

УДК 544.70.023.2:544.722.132

## ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2007 г. М. О. Галлямов\*, Л. Н. Никитин\*\*, А. Ю. Николаев\*\*, А. Н. Образцов\*,  
В. М. Бузник\*\*\*, А. Р. Хохлов\*\*\*

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет  
119992 Москва, ГСП-2, Воробьевы горы, 1

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 28

\*\*\*Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН  
119361 Москва, ул. Озерная, 48

Поступила в редакцию 06.10.2006 г.

Осаждение однородных покрытий фторсодержащих полимеров из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода на ряд шероховатых подложек позволило придать их поверхностям ультрагидрофобные свойства: увеличить значение угла смачивания водой до 150° и более. Исследована динамика изменений геометрии капли воды, испаряющейся на подложке. Разработана методика, позволяющая детектировать проникновение воды в пористую подложку.

### ВВЕДЕНИЕ

#### *Физические основы эффекта ультрагидрофобности*

Ультрагидрофобные поверхности характеризуются высоким значением угла смачивания водой (до 150° и более) и малым значением гистерезиса краевого угла (несколько градусов). Это обеспечивает легкость удаления капель воды с таких поверхностей вместе с частицами возможных загрязнений. Такое “самоочищение” ультрагидрофобных поверхностей называется “эффектом лотоса”, поскольку аналогично наблюдаемому для листьев лотоса и некоторых других растений [1]. Известно, что максимальный угол смачивания водой гладких поверхностей гидрофобных материалов не превышает 120°. Однако известно также, что макроскопическая гидрофобность поверхности может быть существенно усилена за счет увеличения ее шероховатости. Ультрагидрофобные свойства листа лотоса обусловлены именно комбинацией нано- и микрорельефа поверхности кристаллитов гидрофобных парафинов, формирующих внешний слой листа.

Две основных теоретических модели были предложены для описания взаимосвязи гидрофобности и шероховатости поверхностей. Модель Венцеля справедлива для малых степеней шероховатости [2], а модель Касси–Бакстера – для более высоких [3]. Формула Венцеля позволяет описать увеличение угла смачивания поверх-

ности при увеличении ее шероховатости следующим соотношением:

$$\cos \tilde{\theta} = r \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\tilde{\theta}$  – угол смачивания шероховатой поверхности,  $\theta$  – угол смачивания гладкой поверхности того же материала,  $r$  – фактор шероховатости, определяемый отношением площадей реальной поверхности и ее геометрической проекции на плоскость. Формула Касси–Бакстера дает альтернативный способ описания увеличения угла смачивания шероховатой поверхности по сравнению с гладкой:

$$\cos \tilde{\theta} = -1 + \varphi_s(1 + \cos \theta), \quad (2)$$

где вместо фактора шероховатости вводится параметр  $\varphi_s$ , определяемый как доля поверхности, контактирующей с каплей смачивающей жидкости. Это определение подразумевает, что при увеличении шероховатости поверхности в некоторый момент капля жидкости уже не будет смачивать ее однородно (т.е. смачивать как локальные вершины, так и впадины на поверхности), а будет покоиться на наиболее высоких участках поверхности. Первый режим (Венцеля) характеризуется большим значением гистерезиса краевого угла, т.е. сильным “прилипанием” капли к поверхности [4, 5]. Механизм перехода от режима Венцеля к режиму Касси был описан теоретически [6].

### *Необходимые условия возникновения ультрагидрофобности*

Таким образом, для создания ультрагидрофобной поверхности необходимо удовлетворить двум условиям:

1) поверхность должна быть шероховатой (следуя биомиметическому подходу, с комбинацией микро- и нанорельефа);

2) материал поверхности должен быть гидрофобным (краевой угол воды для гладкой поверхности материала должен превышать  $90^\circ$ ).

Последнее условие необходимо для того, чтобы увеличение шероховатости усиливало именно гидрофобные свойства материала (в противном случае, согласно формуле Венцеля, возможно получение, наоборот, “ультрагидрофильной” поверхности).

Эта задача может быть решена с использованием разных подходов. Среди них – увеличение шероховатости исходно гладкой гидрофобной поверхности, непосредственное формирование шероховатой поверхности гидрофобного материала, нанесение шероховатой гидрофобной пленки на произвольную (в том числе, гладкую) подложку, гидрофобизация поверхностного слоя гидрофильного шероховатого (пористого) материала. В последние годы наблюдается резкий рост числа публикаций, посвященных “ультрагидрофобности” (или “супергидрофобности”). В силу того, что общее число статей по данному направлению составляет на текущий момент несколько сотен, мы не ставили перед собой целью аналитический обзор литературы по каждому из указанных выше подходов. Проблема систематизации исследований, проводимых в данной области, затронута в нескольких ранее опубликованных обзорах [7–14].

### *Гидрофобизация поверхностного слоя шероховатого или пористого материала*

В практически важных случаях часто бывает так, что сам материал с полученной тем или иным методом шероховатой или пористой поверхностью не обладает достаточной гидрофобностью. В этом случае индуцирование ультрагидрофобных свойств становится возможным, если применить какой-либо метод гидрофобизации его поверхностного слоя. К этому направлению следует отнести и методику, разрабатываемую в настоящей работе. Среди возможных альтернативных подходов следует упомянуть ионно-плазменную обработку (например, полимеров во фторсодержащей плазме), химическое или плазмохимическое осаждение гидрофобизаторов из паровой фазы, а также нанесение различных гидрофобных пленок из растворов, в том числе полимерных.

### *Применение сверхкритического $CO_2$ в качестве растворителя при нанесении гидрофобизирующих покрытий*

Реализованный нами метод следует схеме получения ультрагидрофобной поверхности путем нанесения однородной пленки гидрофобизатора из раствора в сверхкритической среде – сверхкритическом (СК) диоксиде углерода. Сверхкритическая среда является высокоподвижным (как газ), но плотным (как жидкость) флюидом. Ее применение в качестве растворителя, из которого наносится гидрофобизирующее покрытие, имеет ряд принципиальных преимуществ по сравнению с использованием традиционных жидких растворителей. Так, очень важно, чтобы в результате гидрофобизации вся поверхность, потенциально доступная каплям воды, была покрыта однородной тонкой пленкой гидрофобного материала. Если стенки глубоких пор останутся немодифицированными, то в них возможна конденсация паров воды, что, очевидно, приведет к потере поверхностью ультрагидрофобности [15–17].

При использовании жидкого раствора гидрофобизатора возникает проблема его проникновения в узкие поры. Действительно, если жидкий растворитель плохо смачивает гидрофобизуемую подложку, то поверхность глубоких пор останется немодифицированной, что не позволит индуцировать ультрагидрофобные свойства такой пористой структуры. Напротив, если жидкий растворитель хорошо смачивает модифицированную поверхность, то при уходе растворителя из пор капли высыхающего раствора могут вызвать деstrukцию нанесенного тонкопленочного покрытия и даже самой пористой структуры в результате действия сил поверхностного натяжения. Необходимость нанесения именно тонкой пленки гидрофобизирующего агента обусловлена требованием сохранения морфологии развитой поверхности. В частности, очевидно, что при гидрофобизации пористой структуры элементов сенсоров, мембран, газодиффузионных слоев и т.п. открытые поры должны оставаться открытыми для сохранения оптимизируемых функциональных и транспортных свойств пористого материала. Указанные проблемы могут быть решены с помощью предлагаемого метода нанесения гидрофобизирующих покрытий из СК  $CO_2$ .

В литературе описан ряд подходов к использованию сверхкритических технологий для нанесения модифицирующих покрытий на поверхность твердых подложек. запатентован способ нанесения низкомолекулярных политетрафторэтилена и других фторсодержащих полимеров из паровой фазы при давлении, близком к атмосферному (10–200 кПа) [18]. Недостатком этого способа является его применимость только для низкомолекулярных или олигомерных соединений, облада-

ющих достаточной летучестью. С другой стороны, известно [19–22], что ряд гидрофобных фтор- и кремнийсодержащих полимеров растворяется в СК  $\text{CO}_2$  при условиях, реализуемых в лаборатории. Поэтому очевидным решением проблемы является нанесение гидрофобных полимеров не из газовой фазы, а из их растворов в СК  $\text{CO}_2$ .

Двумя наиболее широко используемыми методами применения СК  $\text{CO}_2$  для формирования тонкопленочных покрытий являются метод быстрого расширения сверхкритических растворов или дисперсий – RESS (rapid expansion of supercritical solutions) [23–34] и метод сверхкритического осадителя – SAS (supercritical antisolvent) [35–42]. Оба метода основаны на использовании пары растворитель–осадитель для конкретного полимерного материала. В методе RESS раствор полимера в СК  $\text{CO}_2$  через сопло инжектируется в газовую среду, где полимер теряет растворимость и осаждается на поверхность подложки (газовая фаза, таким образом, является осадителем). В методе SAS, наоборот, раствор полимера в обычном жидком растворителе инжектируется в СК  $\text{CO}_2$ , который в данном случае служит осадителем. В обоих случаях морфология сформированного покрытия определяется кинетикой процесса конденсации полимерного материала, и покрытие, как правило, имеет неоднородную гранулярную структуру. Очевидно, что с помощью этих подходов можно формировать ультрагидрофобные покрытия на гладких подложках, если использовать гидрофобный материал. Стоит, правда, отметить, что, несмотря на многочисленные примеры формирования покрытий по методам RESS или SAS, в литературе не описаны результаты исследования их гидрофобности. Однако оба эти подхода неприменимы, если необходимо однородно гидрофобизовать пористую или шероховатую подложку (причем без искажения ее морфологии) путем осаждения на всю ее доступную поверхность тонкой и однородной полимерной пленки.

Поэтому представляется перспективным иной подход: использовать СК  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя в процессе осаждения гидрофобизирующего полимерного материала на развитую поверхность без применения каких-либо осадителей (но, возможно, с добавлением соразтворителей для увеличения растворяющей способности СК  $\text{CO}_2$ ). Это подразумевает экспозицию обрабатываемой поверхности в ячейке высокого давления, содержащей раствор полимера в СК  $\text{CO}_2$ .

Сходные экспериментальные схемы дали хорошие результаты при нанесении на различные подложки однородных покрытий из различных технологически перспективных материалов: полимеров [43–45], органических соединений [46, 47], а также кремнийорганических [48] и металлоорганических прекурсоров [49–51] с последую-

щим их восстановлением в ультратонкие металлические пленки или наночастицы. Опубликованы данные, свидетельствующие о перспективности использования СК  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя при формировании самоорганизованных монослоев, характеризующихся высокой однородностью [52–56]. Однако применение метода осаждения покрытий из СК  $\text{CO}_2$  для увеличения гидрофобности подложек не описано.

Следует подчеркнуть следующие принципиальные преимущества использования СК  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя при формировании тонкопленочных гидрофобизирующих покрытий на шероховатых (пористых) материалах. Во-первых, растворяющая способность СК  $\text{CO}_2$  существенно зависит от температуры и давления, что позволяет экспериментально определить и реализовать оптимальную динамику осаждения полимерных пленок с возможностью регулирования толщины покрытия, в том числе и в нанометровом диапазоне. Во-вторых, в силу своих свойств, сверхкритический флюид заполняет весь предоставленный объем (как газ) и способен проникать в любые открытые поры, на стенки которых из раствора будет осаждаться гидрофобизирующий полимер. В-третьих, при атмосферном давлении отсутствует жидкая фаза  $\text{CO}_2$ , что исключает реорганизацию осаждаемого на поверхность пор полимерного покрытия под влиянием сил поверхностного натяжения при уходе растворителя и, одновременно, снимает проблему остаточного растворителя. Стоит также отметить экологическую чистоту и дешевизну  $\text{CO}_2$ .

Ранее мы показали, что осаждением фторсодержащих полимерных молекул из СК  $\text{CO}_2$  на атомарно-гладкие поверхности кристаллических подложек из слюды и высокоориентированного пиролитического графита можно формировать ультратонкие (нанометровой толщины) покрытия, имеющие высокую степень однородности [57–62]. Схожий подход позволил нанести защитное покрытие из перфторированного полимера на поверхность дисперсных микрочастиц и получить композиционный материал со структурой “ядро–оболочка” [63, 64]. Однако покрытия, приготовленные на указанных поверхностях, не являлись ультрагидрофобными, поскольку отсутствовала необходимая для реализации “эффекта лотоса” двухуровневая шероховатость. В данной работе мы используем ранее апробированный подход для формирования ультрагидрофобных поверхностей, характеризующихся углом смачивания водой до  $150^\circ$  и более.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

В качестве основного материала гидрофобного полимерного покрытия, наносимого на повер-

ность шероховатых подложек, был выбран ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) “Форум” (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал, Институт химии ДВО РАН, Россия). Этот коммерческий материал является продуктом термогазодинамической деструкции промышленного политетрафторэтилена и состоит из смеси низкомолекулярных и олигомерных перфторированных линейных цепей  $(-CF_2-)_n$  со средним числом звеньев  $n \approx 100$ . Наряду с этим, использовали сополимер Teflon AF2400 (DuPont, США) – поли(4,5-дифтор-2,2-бистрифторметил-1,3-диоксол-со-тетрафторэтилен) с содержанием диоксол-групп 87 мол. %. При реализации метода RESS использовали октакозан –  $C_{28}H_{58}$  (Aldrich).

В качестве подложек были протестированы различные пористые и шероховатые материалы: полимерные трековые мембраны, микропористые и композиционные полимерные структуры, пористые тканые и нетканые материалы, наноструктурированные и кристаллические поверхности. В данной работе приведены результаты только для тех подложек, для которых удалось повысить угол смачивания водой до значений  $>130^\circ$ , т.е. превышающих максимально достижимое значение для гладких гидрофобных подложек.

#### *Экспериментальная установка*

$CO_2$  высокой степени чистоты ( $>99.997\%$ , ОАО Линде Газ Рус, Россия) переводили в сверхкритическое состояние (температура выше  $31.1^\circ C$ , давление более 7.4 МПа) с помощью установки высокого давления, схематически изображенной на рис. 1. Установка включает в себя реакционную кювету 1 для экспозиции подложки 2, жидкостной термостат 3 для стабилизации температурного режима экспозиции, систему вентиля 4, капиллярных линий 5 и манометров 6 для подачи СК  $CO_2$  в кювету, ручной генератор давления 7 для перевода  $CO_2$  в сверхкритическое состояние и баллон с  $CO_2$  8.

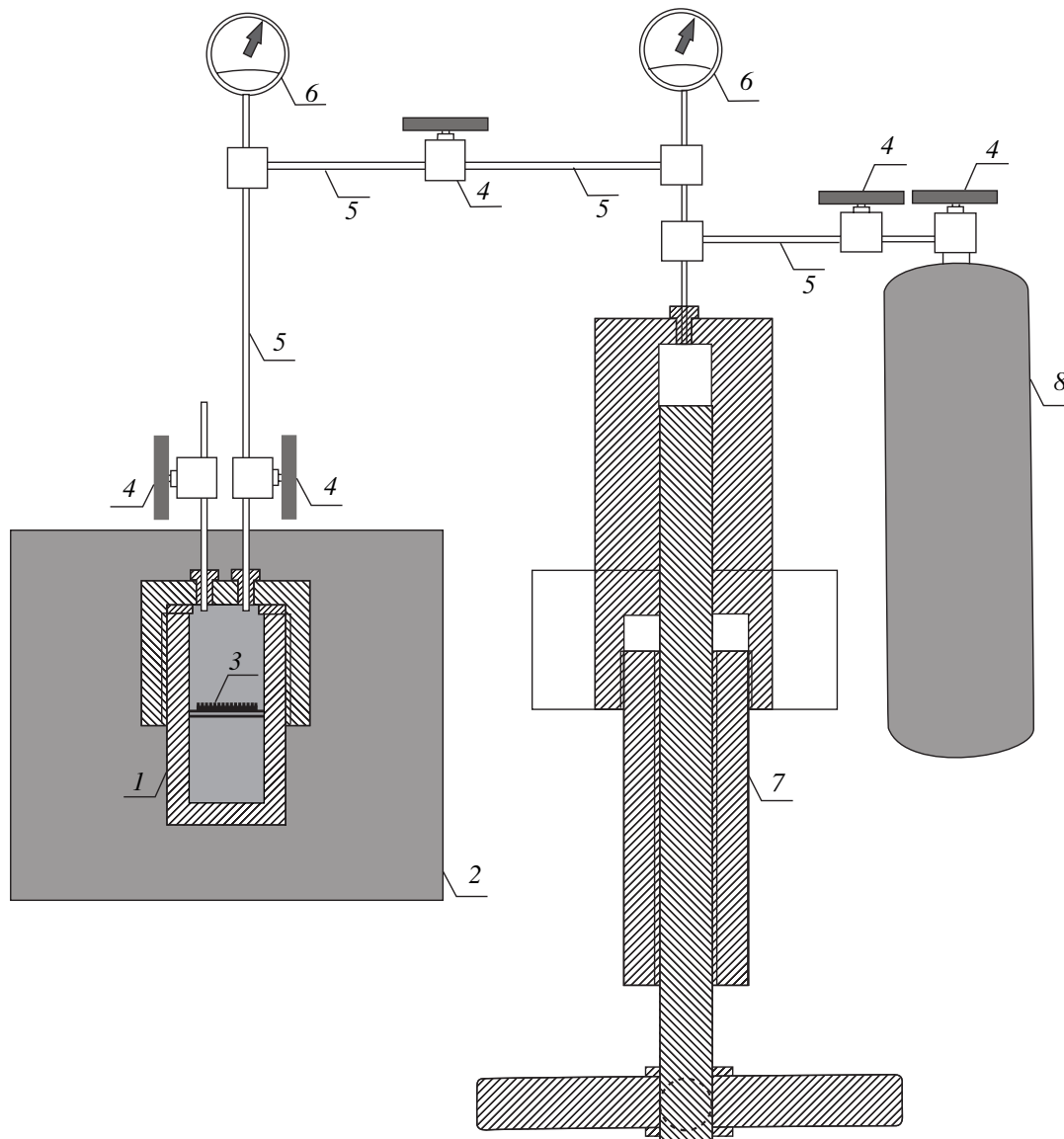
#### *Методика гидрофобизации*

Модификацию подложек с помощью гидрофобизирующих агентов проводили по следующей процедуре. Перед началом эксперимента реакционную кювету объемом 10 мл тщательно промывали последовательно различными растворителями, в том числе, на завершающей стадии, СК  $CO_2$ . Затем в кювету помещали подлежащую экспозиции подложку площадью около  $1\text{ см}^2$  и навеску полимера требуемой массы. Массу полимера предварительно определяли на высокоточных аналитических весах Ohaus AP-250D (Ohaus Corp., США), характеризующих стандартным отклонением измерений на уровне  $2 \times 10^{-5}$  г. В случае полного растворения или диспергирования полимерного матери-

ала отношение массы навески и объема кюветы определяло концентрацию раствора или дисперсии. Массу навески выбирали таким образом, чтобы значения концентрации лежали в диапазоне 0.01–0.1 г/л. Кювету закрывали, герметизировали и продували  $CO_2$  для удаления следов воздуха и воды, Затем с помощью генератора давления 7 через систему капилляров 5, снабженную вентилями 4 и манометрами для контроля давления 6, создавали в кювете, помещенной в жидкостной термостат 3, требуемое давление при заданной температуре. Температурный режим в процессе экспозиции устанавливали с помощью автоматизированной системы поддержания температуры, управляющей термостатом. Экспозицию образца проводили в течение 2–4 ч, после чего осуществляли декомпрессию кюветы выпуском  $CO_2$ . В процессе выпуска  $CO_2$  температуру кюветы поддерживали на уровне, превышающем критическое значение  $31.1^\circ C$ , для предотвращения формирования в кювете жидкого  $CO_2$ . Скорость выхода  $CO_2$  составляла 0.1–1 г/с. При больших скоростях кювета значительно охлаждалась в силу эффекта дросселирования (что могло приводить к нежелательному образованию жидкой фазы  $CO_2$  в кювете и к конденсации влаги на переохлажденном образце после вскрытия кюветы). После декомпрессии кювету разбирали, модифицированную подложку извлекали и исследовали ее гидрофобность, измеряя угол смачивания водой на установке Фемтоскан Радиан (Центр перспективных технологий, Россия).

В рамках исследований мы не ставили перед собой задачу определить границы области растворимости применяемых гидрофобизаторов в СК  $CO_2$  (граничные значения температуры и давления). Мы лишь фиксировали, что при тех или иных выбранных параметрах эксперимента (задаваемых температурой и давлением в кювете) имеет место полное или частичное растворение навески того или иного полимерного гидрофобизатора. Это детектировалось после завершения экспозиции образца по отсутствию на дне кюветы гидрофобизатора, помещенного туда в начале эксперимента, и его переосаждению на всю доступную поверхность внутренней части кюветы.

Проведенные эксперименты показали, что условиями экспозиции, позволяющими индуцировать ультрагидрофобность модифицируемых поверхностей, являются следующие: температура  $65^\circ C$ , давление 65 МПа, время экспозиции 3 ч. Декомпрессия должна проводиться при температуре  $40^\circ C$  со скоростью 0.5 г/с. Эти параметры использовались в большинстве случаев в качестве стандартных (ниже обозначаемых как “стандартные условия экспозиции”). Незначительные вариации температуры, давления и времени экспозиции, температуры и скорости декомпрессии вблизи указанных значений в пределах, соответственно,



**Рис. 1.** Схема установки высокого давления для нанесения покрытий из растворов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  на поверхность подложек: 1 – реакционная кювета, 2 – жидкостной термостат, 3 – экспонируемая подложка, 4 – вентили, 5 – капилляры, 6 – манометры, 7 – ручной плунжерный генератор давления, 8 – баллон с  $\text{CO}_2$ .

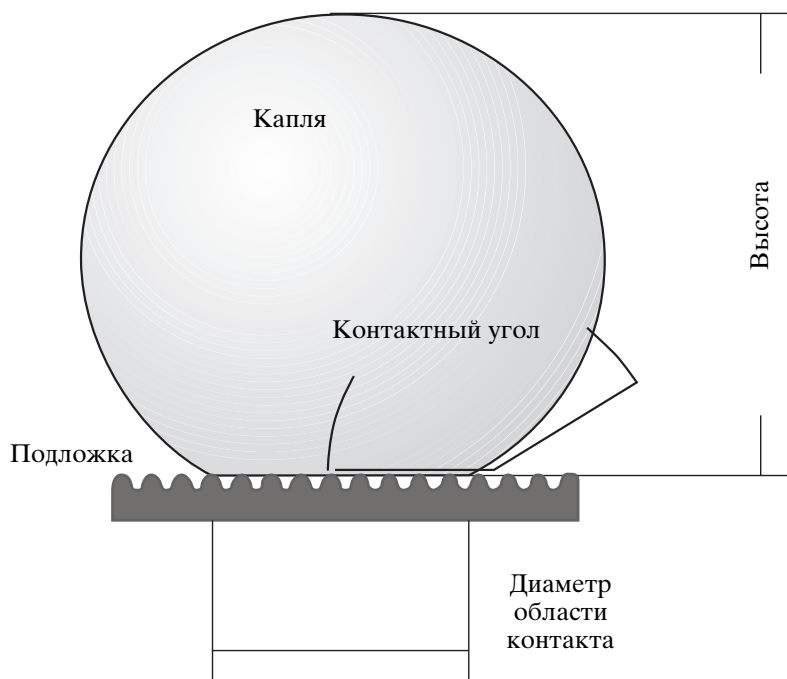
$10^\circ\text{C}$ , 10 МПа, 1 ч,  $5^\circ\text{C}$ , 0.1–1 г/с, не оказывали заметного влияния на получаемые численные характеристики степени ультрагидрофобности (измеряемые значения краевого угла воды).

Однако было обнаружено, что при меньших значениях температуры и давления ухудшается растворимость полимерного гидрофобизатора в СК  $\text{CO}_2$ . При более низкой температуре декомпрессии  $\text{CO}_2$  переходит в жидкое состояние, и его уход сопровождается негативным действием на осажденные структуры капиллярных сил. При более высокой скорости декомпрессии кювета переохлаждается из-за эффекта дросселирова-

ния, что может приводить к формированию жидкого или даже твердого  $\text{CO}_2$  в кювете и также нарушать морфологию осажденных покрытий.

#### *Методика определения угла смачивания*

На поверхность подложки помещали каплю тестовой жидкости (воды) объемом несколько микролитров и в течение 1000 с (17 мин) с помощью цифровой камеры фиксировали динамику изменения ее геометрии. При этом с помощью адаптированного программного обеспечения проводили измерения зависимости от времени следующих геометрических параметров капли: высоты над



**Рис. 2.** Измеряемые геометрические параметры капли, сидящей на подложке: краевой угол  $\theta$ , высота над подложкой  $h$ , диаметр области контакта  $s$ .

подложкой  $h$ , диаметра области контакта с подложкой  $s$  и краевого угла  $\theta$ , см. рис. 2.

В приближении сферической геометрии капли значение угла смачивания может быть вычислено независимо, исходя из измеренных значений  $h$  и  $s$ , с помощью получаемого из элементарного геометрического анализа соотношения

$$\theta' = \begin{cases} \arcsin\left(\frac{sh}{s^2/4 + h^2}\right) & h < s/2 \\ \pi - \arcsin\left(\frac{sh}{s^2/4 + h^2}\right) & h > s/2. \end{cases} \quad (3)$$

Как показал анализ, при больших абсолютных величинах краевого угла значения  $\theta$  и  $\theta'$  начинают различаться, что обусловлено деформациями и отклонениями формы капли от сферической. Разница в значениях  $\theta$  и  $\theta'$  может составлять до  $10^\circ$ . Нарушение применимости модели сферической капли означает, что рассчитанные значения “геометрического” краевого угла  $\theta'$  занижены. Однако в некоторых случаях прямые измерения краевого угла  $\theta$  были затруднены (например, в силу нечетких границ капли или излишней шероховатости подложки, блокирующей визуальное наблюдение

области контакта). Поэтому при анализе мы использовали усредненное значение краевого угла

$$\theta'' = \frac{\theta + \theta'}{2},$$

принимая во внимание, что полученное таким способом значение краевого угла может быть занижено на несколько градусов, но считая, что это не приводит к искажениям общей тенденции его изменения во времени.

Измеренные геометрические параметры капли позволяют рассчитать площадь ее контакта с подложкой  $S_a$ :

$$S_a = \pi s^2/4, \quad (4)$$

а также объем капли  $V$  (в приближении ее сферической геометрии):

$$V = \pi h^3 \left( \frac{s}{2h \sin \theta} - \frac{1}{3} \right). \quad (5)$$

Для указанных измеренных и рассчитанных величин были проанализированы их зависимости от времени.

Объем капли уменьшается с течением времени за счет испарения. Однако, наряду с испарением через свободную поверхность, существует возможность проникновения жидкости из капли в пористую подложку через область их контакта. Такое проникновение служит индикатором недостаточ-

ной ультрагидрофобности (ультраводорепеллентности) подложки. Проникновение влаги в пористую структуру подложки существенно уменьшает значения краевого угла и увеличивает его гистерезис. Ожидается, что нанесение тонкого и однородного полимерного покрытия на всю поверхность открытых пор должно предотвратить проникновение и конденсацию влаги в пористой структуре. Таким образом, оценка сорбционного поведения подложки по отношению к находящейся на ее поверхности капле дает важную дополнительную информацию о качестве гидрофобизации шероховатой подложки, механической стабильности покрытия и его влиянии на пористую структуру подложки и может служить критерием при сравнительном анализе характеристик получаемых материалов.

Поэтому было необходимо разработать способ, позволяющий разделить вклады двух механизмов уменьшения объема капли: за счет испарения и за счет проникновения воды в пористую структуру подложки. В эксперименте наблюдаются два основных сценария изменения геометрии сидящей капли.

**Сценарий I** – краевой угол не изменяется с течением времени, площадь области контакта и объем капли монотонно уменьшаются, – это соответствует отсутствию гистерезиса краевого угла в сочетании с испарением капли.

**Сценарий II** – краевой угол монотонно уменьшается со временем до определенного значения, при этом площадь области контакта постоянна, а объем капли также уменьшается, – это соответствует наличию гистерезиса краевого угла в сочетании с испарением капли. Гистерезис краевого угла может косвенно свидетельствовать о проникновении влаги в пористую или шероховатую структуру, что надлежит учитывать при анализе результатов.

Иногда могут наблюдаться переходные случаи, когда затруднительно однозначно приписать наблюдаемую тенденцию сценарию I или II.

С учетом наличия двух основных указанных сценариев была проанализирована задача испарения капли через свободную поверхность. Решение этой задачи позволит разделить вклады испарения и сорбции в уменьшение объема, сравнивая динамику изменения объема двух капель – реперной, находящейся на несорбирующей подложке, и тестируемой, находящейся на потенциально сорбирующей подложке, в тождественных условиях эксперимента.

Если предположить, что поток испаряющейся воды с поверхности капли  $J$  определяется только разностью между текущим значением парциального давления паров воды и давлением ее насыщенных паров (что позволяет рассматривать  $J$  в качестве параметра задачи), то уменьшение объ-

ема сферической капли  $V$  за счет испарения через свободную поверхность  $S$  описывается формулой

$$\rho \frac{dV}{dt} = -JS, \quad (6)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости. С учетом известных формул для объема и площади поверхности сферы это дифференциальное уравнение сводится к уравнению для радиуса капли  $r$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{J}{\rho},$$

решение которого, линейное относительно времени, с учетом начального условия (начальный объем капли равен  $V_0$ ), позволяет получить следующую формулу, описывающую изменение во времени объема капли за счет испарения:

$$V(t) = V_0 \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3, \quad (7)$$

где характерный параметр  $\tau$  с размерностью времени определяется формулой

$$\tau = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{\rho V_0^{1/3}}{J}.$$

Модельная зависимость вида (6) справедлива для случая испарения сферической капли в предположении о независимости потока  $J$  от наличия подложки и степени насыщения паров вблизи капли, определяемой только внешними условиями (испарение в хорошо перемешиваемую атмосферу, когда скорость испарения мала по сравнению со скоростью диффузии паров в окружающей среде).

Реальная задача испарения капли, находящейся на поверхности подложки, сложнее, в частности, потому, что в уравнении (6) присутствуют три зависящих от времени неизвестных (см. формулы (4), (5)): высота капли над подложкой  $h$ , диаметр области контакта  $s$  и угол смачивания  $\theta$ .

Однако использование очевидных тригонометрических соотношений позволяет выразить одно из неизвестных через два других. Далее, с учетом отмеченного выше наблюдения в большинстве случаев двух основных экспериментальных сценариев, можно сделать дополнительные упрощающие предположения о постоянстве во времени либо краевого угла  $\theta$  (сценарий I), либо диаметра области контакта  $s$  (сценарий II). Это позволяет свести дифференциальное уравнение, описывающее процесс испарения капли, к уравнению относительно одной искомой функции, зависящей от времени, что допускает его интегрирование. В первом случае – постоянного краевого угла (отсутствие гистерезиса, сценарий I) – оказывается, что высота капли линейно уменьшается с течением времени, а изменение объема во времени описы-

вается уравнением вида (7). Аналитическое выражение для постоянной времени  $\tau$  в этом случае несколько более громоздко и включает тригонометрические функции  $\theta$ , которые, однако, в силу постоянства последнего, могут рассматриваться лишь как дополнительные числовые множители. Во втором случае – постоянного диаметра области контакта (наличие выраженного гистерезиса смачивания, сценарий II) – поиск аналитического решения затруднен, см. работу [65]. В переходных случаях, когда поведение капли на подложке комбинирует основные черты сценариев I и II, анализ экспериментальных зависимостей с помощью аналитических решений еще более усложняется.

Поэтому мы использовали иной подход и анализировали экспериментально полученные зависимости с помощью численных методов. Действительно, зная в каждый момент времени текущие значения геометрических параметров капли, можно рассчитать текущее значение ее свободной поверхности по формуле

$$S' = \frac{\pi h s}{\sin \theta}. \quad (8)$$

Далее, при разбиении временной эволюции изменения объема капли  $V(t)$  на отдельные малые промежутки времени, в течение которых можно считать значение  $S'$  постоянным, справедлива следующая аппроксимация малого уменьшения объема за текущий интервал времени  $\Delta t$ :

$$V(t_1) = V(t_{i-1}) - \frac{J}{\rho} S'(t_{i-1}) \Delta t, \quad (9)$$

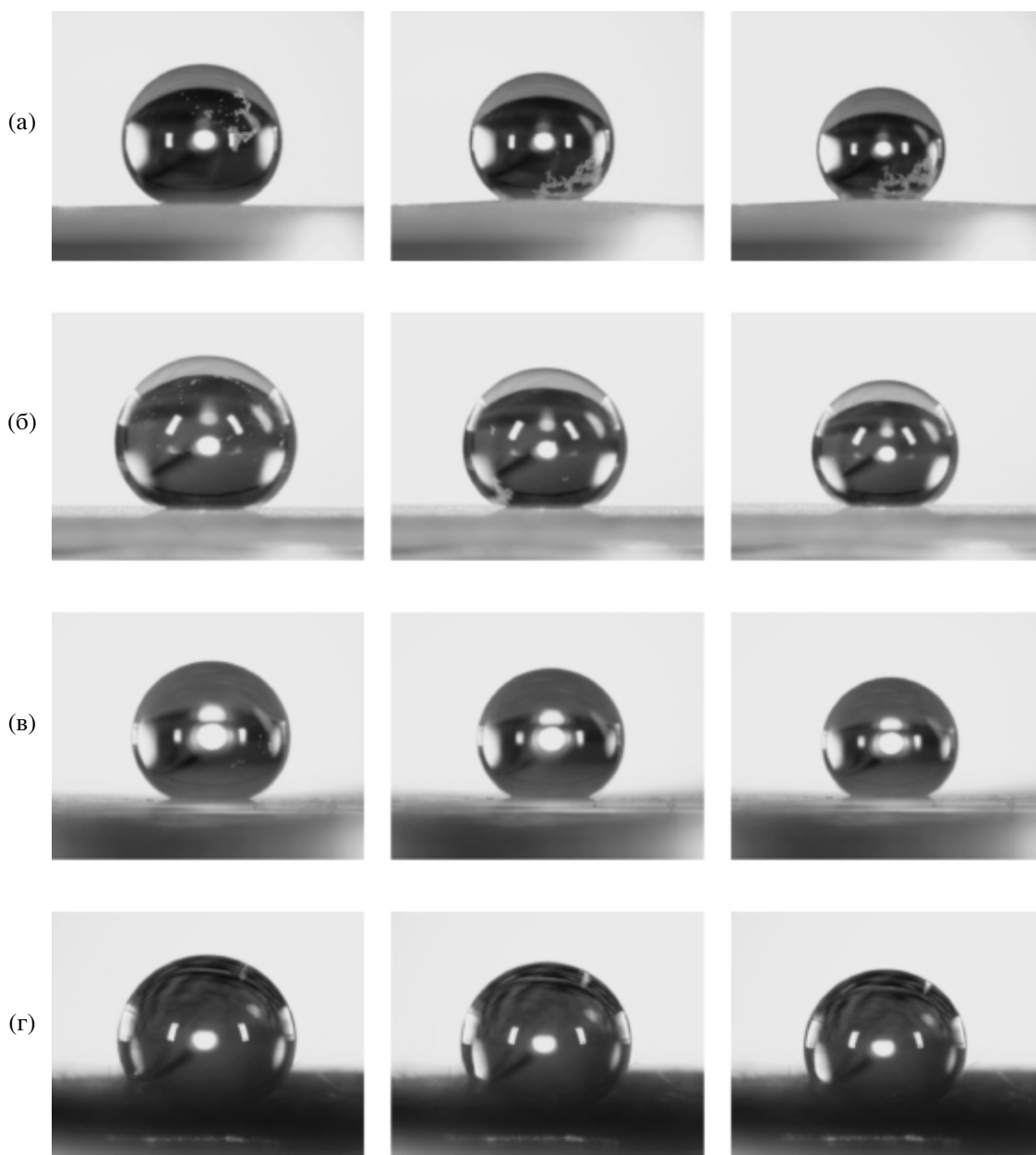
которая является, с очевидностью, конечно-разностной формой записи уравнения (6). Численная аппроксимация экспериментальных зависимостей  $V(t)$  конечной разностью (9) и поиск наилучшего коэффициента аппроксимации  $J/\rho$  позволяет найти поток испарения  $J$ , определяемый условиями эксперимента (относительной влажностью). В тождественных условиях можно считать поток испарения для всех капель одинаковым (в приближении независимости процесса испарения от наличия подложки). Это позволяет проводить реперные измерения скорости испарения капель на поверхностях заведомо несорбирующих подложек (кристаллов, водонепроницаемых полимеров, например, политетрафторэтилена и т.п.). При этом, аппроксимируя экспериментальные зависимости  $V(t)$  конечной разностью (9), можно определить поток испарения  $J$  и использовать полученное значение для анализа уменьшения объема капель на шероховатых подложках, потенциально способных к сорбции. Такой анализ позволяет сделать вывод о том, описывается ли динамика уменьшения объема капли на шероховатой подложке исключительно испарени-

ем и, если нет, какой вклад в это уменьшение дает процесс сорбции влаги подложкой. Естественно, задача создания ультраводорепеллентных шероховатых поверхностей требует минимизации проникновения влаги в подложку, поэтому подобный анализ позволяет судить о качестве ультрагидрофобизованной поверхности.

Дополнительную косвенную информацию об этом часто дает также величина гистерезиса краевого угла: большой гистерезис свидетельствует об определенном проникновении воды в пористую или шероховатую подложку и/или о реорганизации ее структуры в области контакта с каплей. Поэтому малый гистерезис краевого угла является необходимым атрибутом ультрагидрофобной водорепеллентной поверхности. Действительно, большие значения гистерезиса краевого угла означают, что плохая смачиваемость подложки является временным явлением при контакте ее поверхности с водой или влажной атмосферой, и смачиваемость будет улучшаться по мере проникновения влаги в подложку. Следовательно, такую поверхность нельзя считать истинно ультрагидрофобной.

Традиционно, согласно литературным данным, гистерезис смачивания определяют экспериментально, измеряя разницу между наступающим и отступающим углами смачивания, сначала увеличивая, а потом уменьшая объем капли (например, с помощью микрошприца). Мы обнаружили, что гистерезис краевого угла часто зависит от длительности контакта капли с подложкой, причем эта зависимость особенно велика при малых временах контакта. Поэтому мы отказались от традиционной методики непосредственного определения гистерезиса смачивания и лишь оценивали его по общему уменьшению краевого угла капли, в течение длительного времени контактирующей с подложкой. Поскольку скорость испарения капель определялась текущими условиями эксперимента, в качестве реперных выбирали начальный момент времени и соответствующий 50%-ному уменьшению объема сидящей капли в результате ее испарения. Такую оценку мы использовали для сравнительного анализа различных гидрофобизованных подложек. На практике наличие гистерезиса краевого угла приводит к “прилипанию” капли к смоченной области поверхности, и площадь области контакта остается неизменной до тех пор, пока краевой угол не уменьшится до значения, соответствующего углу оттекания. Выраженный гистерезис смачивания может являться следствием разрушения покрытия в области контакта и в этом случае служит индикатором стабильности нанесенных покрытий.





**Рис. 3.** Динамика изменения во времени геометрии капель воды на поверхностях: а – бумаги с покрытием из УПТФЭ, б – графита с покрытием из УПТФЭ, в – слюды с покрытием из октакозана, г – углеродной ткани с покрытием из Teflon AF2400. Справа налево: сразу после нанесения, спустя 500 и 1000 с. Размер кадров  $4.4 \times 3.5 \text{ мм}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Модификация бумаги осаждением покрытия из УПТФЭ*

Задача однородной и глубокой гидрофобизации поверхности бумаги имеет важное прикладное значение в силу востребованности подобной технологии в полиграфической промышленности, при производстве фотоматериалов и т.п. Поэтому представлялось интересным применить способ нанесения однородного покрытия из УПТФЭ марки “Форум” из СК  $\text{CO}_2$  на поверхность имеющей по-

ристую структуру бумаги и затем исследовать ее смачиваемость водой.

Модификацию поверхности бумаги (Canon, “офисная”) нанесением УПТФЭ-покрытия из СК  $\text{CO}_2$  проводили в стандартных условиях (см. выше). Результаты наблюдений за каплями воды на поверхностях исходной и гидрофобизованной бумаги приведены на рис. 3а и 4 и суммированы в таблице. Они свидетельствуют о том, что капли воды ведут себя согласно определенному выше сценарию II (наличие выраженного гистерезиса смачивания): по мере испарения капли площадь области контакта

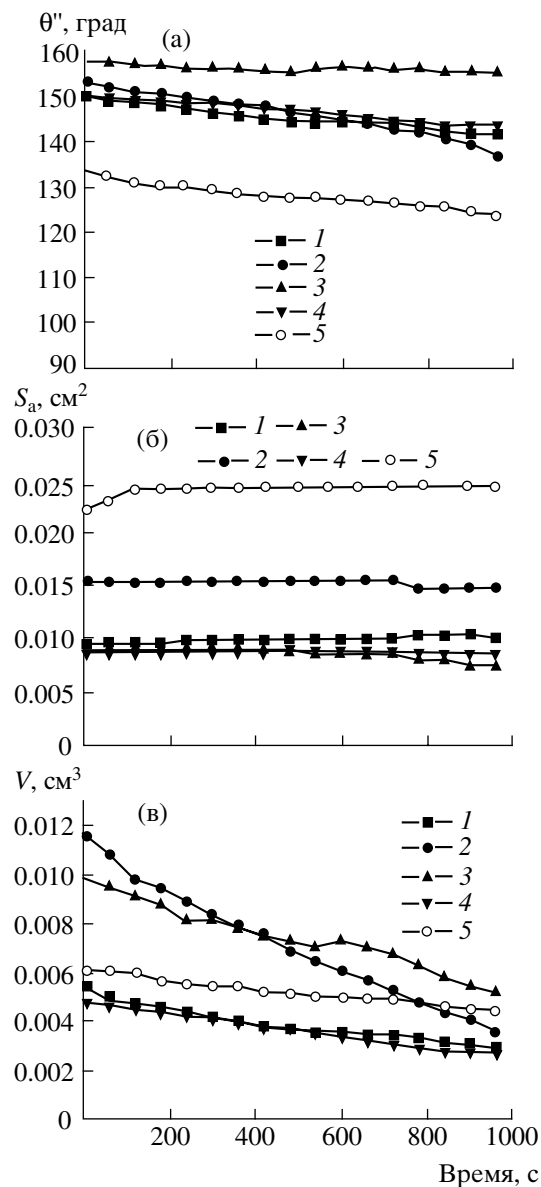
остается неизменной в течение всего времени наблюдения, при этом краевой угол монотонно уменьшается. После нанесения гидрофобного УПТФЭ-покрытия из СК  $\text{CO}_2$  поверхность бумаги демонстрирует ультрагидрофобные свойства (начальный краевой угол  $\sim 150^\circ$ ). Сравнение динамики изменения объема капель на поверхностях исходного (немодифицированного) образца бумаги и несорбирующего материала (ПТФЭ), позволило сделать вывод, что детектируемое уменьшение объема капли обусловлено как испарением воды, так и ее проникновением в пористую подложку. Результаты аналогичного анализа для образцов бумаги, экспонированной в СК  $\text{CO}_2$ , содержащем гидрофобизирующий агент, показали отсутствие детектируемого вклада в уменьшение объема капли за счет сорбции воды пористой подложкой.

Наблюдаемый значительный гистерезис смачивания как для модифицированной, так и исходной поверхностей бумаги позволяет предположить, что структура подложки изменяется в области контакта с тестовой каплей воды и определенное, хотя и не всегда обнаруживаемое экспериментально проникновение воды в пористую структуру имеет место в обоих случаях. Об этом косвенно свидетельствует визуально наблюдаемое локальное набухание поверхности бумаги вблизи области контакта даже для образца, модифицированного нанесением покрытия из УПТФЭ. По-видимому, это может быть результатом недостаточной механической стабильности гидрофобного покрытия из данного материала на поверхности данной пористой подложки.

*Модификация шероховатых углеродных материалов осаждением покрытия УПТФЭ*

Пористые и шероховатые углеродные материалы широко применяются в промышленности, в том числе в области высоких технологий, являясь компонентами фильтров, сорбентов, газодиффузионных слоев, электродов. Актуальной задачей при реализации многих конкретных приложений является нанесение тонкого и однородного функционального полимерного покрытия (например, гидрофобного) на всю доступную поверхность пористого углеродного материала. При этом покрытие не должно изменять морфологию и свойства материала (пористость и распределение пор по размерам, проводимость).

В этой связи представлялось интересным применить способ нанесения однородного фторсодержащего покрытия из СК  $\text{CO}_2$  на поверхность пористого наногликольного материала (наногликолит), полученного плазмохимическим синтезом из газовой фазы. Этот материал представляет собой углеродную пленку, осажденную на поверхность кремниевой подложки и состоящую из наноразмерных кристаллитов гликолит [66, 67].



**Рис. 4.** Динамика изменения во времени краевого угла  $\theta''$  (а), площади контактной площадки  $S_a$  (б) и объема  $V$  (в) капель воды на поверхностях: 1 – бумаги с покрытием из УПТФЭ, 2 –исходного наногликолит, 3 – наногликолит с покрытием из УПТФЭ, 4 – слюды с покрытием из октакозана, 5 – углеродной ткани с покрытием из Teflon AF2400.

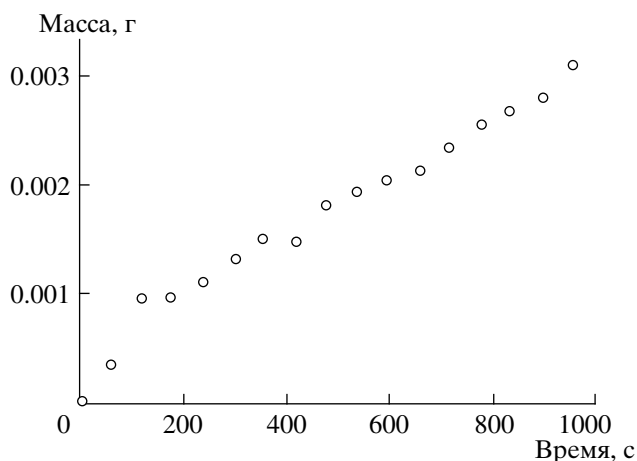
Результаты изучения смачиваемости водой исходного наногликолит и гидрофобизованного нанесением УПТФЭ из СК  $\text{CO}_2$  приведены на рис. 3б и 4 и в таблице. Они свидетельствуют о том, что капли воды на поверхности исходного наногликолит демонстрируют поведение, близкое к задаваемому сценарием II (наличие выраженного гистерезиса краевого угла), тогда как после нанесения гидрофобного покрытия – поведение, близкое сценарию I (отсутствие значительного гистерезиса).

Результаты наблюдений за изменениями геометрии сидящих капель воды на поверхностях исследованных подложек в процессе испарения. Приведены также результаты анализа проникновения жидкости в пористую структуру подложки. Классификацию сценариев см. выше

Подложка	Краевой угол, град		Площадь контактной площадки, см <sup>2</sup>		Проникновение воды в пористую структуру подложки	Сценарий
	сразу после нанесения капли	при 50%-ном уменьшении объема капли	сразу после нанесения капли	при 50%-ном уменьшении объема капли		
Бумага	84	50	0.075	0.075	есть	II
Бумага с покрытием УПТФЭ	150	141	0.0095	0.0098	нет	II
Наноструктурированная графитовая подложка	153	143	0.015	0.015	есть	II
Наноструктурированная графитовая подложка с покрытием УПТФЭ	158	154	0.009	0.007	нет	I
Слюда	0	–	–	–	–	–
Слюда с покрытием из октакозана	150	142	0.0088	0.0083	нет	I, II
Углеродная ткань	119	50	0.032	0.065	есть	II
Углеродная ткань с покрытием из Teflon AF2400	133	116	0.022	0.024	нет	II

Как исходная, так и модифицированная нанесением УПТФЭ поверхности нанографита проявляют ультрагидрофобные свойства (краевой угол  $>150^\circ$ ) на начальном этапе контакта с каплей воды. Динамика изменения объема капли изучалась как на поверхности пористого нанографита в исходном состоянии и после нанесения покрытия УПТФЭ, так и, в качестве контроля, на

гладкой поверхности пиролитического графита. Сравнение результатов, полученных, в тождественных экспериментальных условиях для поверхностей исходного нанографита и несорбирующего пирографита, позволило сделать вывод, что детектируемое уменьшение объема капли обусловлено как испарением, так и проникновением влаги в пористую структуру немодифицированного нанографита. Для подложки из нанографита с нанесенным покрытием из УПТФЭ проникновения влаги в пористую структуру обнаружено не было.



**Рис. 5.** Сорбция воды пористой нанографитовой подложкой через область ее контакта с сидящей каплей. Приведена зависимость массы сорбированной воды от времени.

Действительно, полученные данные позволяют непосредственно рассчитать потери массы воды, обусловленные сорбцией пористой нанографитовой подложкой. Для этого сначала с помощью численного анализа по формуле (9) определяли типичные значения потока испарения для капли воды такого же размера, помещенной на поверхность несорбирующего пирографита, в текущих условиях эксперимента (влажность воздуха, температура). Затем использовали полученное значение потока испарения для аппроксимации потерь на испарение тестируемой капли на поверхности пористого нанографита. Тогда разница между экспериментально наблюдаемыми потерями и рассчитанными потерями на испарение будет определять искомые сорбционные потери. График рассчитанной зависимости этих по-

ть от времени представлен на рис. 5. Оценка среднего сорбционного потока на единицу площади контакта капли и подложки  $S_a$  дала значение  $J \approx 2 \times 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup> с). Это значение превышает аналогичное, полученное для сорбционного потока через область контакта для капли, сидящей на подложке из бумаги (см. выше), примерно на порядок. Таким образом, исходный нанографит характеризуется большим начальным значением краевого угла воды и, в то же время, высокой сорбционной способностью по отношению к воде. Следовательно, в этом случае можно говорить только о “кажущейся” или “временной” водорепеллентности, постепенно исчезающей при контакте подложки с влагой. Действительно, по мере затопления пористой структуры подложки водой угол смачивания ее поверхности водой, очевидно, должен уменьшаться. Это и объясняет наблюдаемый экспериментально значительный гистерезис смачивания: значение краевого угла монотонно уменьшается по мере уменьшения объема капли, при этом площадь контактной области почти не изменяется. Можно предположить, что в области контакта происходит затопление пористой структуры подложки, и капля воды “прилипает” к поверхности.

Поэтому можно сделать важный вывод о недостаточности экспериментальных данных о больших начальных значениях краевого угла и малых начальных значениях гистерезиса краевого угла для отнесения той или иной поверхности к классу ультрагидрофобных. Для того чтобы такое заключение было обоснованным, необходимо исследовать динамику изменения водорепеллентности при достаточно продолжительном контакте подложки с тестирующей каплей. Представляется, судя по литературным данным, что четкое понимание этого отсутствует, поскольку вывод о “супергидрофобности” той или иной подложки в ряде случаев делается только на основании измерений начальных значений наступающего и отступающего краевых углов.

Модификация поверхности нанографита нанесением покрытия из УПТФЭ предотвращает сорбцию воды подложкой (детектируемое уменьшение объема капли обусловлено исключительно потерями на испарение). Таким образом, именно поверхность нанографита с нанесенным покрытием из УПТФЭ можно считать истинно ультрагидрофобной, поскольку она характеризуется высокими значениями и малым гистерезисом краевого угла воды и отсутствием сорбции воды пористой структурой подложки.

#### *Модификация гладких подложек осаждением гидрофобных октакозановых покрытий*

Индукция ультрагидрофобных свойств у гладких подложек требует не только однородной

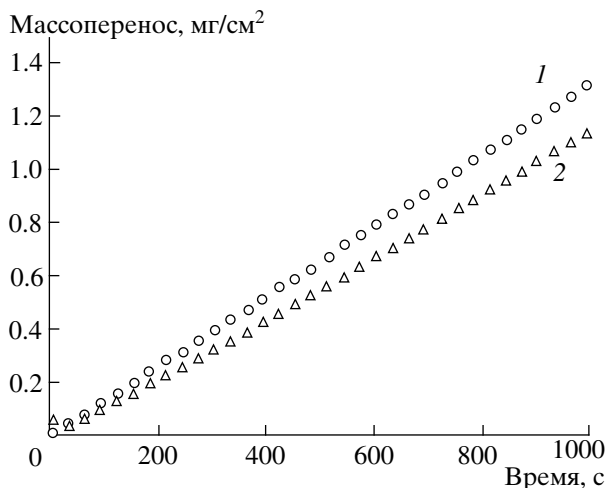
гидрофобизации их поверхности, но и придания ей определенной степени шероховатости для реализации условий проявления “эффекта лотоса”. Одним из способов увеличения шероховатости нанесенного на гладкую подложку гидрофобного покрытия является спонтанная кристаллизация осажденного материала. Перспективность такого подхода определяется его универсальностью: при спонтанном формировании шероховатой структуры нанесенного покрытия отпадает необходимость использования структурированных подложек для получения ультрагидрофобных материалов: в этом случае оказывается возможной ультрагидрофобизация любых поверхностей, в том числе бесструктурных (гладких).

Для отработки подхода, основанного на данном эффекте, мы протестировали модельную систему, полученную нанесением покрытия из октакозана на атомарно-гладкие кристаллические подложки из слюды и пирографита в стандартных условиях, описанных выше. Однако, следуя этому подходу, придать поверхностям ультрагидрофобные свойства не удалось: начальные значения угла смачивания водой составляли 120° и 20° для модифицированных поверхностей пирографита и слюды соответственно (для исходных поверхностей 60° и 0° соответственно).

Поэтому в следующей серии экспериментов покрытие из октакозана было нанесено на поверхность слюды по описанному выше методу RESS – быстрого расширения сверхкритических растворов. (Растворимость парафинов сравнимой молекулярной массы в СК CO<sub>2</sub> была исследована ранее [68–71]). Метод основан на помещении подлежащей модификации поверхности в струю раствора октакозана в СК CO<sub>2</sub>, выходящего из сопла реакционной кюветы. При расширении в потоке после выхода из сопла СК CO<sub>2</sub> переходит в газообразное состояние, а октакозан теряет растворимость и конденсируется на доступных центрах конденсации, в том числе, на поверхности подложки, формируя достаточно стабильное покрытие значительной толщины. Несмотря на широкое использование метода RESS в практике сверхкритических технологий, в литературе отсутствуют примеры его применения для получения ультрагидрофобных поверхностей.

Оказалось, что методом RESS удастся сформировать ультрагидрофобные покрытия на изначально гидрофильной (угол смачивания водой 0°) атомарно-гладкой поверхности слюды. Соответствующие результаты приведены на рис. 3в и 4, а также суммированы в таблице.

После нанесения на слюду октакозанового покрытия краевого угла воды достигает 150°. При испарении капли воды площадь области ее контакта с подложкой несколько уменьшается, однако в степени, недостаточной для полной компен-



**Рис. 6.** Транспорт паров воды через проницаемые тканые материалы: 1 – исходная углеродная ткань S-CCG5, 2 – ткань, модифицированная нанесением гидрофобного покрытия из Teflon AF2400.

сации гистерезиса краевого угла. Таким образом, наблюдаемая динамика капли является переходной между сценариями I и II и объясняется, возможно, частичным затоплением пор октакозанового покрытия водой (режим Венцеля с “прилипанием”, см. формулу (1)).

#### *Модификация тканых материалов осаждением покрытий из УПТФЭ и Teflon AF 2400*

Однородная и глубокая гидрофобизация тканей актуальна не только применительно к проблемам текстильной индустрии, но и при решении более широкого круга задач, включающего технологию получения различных сепарирующих или фильтрующих систем, а также биомедицинские приложения, использующие функциональные эластичные тканые материалы с регулируемой специфической проницаемостью.

Мы провели гидрофобизацию ряда тканых материалов, в том числе проводящей углеродной ткани S-CCG5 производства компании SAATI-group (Италия), в стандартных условиях с использованием сополимера Teflon AF 2400. Компания-производитель позиционирует эту ткань в качестве компонента газодиффузионных слоев для тех приложений, где требуется сочетание низкой плотности, высокой электронной проводимости, эластичности и сжимаемости материала. Результаты исследований с использованием данного материала приведены на рис. 3г и 4, а также суммированы в таблице. Оказалось, что разработанный подход действительно позволяет увеличить гидрофобность углеродной ткани и предотвратить сорбцию жидкой воды (в отсутствие покрытий ткань впитывала воду).

Для оценки влияния нанесенного гидрофобного покрытия на транспортные свойства тканых материалов по отношению к парам воды была применена простейшая методика, аналогичная широко известному технологическому методу “стаканчика”. В этом методе сосуд, содержащий летучую жидкость (воду), закрывается мембраной из тестируемого материала, и гравиметрически измеряется кинетика потери массы жидкости. По истечении некоторого времени график зависимости потери массы от времени выходит на линейную асимптоту, угол наклона которой позволяет оценить транспортные характеристики для молекул жидкости в данной мембране (тангенс угла наклона определяет проницаемость мембраны).

С помощью данной методики было обнаружено, что гидрофобизованный тканый материал с заблокированным транспортом жидкой воды (см. таблицу) сохранил высокую проницаемость по отношению к ее парам. Об этом свидетельствуют приведенные на рис. 6 графики зависимости потерь массы (нормированных на единицу площади поверхности мембраны) от времени для образцов исходной и модифицированной покрытием Teflon AF2400 углеродной ткани S-CCG5. Эксперименты проводили при одинаковых значениях температуры и относительной влажности. Видно, что гидрофобизация лишь незначительно снижает транспортные характеристики паров воды в ткани, по-видимому, главным образом, за счет блокировки поверхностной диффузии в ее порах.

Возможность сохранения морфологии пористой структуры подложки и свободного транспорта в ней паров воды при полной блокировке сорбции и транспорта жидкой воды за счет индуцированной поверхностной ультрагидрофобности особенно важна при использовании тканых материалов в качестве сепараторов, фильтров, газораспределительных слоев и “дышащих” гидрофобных (водоотталкивающих) материалов. Отметим, что проблема предотвращения затопления пористой углеродной структуры жидкой водой при сохранении беспрепятственного транспорта ее паров является актуальной при создании материалов газодиффузионных слоев топливных элементов. Традиционно эта проблема решается нанесением ПТФЭ из дисперсий, что требует значительного количества гидрофобизатора, осаждение которого частично блокирует транспорт газов. Нанесение более однородных покрытий меньшей толщины является важной технологической проблемой, которая может быть решена с помощью разрабатываемого подхода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ создания ультрагидрофобных поверхностей, состоящий в осаждении гидро-

фобизирующих покрытий из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода на шероховатую или пористую подложку. Этим способом проведена гидрофобизация ряда модельных поверхностей, смачиваемость которых (до и после нанесения покрытия) исследована путем анализа динамики изменений геометрии капли воды, сидящей на тестируемой подложке. Это позволило отследить уменьшение эффекта ультрагидрофобности при продолжительном контакте подложки и сидящей капли, оценить гистерезис смачивания и детектировать сорбцию жидкости пористой подложкой.

Установлено, что разработанный способ гидрофобизации позволяет придать ультрагидрофобные и ультраводорепеллентные свойства бумаге и наноструктурированным углеродным материалам. Кроме того, удалось создать ультрагидрофобные покрытия на атомарно-гладких подложках.

Требует дополнительного исследования проблема повышения стабильности и ресурса работы покрытий, формируемых с использованием СК  $\text{CO}_2$ . Возможным способом увеличения механической стабильности покрытий является использование фторорганических соединений, растворимых в СК  $\text{CO}_2$  и способных образовывать прочные химические связи с поверхностью подложки за счет присутствующих в их молекулах специальных “якорных” групп. В этой связи можно следовать парадигме, очерченной в работе [72].

Дальнейшее развитие апробированного метода может позволить, на наш взгляд, разработать конкретные способы придания ультрагидрофобных свойств шероховатому, пористому, или иным подложкам со сложной геометрией поверхности. Это может быть использовано, в частности, для оптимизации параметров газодиффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов, газовых сенсоров, адсорбентов (в том числе, для хроматографических колонок, фильтров, приборов микроструйной техники, печатающих головок струйных принтеров; для увеличения биосовместимости трансплантатов, катетеров, контактных линз; для создания самоочищающихся поверхностей и поверхностей с уменьшенным сопротивлением водяному потоку; для защиты от загрязнений оптических линз, приборов микро- или наносистемной техники, микро- или нанoeлектронных, микромеханических, микроэлектромеханических и оптоэлектронных приборов; для защиты от влаги частиц порохов и других горючих и взрывчатых материалов; для придания водоотталкивающих свойств тканям, бумаге и другим материалам; для защиты поверхностей от измороси и конденсации влаги и действия агрессивных сред; для создания тонких антифрикционных покрытий деталей и механизмов.

Результаты получены в ходе работ по государственному контракту № 02.442.11.7490 (шифр

2006-РИ-19.0/001/224) в рамках ФЦНТП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barthlott W., Neinhuis C. // *Planta*. 1997. V. 202. P. 1.
2. Wenzel R.N. // *Ind. Eng. Chem.* 1936. V. 28. P. 988.
3. Cassie A.B.D., Baxter S. // *Trans. Faraday Soc.* 1944. V. 40. P. 546.
4. Quéré D., Lafuma A., Bico J. // *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 1109.
5. McHale G., Shirtcliffe N.J., Newton M.I. // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 10146.
6. Johnson R.E., Dettre R.U. Contact Angle, Wettability and Adhesion // *Adv. Chem. Ser.* № 43. Washington: ACS, 1964.
7. Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T. // *Monatsh. Chemie*. 2001. V. 132. P. 31.
8. Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D. // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. P. 1857.
9. Quéré D. // *Nature Mater.* 2002. V. 1. P. 14.
10. Blosssey R. // *Nature Mater.* 2003. V. 2. P. 301.
11. Gould P. // *Materials Today*. 2003. V. 6. № 11. P. 44.
12. Otten A., Herminghaus S. // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 2405.
13. Sun T., Feng L., Gao X., Jiang L. // *Acc. Chem. Res.* 2005. V. 38. P. 644.
14. Quéré D. // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 2495.
15. Lafuma A., Quéré D. // *Nature Mater.* 2003. V. 2. P. 457.
16. Cheng Y.-T., Rodak D.E. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 144101.
17. Wier K.A., McCarthy T.J. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 2433.
18. Sugimoto H., Ohashi M. *Pat.* 11116278. Japan. 1999.
19. McHugh M.A., Mertdogan C.A., DiNoia T.P., Anolick C., Tuminello W.H., Wheland R. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 2252.
20. Henon F.E., Camaiti M., Burke A., Carbonell R.G., DeSimone J.M., Piacenti F. // *J. Supercritical Fluids*. 1999. V. 15. P. 173.
21. Rindfleisch F., DiNoia T.P., McHugh M.A. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 15581.
22. Kirby C.F., McHugh M.A. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 565.
23. Petersen R.C., Matson D.W., Smith R.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 2100.
24. Matson D.W., Fulton J.L., Petersen R.C., Smith R.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. P. 2298.
25. Kim J.-H., Paxton T.E., Tomasko D.L. // *Biotechnol. Progr.* 1996. V. 12. P. 650.
26. Shim J.-J., Yates M.Z., Johnston K.P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3655.
27. Tepper G., Levit N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 4445.

28. Chernyak Y., Henon F., Harris R.B., Gould R.D., Franklin R.K., Edwards J.R., DeSimone J.M., Carbonell R.G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 6118.
29. Matsuyama K., Mishima K., Umemoto H., Yamaguchi S. // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4149.
30. Wang T.-J., Tsutsumi A., Hasegawa H., Mineo T. // *Powder Technol.* 2001. V. 118. P. 229.
31. Wang Y., Wei D., Dave R., Pfeiffer R., Sauceau M., Letourneau J.-J., Fages J. // *Powder Technol.* 2002. V. 127. P. 32.
32. Levit N., Pestov D., Tepper G. // *Sens. Actuators B.* 2002. V. 82. P. 241.
33. Fulton J.L., Deverman G.S., Yonker C.R., Grate J.W., Young J.D., McClain J.B. // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 3627.
34. Inoue H. *Pat.* 2001314810. Japan. 2001.
35. Mawson S., Johnston K.P., Betts D.E., McClain J.B., DeSimone J.M. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 71.
36. Reverchon E. // *J. Supercrit. Fluids.* 1999. V. 15. P. 1.
37. Elvassore N., Bertucco A., Caliceti P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 795.
38. Chattopadhyay P., Gupta R.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 2281.
39. Chattopadhyay P., Gupta R.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 3530.
40. Chattopadhyay P., Gupta R.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 6049.
41. Chattopadhyay P., Gupta R.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 465.
42. Wang Y., Dave R.N., Pfetter R. // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. V. 28. P. 85.
43. Glebov E.M., Yuan L., Krishtopa L.G., Usov O.M., Krasnoperov L.N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 4058.
44. Hoggan E.N., Flowers D., Carbonell R.G., DeSimone J.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 2113.
45. Cho D., Kim Y.J., Erkey C., Koberstein J.T. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 1829.
46. Kim J., Novick B.J., DeSimone J.M., Carbonell R.G. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 642.
47. Kim J., Carbonell R.G. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 2117.
48. Fukushima Y., Wakayama H. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 3062.
49. Watkins J.J., Blackburn J.M., McCarthy T.J. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 213.
50. Ye X.R., Wai C.M., Zhang D., Kranov Y., McIlroy D.N., Lin Y., Engelhard M. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 83.
51. Cabanas A., Shan X., Watkins J.J. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 2910.
52. Weinstein R.D., Yan D., Jennings G.K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 2046.
53. Zemanian T.S., Fryxell G.E., Liu J., Mattigod S., Franz J.A., Nie Z. // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 8172.
54. Efimenko K., Novick B., Carbonell R.G., DeSimone J.M., Genzer J. // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 6170.
55. Yan D., Jennings G.K., Weinstein R.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4528.
56. Luscombe C.K., Li H.-W., Huck W.T.S., Holmes A.B. // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 5273.
57. Gallyatov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., Yaminsky I.V., Schaumburg K. // *Phys. Low-Dimensional Struct.* 2002. V. 5–6. P. 153.
58. Gallyatov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., Yaminsky I.V., Schaumburg K. // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 6928.
59. Галлямов М.О., Яминский И.В., Хохлов А.Р., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Шаумбург К. // *Микросистемная техника.* 2003. № 1. С. 31.
60. Галлямов М.О., Яминский И.В., Хохлов А.Р., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Шаумбург К. // *Микросистемная техника.* 2003. № 2. С. 11.
61. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Schaumburg K. // *Хим. физика.* 2004. Т. 23. № 6. С. 76.
62. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Бузин М.И., Воронина Н.В., Лаптинская Т.В., Галлямов М.О., Хохлов А.Р., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. С. 2102.
63. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Schaumburg K. // *Докл. АН.* 2003. Т. 392. С. 77.
64. Gallyatov M.O., Bouznik V.M., Tsvetnikov A.K., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Lebedeva O.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. // *Polym. Prep.* 2004. V. 45. P. 504.
65. McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., Erbil H.Y. // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 11053.
66. Obraztsov A.N., Zolotukhin A.A., Ustinov A.O., Volkov A.P., Svirko Yu.P. // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 836.
67. Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О., Волков А.П. // *ЖЭТФ.* 2003. Т. 124. С. 1291.
68. McHugh M.A., Seckner A.J., Yogan Th.J. // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1984. V. 23. P. 493.
69. Yau J.-S., Tsai F.-N. // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. V. 38. P. 171.
70. Reverchon E., Russo P., Stassi A. // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. V. 38. P. 458.
71. Chandler K., Pouillot F.L.L., Eckert C.A. // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. P. 6.
72. Муйдинов М.Р. // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 46. № 3. С. 64.