расстоянию между ними).

Для точного моделирования краевых углов натекания и оттекания, МакКинли с сотрудниками [15] вводят новый параметр текстуры поверхности ϕ_d , d – обозначает «дифференциально малую» область твердой и газовой фаз при перемещении или отклонении (натекании и оттекании капли) линии контакта трёх фаз. Основываясь на уравнении (2), исследователи рассчитывают максимальный краевой угол натекания $\theta_{нат}$ (17) и минимальный угол оттекания $\theta_{от}$ (18):

$$\cos \theta_{нат} = r f_{нат} \cos \theta_1 + (1 - f_{нат}) \cos \theta_2, \quad (17)$$

$$\cos \theta_{от} = r f_{от} \cos \theta_1 + (1 - f_{от}) \cos \theta_2, \quad (18)$$

где $f_{нат}$ и $f_{от}$ – соответственно минимальный и максимальный фактор шероховатости для трехфазной границы, ширина которой не может превышать расстояния между двумя ближайшими возвышенностями на поверхности; θ_1 и θ_2 – углы смачивания твердой и газообразной фаз жидкостью соответственно.

Модифицируя уравнение Касси-Бакстера МакКинли с сотрудниками [15] вывел уравнение (19) для расчёта угла скатывания капли:

$$\sin \omega = \frac{2 \cdot \sigma \cdot D \cdot ((r \cdot f_{от} - r \cdot f_{нат}) \cdot \cos \theta_1 + (r \cdot f_{от} - r \cdot f_{нат}) \cdot \cos \theta_2)}{\pi \cdot \rho \cdot g \cdot V}, \quad (19)$$

где ρ – плотность смачивающей жидкости, V – объем капли, D – диаметр линии контакта трёх фаз, который может быть рассчитан из уравнения (20):

$$D \approx 2 \cos(\theta^* - \pi / 2) \cdot \left(\frac{3V}{\pi(2 - 3 \cos \theta^* + \cos^3 \theta^*)} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (20)$$

Вышеприведенные модели опираются на использование параметров взаимодействия жидкой и твердой фаз, которые, в свою очередь, могут быть охарактеризованы определенными геометрическими пределами. Таким образом, можно сделать вывод о том, что решающую роль в определении характеристик смачивания играет способ определения факторов шероховатости поверхности.

5. Условия стабильности супергидрофобного состояния

Как было отмечено выше, низкое значение гистерезиса не всегда может обеспечить эффект супергидрофобности. Для этого еще одним необходимым условием является устойчивость гетерогенного состояния смачивания, которое описывается моделью Касси – Бакстера.

Еще в 1964 г. Джонсон и Дэттр в своей работе показали, что состояние Венцеля и Касси являются метастабильными и возможен переход из одного состояния в другое [47]. Эта работа послужила толчком к исследованию условий перехода из одного режима смачивания состояния в другой.

В первую очередь, следует отметить соотношение размеров выступов поверхности с размером капель, которые взаимодействуют с субстратом [37, 40, 70]. При нахождении достаточно крупной капли на вершинах неровностей наблюдается гетерогенное состояние несмачивания Касси (рис. 5, а), однако, для тех же структурированных поверхностей если капля имеет размер меньше, чем неровности на поверхности и расстояние между ними, то жидкая фаза конденсируется на нижнем слое поверхности, что приводит к полному смачиванию (рис. 5, б).

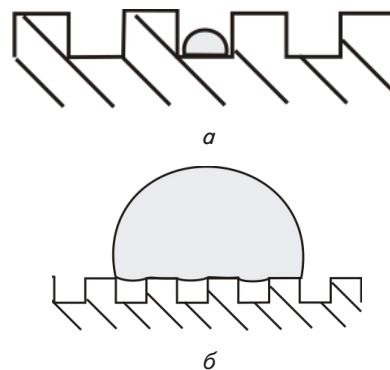


Рис. 5. Капли разных размеров на текстурированной поверхности: а – диаметр капли меньше размеров выступов поверхности; б – диаметр капли больше выступов

Так, Экстранд в своей работе [45] исследует переход состояния Касси в Бакстера в зависимости от объема капли. Автор делает вывод, что увеличение силы тяжести приводит к изменению давления Лапласа под каплей и полному смачиванию поверхности. Оценка стабильности состояния Касси, краевого угла смачивания, гистерезиса с учетом капиллярного давления проводится многими авторами [37, 71–73]. Согласно этим исследованиям, существует максимальное статическое давление, которое может действовать на каплю

в состоянии Касси и превышение которого приведет к переходу в состояние Венцеля.

В общем случае уравнение Лапласа (21) может быть представлено в форме [74]:

$$\Delta p = \frac{C \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{R}, \tag{21}$$

где C – константа, зависящая от типа текстуры поверхности (в случае цилиндрических выступов $C=2$), R – радиус выступов поверхности, σ – поверхностное натяжение смачивающей жидкости.

Бушан с сотр. утверждают [75], что переход из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля будет осуществляться в том случае, когда максимальная глубина провисания δ капли радиуса R , описываемая уравнением Лапласа (рис. 6), будет больше высоты неровностей поверхности H , что может быть выражено неравенством (22). Максимальное провисание капли наблюдается в середине между двумя соседними выступами. H – высота цилиндрических выступов, D – диаметр, $P\sqrt{2}$ – расстояние между ними, δ – максимальная глубина провисания капли.

$$\delta = \frac{(P\sqrt{2} - D)^2}{R} \geq H. \tag{22}$$

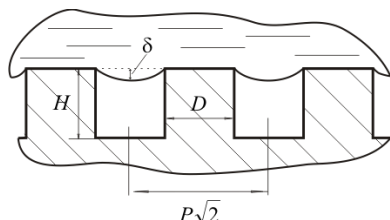


Рис. 6. Положение капли на структурированной поверхности с цилиндрическими выступами

Еще одним распространенным подходом к прогнозированию стабильности гетерогенного состояния смачивания, является оценка энергетического барьера между двумя граничными состояниями Касси и Венцеля. Термодинамический подход позволил сделать выводы, что оба состояния являются энергетически выгодными и соответствуют двум локальным минимумам энергии. Однако глобальный минимум энергии, отвечающий одному из состояний, не обязательно будет соответствовать реальному режиму смачивания. Переход между ними будет возможен, лишь в случае преодоления энергетического барьера [23, 76].

Таким образом, установление одного из режимов смачивания будет зависеть от того, каким образом капля посажена: даже в случае энергетического минимума в состоянии Касси, переход в Венцеля будет осуществляться, если «капать» каплю с некоторой высоты [77], передвигать её по поверхности [78] или использовать водные растворы высокой плотности [79].

Механизмы, приводящие к дестабилизации состояния Касси, а именно, действие капиллярных волн, конденсация и накопление наноразмерных капелек жидкости, и неоднородностей поверхности, исследовали Бушан и Носовски [80]. Они показали, что стабильность состояния Касси зависит от размеров неровностей поверхности подложки. При этом опре-

деляющими геометрическими факторами являются: угол между нижним слоем поверхности и выступом на ней, а также высота неровностей.

Онер и МакКарти [32], рассматривая краевой угол, как функцию размеров, формы и плотности выступов поверхности, делают вывод, что для достижения устойчивого состояния Касси, максимального краевого угла и минимального гистерезиса, необходимо снижать плотность выступов до определенного критического значения.

Подробное описание параметров текстуры поверхности было представлено МакКинли с сотрудниками [81, 82]. Авторы рассматривают идеализированную поверхность со сферическими выступами (волоконми, рис. 7) и топографию, обеспечивающую чрезвычайно высокие значения краевого угла смачивания и стойкость гетерогенного состояния за счет особой формы выступов, которую они назвали «micro-hoodoo» (рис. 8).

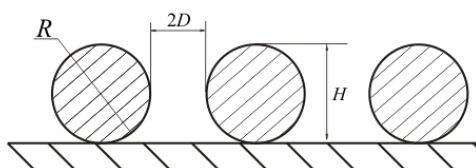


Рис. 7. Схематическая модель текстурированной поверхности со сферическими неровностями

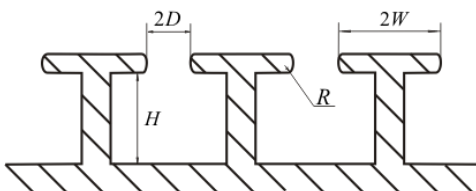


Рис. 8. Модель текстурированной поверхности с выступами в форме «micro-hoodoo»

Авторы выводят параметр устойчивости гетерогенного состояния смачивания H^* (23), представляющий собой отношение максимальной глубины пор на текстурированной поверхности к глубине провисания капли между выступами:

$$H^* = \frac{2[(1 - \cos \theta) \cdot R + H] \cdot l_{\text{кап}}}{D^2}, \tag{23}$$

где $l_{\text{кап}} = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}}$ – длина капилляра для капли жидкости,

находящейся в равновесном состоянии на поверхности, ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, σ – поверхностное натяжение жидкости; R , H , D – геометрические параметры смачиваемой поверхности (рис. 7, 8).

Также МакКинли с сотрудниками вводят второй параметр, характеризующий текстуру, обозначаемый D^* . Параметр D^* является обратно пропорциональным фактору шероховатости в уравнении Касси, таким образом, его увеличение приводит к увеличению краевого угла смачивания. Так, для цилиндрических неровностей поверхности (например, для волокон на рис. 7), простран-

ственный параметр будет рассчитываться следующим образом (24):

$$D^* = \frac{(R+D)}{R}. \quad (24)$$

Для получения высоких значений краевого угла и устойчивого состояния смачивания Касси необходимым условием является достижение максимальных значений обоих факторов H^* и D^* . Однако для некоторых поверхностей, например для упомянутых текстур типа «micro-hoodoo», характеризующихся обращённой геометрией (рис. 8), увеличение D^* не приводит к уменьшению H^* . Для таких поверхностей пространственный параметр будет рассчитываться согласно соотношению (25):

$$D^* = \left(\frac{W+D}{D} \right)^2. \quad (25)$$

Исследователи предполагают, что такие поверхности будут обладать омниофобными свойствами: то есть способностью не смачиваться жидкостями как с высоким, так и низким поверхностным натяжением.

Однако описанная выше текстура является не единственной, способной обеспечить экстремально высокие значения краевого угла и устойчивое гетерогенное состояние смачивания. Многие авторы [75, 84–86] делают вывод, что для достижения устойчивого состояния Касси могут быть использованы поверхности с иерархической структурой (рис. 9).

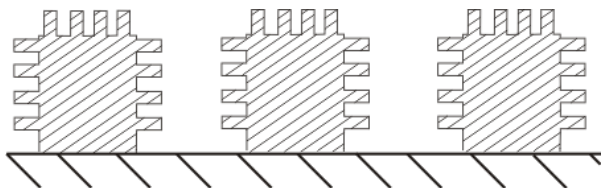


Рис. 9. Поверхность с иерархической текстурой

Выступы на иерархической поверхности должны быть достаточно высокими, чтобы капля не могла касаться углублений. Так, например, авторы работы [75] отмечают, что условием несмачивания поверхности каплей с радиусом порядка 1 мм и более является то, что высота, диаметр выступов и расстояние между ними равны около 30, 15 и 130 мкм. В это же время, наноразмерные неровности высотой 10 нм и расстоянием между ними – 100 нм, легко будут отталкивать капли, радиус которых составляет около нанометра.

В то же время, на данный момент отсутствуют достаточно хорошо разработанные модели для описания иерархических структур, в том числе природного происхождения, прогнозирования их водоотталкивающих свойств и устойчивости супергидрофобного состояния.

7. Выводы

В работе систематизированы теоретические подходы к описанию супергидрофобных структур. В частности, приведены основные физико-химические характеристики таких поверхностей, рассмотрены способы математического моделирования степени гидрофоб-

ности поверхности, а также модели устойчивого супергидрофобного состояния.

Показано, что основными характеристиками, описывающими супергидрофобное состояние, являются:

- 1) угол смачивания поверхности каплей воды (для супергидрофобного состояния характерно значение этой характеристики выше 140°);
- 2) гистерезис угла смачивания (включающий в себя значения углов натекания и оттекания);
- 3) угол скатывания. Значения этих характеристик значительно зависят от структуры поверхности смачиваемого материала.

Установлено, что основным критерием стабильности водоотталкивающих свойств супергидрофобных материалов является достижение устойчивого состояния Касси без перехода в состояние Вентцеля.

В работе приведен ряд математических моделей, которые, с учётом известных параметров структуры рассматриваемой поверхности, позволяют аналитически определить такие важные характеристики материалов, как угол смачивания жидкостями и его гистерезис. Применение таких моделей возможно и для определения оптимальных условий для получения устойчивых супергидрофобных поверхностей. Кроме того, представлен способ моделирования устойчивости гетерогенного состояния, основанный на уравнении Касси-Бакстера и развитый с учётом структурных особенностей материалов.

В результате проведенного анализа работ, посвященных исследованию супергидрофобных поверхностей, можно сделать выводы касательно факторов, которые необходимо обеспечить для получения эффекта супергидрофобности и подхода к математическому описанию таких субстратов.

Установлено, что явление супергидрофобности может быть охарактеризовано тремя основными параметрами:

- 1) равновесным краевым углом смачивания, который описывает взаимодействие капли смачивающей жидкости с субстратом в статическом положении;
- 2) гистерезисом краевого угла, который соответствует способности капли скатываться с поверхности при минимальном действии внешних сил в условиях динамического взаимодействию трех фаз «жидкость – газ – твердое тело»;
- 3) устойчивостью гетерогенного состояния смачивания, что может быть описано моделью Касси – Бакстера. Стабильность состояния Касси – Бакстера, в первую очередь, описывается с точки зрения термодинамических характеристик.

Следует отметить, что низкие значения гистерезиса краевого угла являются более важным критерием способности отталкивать жидкости, чем максимальный статический угол смачивания. Однако классические модели, описывающие супергидрофобные поверхности, не способны прогнозировать динамику скатывания капли. Поэтому актуальной задачей является создание адекватной модели прогнозирования краевого угла и гистерезиса на текстурированных поверхностях, в том числе с неравномерным распределением выступов.

Большинство математических моделей описывают критерии смачивания, исходя из анализа геометрических параметров неровностей поверхности (высота, длина или диаметр – в случае цилиндрических вы-

ступов, расстояние между ближайшими структурными элементами поверхности). Идеализированные модели хорошо описывают строго текстурированные поверхности. Однако для топографии со стохастическим распределением неровностей также возможно применение этих моделей, при условии правильной статистической выборки.

Результаты множества исследований приводят к заключению, что полимодальная иерархическая структура поверхности может обеспечить устойчивое гетерогенное

состояние смачивания Касси – Бакстера и отталкивание капель жидкости разного диаметра и разного поверхностного натяжения. Поэтому при математическом описании такой поверхности необходимо учитывать шероховатости разных размеров. Можно выделить два основных подхода: расчет параметров шероховатостей на микро- и наноразмерном уровне и модель для фрактальных поверхностей. Оба подхода пригодны для описания природных супергидрофобных поверхностей и структур со статистическим распределением неровностей.

Литература

1. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение [Текст] / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – № 77 (7). – С. 619–638.
2. Volpe, C. D. The solid surface free energy calculation I. In defence of the multicomponent approach [Text] / C. D. Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara, S. Siboni, M. Morra // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 271, Issue 2. – P. 434–453. doi: 10.1016/j.jcis.2003.09.049
3. Дерягин, Б. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел [Текст] / Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаева, М. В. Талаев. – М.: АН СССР, 1955. – 11 с.
4. Salamone, J. Polymeric Materials Encyclopedia [Text] / J. Salamone. – CRC Press, NY, 1996. – 960 p.
5. Latthe, S. Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf [Text] / S. Latthe, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima // Molecules. – 2014. – Vol. 19, Issue 4. – P. 4256–4283. doi: 10.3390/molecules19044256
6. Израелашвили, Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы [Текст] / Дж. Израелашвили. – М.: Идательство «Научный мир», 2011. – 456 с.
7. Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids [Text] / T. Young // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1805. – Vol. 95. – P. 65–87. doi: 10.1098/rstl.1805.0005
8. Pashley, R. M. A comparison of surface forces and interfacial properties of mica in purified surfactant solutions [Text] / R. M. Pashley, J. N. Israelachvili // Colloids and Surfaces. – 1981. – Vol. 2, Issue 2. – P. 169–187. doi: 10.1016/0166-6622(81)80006-6
9. Girifalco, L. A. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension [Text] / L. A. Girifalco, R. J. Good // The Journal of Physical Chemistry. – 1957. – Vol. 61, Issue 7. – P. 904–909. doi: 10.1021/j150553a013
10. Nishino, T. The Lowest Surface Free Energy Based on –CF₃ Alignment [Text] / T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda // Langmuir. – 1999. – Vol. 15, Issue 13. – P. 4321–4323. doi: 10.1021/la981727s
11. Koch, K. Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion [Text] / K. Koch, B. Bhushan, Y. C. Jung, W. Barthlott // Soft Matter. – 2009. – Vol. 5, Issue 7. – P. 1386–1393. doi: 10.1039/b818940d
12. Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water [Text] / R. N. Wenzel // Industrial & Engineering Chemistry. – 1936. – Vol. 28, Issue 8. – P. 988–994. doi: 10.1021/ie50320a024
13. Wenzel, R. N. Surface Roughness and Contact Angle [Text] / R. N. Wenzel // The Journal of Physical and Colloid Chemistry. – 1949. – Vol. 53, Issue 9. – P. 1466–1467. doi: 10.1021/j150474a015
14. Cassie, A. B. D. Wettability of porous surfaces [Text] / A. B. D. Cassie, S. Baxter // Transactions of the Faraday Society. – 1944. – Vol. 40. – P. 546–551. doi: 10.1039/TF9444000546
15. Choi, W. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces [Text] / W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, G. H. McKinley // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 339, Issue 1. – P. 208–216. doi: 10.1016/j.jcis.2009.07.027
16. Roach, P. Progress in superhydrophobic surface development [Text] / P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton // Soft Matter. – 2008. – Vol. 4, Issue 2. – P. 224–240. doi: 10.1039/b712575p
17. Quere, D. Non-sticking drops [Text] / D. Quere // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol. 68, Issue 11. – P. 2495–2532. doi: 10.1088/0034-4885/68/11/r01
18. Dussan, E. B. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids [Text] / E. B. Dussan, R. T. P. Chow // Journal of Fluid Mechanics. – 1983. – Vol. 137, Issue 1. – P. 1–29. doi: 10.1017/s002211208300227x
19. Reyssat, M. Contact angle hysteresis generated by strong dilute defects [Text] / M. Reyssat, D. Quéré // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 113, Issue 12. – P. 3906–3909. doi: 10.1021/jp8066876
20. Gleiche, M. Nanoscopic channel lattices with controlled anisotropic wetting [Text] / M. Gleiche, L. F. Chi, H. Fuchs // Nature. – 2000. – Vol. 403, Issue 6766. – P. 173–175. doi: 10.1038/35003149
21. Herminghaus, S. Roughness-induced non-wetting [Text] / S. Herminghaus // Europhysics Letters (EPL). – 2000. – Vol. 52, Issue 2. – P. 165–170. doi: 10.1209/0295-5075/79/59901
22. Koch, K. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces [Text] / K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott // Soft Matter. – 2008. – Vol. 4, Issue 10. – P. 1943–1963. doi: 10.1039/b804854a

23. Marmur, A. Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? [Text] / A. Marmur // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19, Issue 20. – P. 8343–8348. doi: 10.1021/la0344682
24. Wolansky, G. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited [Text] / G. Wolansky, A. Marmur // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – Vol. 156, Issue 1-3. – P. 381–388. doi: 10.1016/s0927-7757(99)00098-9
25. Brandon, S. Partial wetting of chemically patterned surfaces: the effect of drop size [Text] / S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger, A. Marmur // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 263, Issue 1. – P. 237–243. doi: 10.1016/s0021-9797(03)00285-6
26. Erbil, H. Y. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface [Text] / H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, O. Mert // *Science*. – 2003. – Vol. 229, Issue 5611. – P. 1377–1380. doi: 10.1126/science.1078365
27. Levkin, P. A. Porous Polymer Coatings: a Versatile Approach to Superhydrophobic Surfaces [Text] / P. A. Levkin, F. Svec, J. M. J. Frechet // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, Issue 12. – P. 1993–1998. doi: 10.1002/adfm.200801916
28. Kijlstra, J. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces [Text] / J. Kijlstra, K. Reihls, A. Klami // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – Vol. 206, Issue 1-3. – P. 521–529. doi: 10.1016/s0927-7757(02)00089-4
29. Krasovitski, B. Drops down the hill: theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plane [Text] / B. Krasovitski, A. Marmur // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 21, Issue 9. – P. 3881–3885. doi: 10.1021/la0474565
30. Patankar, N. A. Hysteresis with Regard to Cassie and Wenzel States on Superhydrophobic Surfaces [Text] / N. A. Patankar // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, Issue 10. – P. 7498–7503. doi: 10.1021/la904286k
31. Chen, W. Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples [Text] / W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, T. J. McCarthy // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, Issue 10. – P. 3395–3399. doi: 10.1021/la990074s
32. Oner, D. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography / Length Scales on Wettability [Text] / D. Oner, T. J. McCarthy // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, Issue 20. – P. 7777–7782. doi: 10.1021/la000598o
33. Krumpfer, J. W. Contact angle hysteresis: a different view and a trivial recipe for low hysteresis hydrophobic surfaces [Text] / J. W. Krumpfer, T. J. McCarthy // *Faraday Discussions*. – 2010. – Vol. 146. – P. 103. doi: 10.1039/b925045j
34. Marmur, A. Contact Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surfaces [Text] / A. Marmur // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – Vol. 168, Issue 1. – P. 40–46. doi: 10.1006/jcis.1994.1391
35. Chen, Y. L. Molecular Mechanisms Associated with Adhesion and Contact Angle Hysteresis of Monolayer Surfaces [Text] / Y. L. Chen, C. A. Helm, J. N. Israelachvili // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95, Issue 26. – P. 10736–10747. doi: 10.1021/j100179a041
36. Dettre, R. H. Contact Angle, Wettability and Adhesion [Text] / R. H. Dettre, R. R. Johnson // *American Chemical Society*. – 1963. – Vol. 43. – P. 136.
37. Lafuma, A. Superhydrophobic states [Text] / A. Lafuma, D. Quere // *Nature materials*. – 2003. – Vol. 2, Issue 7. – P. 457–460. doi: 10.1038/nmat924
38. Quere, D. Wetting and Roughness [Text] / D. Quere // *Annual Review of Materials Research*. – 2008. – Vol. 38, Issue 1. – P. 71–99. doi: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434
39. Patankar, N. A. Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars [Text] / N. A. Patankar // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, Issue 19. – P. 8209–8213. doi: 10.1021/la048629t
40. Patankar, N. A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces [Text] / N. A. Patankar // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 20, Issue 17. – P. 7097–7102. doi: 10.1021/la049329e
41. Nosonovsky, M. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces [Text] / M. Nosonovsky, B. Bhushan // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20, Issue 22. – P. 1–30. doi: 10.1088/0953-8984/20/22/225009
42. Joanny, J. A model for contact angle hysteresis [Text] / J. Joanny, J. DeGennes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 81, Issue 1. – P. 552–562. doi: 10.1063/1.447337
43. Anantharaju, N. Effect of threephase contact line topology on dynamic contact angles on heterogeneous surfaces [Text] / N. Anantharaju, M. Panchagnula, S. Vedantam, S. Neti, S. Tatic-Lucic // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, Issue 23. – P. 11673–11676. doi: 10.1021/la702023e
44. Extrand, C. W. A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis [Text] / C. W. Extrand // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – Vol. 207, Issue 1. – P. 11–19. doi: 10.1006/jcis.1998.5743
45. Extrand, C. W. Model for contact angle and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces [Text] / C. W. Extrand // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18, Issue 21. – P. 7991–7999. doi: 10.1021/la025769z
46. Good, R. J. A thermodynamic derivation of Wenzel's modification of Young's equation for contact angle, together with a theory of hysteresis [Text] / R. J. Good // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – Vol. 74, Issue 20. – P. 5041–5042. doi: 10.1021/ja01140a014
47. Johnson, R. E. Contact Angle Hysteresis [Text] / R. E. Johnson, Dettre // *R. H. J. Phys. Chem.* – 1964. – Vol. 68, Issue 7. – P. 1744–1750.
48. Nosonovsky, M. Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces [Text] / M. Nosonovsky, B. Bhushan // *Microsystem Technologies*. – 2005. – Vol. 11, Issue 7. – P. 535–549. doi: 10.1007/s00542-005-0602-9
49. Nakae, H. Effects of Surface Roughness on Wettability [Text] / H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata, H. Saito // *Acta Materialia*. – 1998. – Vol. 46, Issue 7. – P. 2313–2318. doi: 10.1016/s1359-6454(97)00387-x

50. Zhang, J. Fabrication Gradient Surfaces by Changing Polystyrene Microsphere Topography [Text] / J. Zhang, L. Xue, Y. Han // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, Issue 1. – P. 5–8. doi: 10.1021/la047584t
51. Ge, H. One-step preparation of polystyrene colloidal crystal films with structural colors and high hydrophobicity [Text] / H. Ge, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515, Issue 4. – P. 1539–1543. doi: 10.1016/j.tsf.2006.04.022
52. Synytska, A. Wetting on Regularly Structured Surfaces from “Core-Shell” Particles: Theoretical Predictions and Experimental Findings [Text] / A. Synytska, L. Ionov, V. Dutschk, M. Stamm, K. Grundke // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, Issue 20. – P. 11895–11901. doi: 10.1021/la8010585
53. Raj, R. Wang Unified Model for Contact Angle Hysteresis on Heterogeneous and Superhydrophobic Surfaces [Text] / R. Raj, R. Enright, Y. Zhu, S. Adera, N. Evelyn // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, Issue 45. – P. 15777–15788. doi: 10.1021/la303070s
54. Shibuichi, S. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure [Text] / S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, Issue 50. – P. 19512–19517. doi: 10.1021/jp9616728
55. Cottin-Bizonne, C. Scaling laws for slippage on superhydrophobic fractal surfaces [Text] / C. Cottin-Bizonne, C. Barentin, L. Bocquet // *Physics of fluids*. – 2012. – Vol. 24, Issue 1. – P. 13–27. doi: 10.1063/1.3674300
56. Synytska, A. Wetting on Fractal Superhydrophobic Surfaces from “Core-Shell” Particles: A Comparison of Theory and Experiment [Text] / A. Synytska, L. Ionov, K. Grundke, M. Stamm // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, Issue 5. – P. 3132–3136. doi: 10.1021/la803120d
57. Jopp, J. Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size [Text] / J. Jopp, H. Grull, R. Yerushalmi-Rozen // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, Issue 23. – P. 10015–10019. doi: 10.1021/la0497651
58. Superoleophobic Surfaces through Control of Sprayed-on Stochastic Topography [Electronic resource] / R. Campos¹, A. J. Guenther, A. J. Meuler, A. Tuteja, R. E. Cohen, G. H. McKinley, T. S. Haddad, J. M. Mabry. – Available at: <http://web.mit.edu/nmf/publications/GHM187.pdf>
59. Whitehouse, D. J. The Properties of Random Surfaces of Significance in their Contact [Text] / D. J. Whitehouse, J. F. Archard // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1970. – Vol. 316, Issue 1524. – P. 97–121. doi: 10.1098/rspa.1970.0068
60. Greenwood, J. A. Contact of Nominally Flat Surfaces [Text] / J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1966. – Vol. 295, Issue 1442. – P. 300–319. doi: 10.1098/rspa.1966.0242
61. Vinogradova, O. I. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions [Text] / O. I. Vinogradova, G. E. Yakubov // *Physical Review E*. – 2006. – Vol. 73, Issue 4. – P. 1–4. doi: 10.1103/physreve.73.045302
62. Kunert, C. Simulation of fluid flow in hydrophobic rough microchannels [Text] / C. Kunert, J. Harting // *International Journal of Computational Fluid Dynamics*. – 2008. – Vol. 22, Issue 7. – P. 475–480. doi: 10.1080/10618560802238234
63. Herminghaus, S. Wetting, spreading, and adsorption on randomly rough surfaces [Text] / S. Herminghaus // *The European Physical Journal E*. – 2012. – Vol. 35, Issue 6. – P. 1–10. doi: 10.1140/epje/i2012-12043-8
64. Long, J. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces [Text] / J. Long, M. N. Hyder, R. Y. M. Huang, P. Chen // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 118, Issue 1-3. – P. 173–190. doi: 10.1016/j.cis.2005.07.004
65. Kusumaatmaja, H. Modeling Contact Angle Hysteresis on Chemically Patterned and Superhydrophobic Surfaces [Text] / H. Kusumaatmaja, J. M. Yeomans // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, Issue 11. – P. 6019–6032. doi: 10.1021/la063218t
66. Yang, X. F. Equilibrium contact angle and intrinsic wetting hysteresis [Text] / X. F. Yang // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 67, Issue 15. – P. 2249–2251. doi: 10.1063/1.115119
67. Extrand, C. W. Liquid drops on an inclined plane—the relation between contact angles, drop shape, and retentive force [Text] / C. W. Extrand, Y. Kumagai // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1995. – Vol. 170, Issue 2. – P. 515–521. doi: 10.1006/jcis.1995.1130
68. De Gennes, P. G. Wetting – statics and dynamics [Text] / P. G. De Gennes // *Reviews of Modern Physics*. – 1985. – Vol. 57, Issue 3. – P. 827–863. doi: 10.1103/revmodphys.57.827
69. Bormashenko, E. Contact Angle Hysteresis on Polymer Substrates Established with Various Experimental Techniques, Its Interpretation, and Quantitative Characterization [Text] / E. Bormashenko, Y. Bormashenko, G. Whyman, R. Pogreb, A. Musin, R. Jager, Z. Barkay // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, Issue 8. – P. 4020–4025. doi: 10.1021/la703875b
70. Bico, J. Wetting of textured surfaces [Text] / J. Bico, U. Thiele, D. Que' re' // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – Vol. 206, Issue 1-3. – P. 41–46. doi: 10.1016/s0927-7757(02)00061-4
71. Bormashenko, E. Cassie-Wenzel Wetting Transition in Vibrating Drops Deposited on Rough Surfaces: Is the Dynamic Cassie-Wenzel Wetting Transition a 2D or 1D Affair? [Text] / E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, M. Erlich // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, Issue 12. – P. 6501–6503. doi: 10.1021/la700935x
72. Xiu, Y. Hierarchical Silicon Etched Structures for Controlled Hydrophobicity/Superhydrophobicity [Text] / Y. Xiu, L. Zhu, D. W. Hess, C. P. Wong // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7, Issue 11. – P. 88–93. doi: 10.1021/nl0717457
73. Rothstein, J. P. Slip on Superhydrophobic Surfaces [Text] / J. P. Rothstein // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2010. – Vol. 42, Issue 1. – P. 89–109. doi: 10.1146/annurev-fluid-121108-145558
74. Xiu, Y. Relationship between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces [Text] / Y. Xiu, L. Zhu, D. W. Hess, C. P. Wong // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, Issue 30. – P. 11403–11407. doi: 10.1021/jp711571k

75. Bushan, B. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion [Text] / B. Bushan, Y. C. Jung, K. Koch // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2009. – Vol. 367, Issue 1894. – P. 1631–1672. doi: 10.1098/rsta.2009.0014
76. Kusumaatmaja, H. Modeling Contact Angle Hysteresis on Chemically Patterned and Superhydrophobic Surfaces [Text] / H. Kusumaatmaja, J. M. Yeomans // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, Issue 11. – P. 6019–6032. doi: 10.1021/la063218t
77. He, B. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces [Text] / B. He, N. A. Patankar, J. Lee // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19, Issue 12. – P. 4999–5003. doi: 10.1021/la0268348
78. Bico, J. Pearl drops [Text] / J. Bico, C. Marzolin, Que' re' // *Europhysics Letters (EPL)*. – 1999. – Vol. 47, Issue 2. – P. 220–226. doi: 10.1209/epl/i1999-00548-y
79. Yoshimitsu, Z. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets [Text] / Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18, Issue 15. – P. 5818–5822. doi: 10.1021/la020088p
80. Nosonovsky, M. Hierarchical roughness makes superhydrophobic surfaces stable [Text] / M. Nosonovsky, B. Bhushan // *Microelectronic Engineering*. – 2007. – Vol. 84, Issue 3. – P. 382–386. doi: 10.1016/j.mee.2006.10.054
81. Kim, J. G. Multifunctional Inverted Nanocone Arrays for Non-wetting, Self-cleaning Transparent Surface with High Mechanical Robustness [Text] / J. G. Kim, H. J. Choi, K. C. Park, R. E. Cohen, G. H. McKinley, G. Barbastathis // *Small*. – 2014. – Vol. 10, Issue 12. – P. 2487–2494. doi: 10.1002/smll.201303051
82. Tuteja, A. Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity [Text] / A. Tuteja, W. Choi, G. H. McKinley, R. E. Cohen, M. F. Rubner // *MRS Bulletin*. – 2008. – Vol. 33, Issue 08. – P. 752–758. doi: 10.1557/mrs2008.161
83. Lee, Y. Fabrication of Hierarchical Structures on a Polymer Surface to Mimic Natural Superhydrophobic Surfaces [Text] / Y. Lee, S. H. Park, K. B. Kim, J. K. Lee // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, Issue 17. – P. 2330–2335. doi: 10.1002/adma.200700820
84. Guo, Z. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure [Text] / Z. Guo, W. Liu // *Plant Science*. – 2007. – Vol. 172, Issue 6. – P. 1103–1112. doi: 10.1016/j.plantsci.2007.03.005
85. Nosonovsky, M. Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology [Text] / M. Nosonovsky, B. Bhushan // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2007. – Vol. 58, Issue 3-5. – P. 162–193. doi: 10.1016/j.mser.2007.09.001
86. Nosonovsky, M. Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces: friction, superhydrophobicity, and biomimetics [Text] / M. Nosonovsky, B. Bhushan. – Heidelberg, Germany: Springer, 2008. – 278 p. doi: 10.1007/978-3-540-78425-8