

*На правах рукописи*

**Дубов Александр Леонидович**

**СМАЧИВАНИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АНИЗОТРОПНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ  
ПОВЕРХНОСТЕЙ**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Москва — 2015**

Работа выполнена в Лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

**Научный руководитель** доктор физико-математических наук,  
**Виноградова Ольга Игоревна**

**Официальные оппоненты** доктор физико-математических наук  
**ФИО**

кандидат физико-математических наук  
**ФИО**

**Ведущая организация** Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН)

Защита состоится «   » декабря 2015 года в    :   ч. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.35, Центр коллективного пользования МГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте [www.physche.ac.ru](http://www.physche.ac.ru).

Автореферат разослан «   » сентября 2015 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.002.01,  
кандидат физико-математических наук

Т. В. Лаптинская

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Супергидрофобные поверхности представляют из себя химически гидрофобные поверхности, обладающие выраженным рельефом. Благодаря такому сочетанию на границе между жидкостью и поверхностью образуется устойчивая газовая прослойка, что приводит к появлению уникальных смачивающих и гидродинамических свойств. Такие поверхности оказываются крайне перспективными для различных приложений. При этом одной из актуальных задач является исследование влияния анизотропии и геометрии супергидрофобной текстуры на статическое и динамическое поведение жидкости является одной из актуальных задач: смачивание анизотропных супергидрофобных поверхностей и устойчивость супергидрофобных состояний практически не изучено, для гидродинамических свойств существуют лишь теоретические оценки.

Теоретические исследования предсказывают, что использование супергидрофобных поверхностей с анизотропной текстурой может решить ряд проблем, существующих в микрофлюидике и связанных с транспортом жидкости, перемешиванием различных фаз и разделением коллоидных объектов. Систематическое исследование влияния гетерогенности и анизотропии таких текстур на смачивание, устойчивость супергидрофобных режимов, течение жидкости и движение коллоидных частиц позволит оценить диапазон условий и параметров, при которых такие поверхности могут быть использованы, даст возможность для проверки существующих на данный момент теоретических оценок, а также послужит основой для разработки новых методов использования супергидрофобных текстур в микрофлюидике.

Исследования поддержаны приоритетной программой фундаментальных исследований ОХНМ РАН (проекты ««Интеллектуальный» дизайн супергидрофобных полимерных текстур для электрокинетических насосов и микрофлюидных миксеров» (2012 г.) и «Супергидрофобные полимерные текстуры для микро- и нанофлюидики» (2013 г.), руководитель — д.ф.-м.н. О. И. Виноградова); программой РФФИ (проект 15-01-03069 «Гидродинамические течения и транспорт

частиц в анизотропных супергидрофобных микроканалах» (2015–2017 г.), руководитель — д.ф.-м.н. О. И. Виноградова); премией имени В. А. Кистяковского (2014 г.); грантом фонда некоммерческих программ «Династия» в рамках программы поддержки аспирантов и молодых ученых без степени (2015 г.).

**Цель работы** заключается в исследовании смачивания и гидродинамических свойств анизотропных супергидрофобных поверхностей, а также разработке и апробации новых принципов разделения частиц в микроканалах с использованием анизотропных супергидрофобных текстур.

Достижение поставленной цели диссертационной работы предполагает решение следующих **основных задач**:

1. Экспериментальное исследование смачивания анизотропных супергидрофобных текстур, в том числе механизмов гистерезиса краевого угла и устойчивости основных режимов супергидрофобного смачивания.
2. Исследование гидродинамических свойств анизотропных супергидрофобных поверхностей с помощью атомно-силовой микроскопии и компьютерного моделирования.
3. Экспериментальное изучение взаимодействия сферических микрочастиц с анизотропной супергидрофобной стенкой в тонком канале и разработка метода разделения таких частиц по размерам.

**Научная новизна.**

1. В диссертационной работе предложена теоретическая модель для описания гистерезиса краевого угла анизотропных супергидрофобных текстур с учетом механизмов движения жидкости при натекании и оттекании, которая хорошо подтверждается экспериментальными данными.

2. Впервые предложена модель перехода между супергидрофобными режимами смачивания для полного диапазона значений доли контакта «жидкость-газ» на межфазной границе с учетом влияния энергии линии трехфазного контакта.
3. В результате экспериментального исследования и компьютерного моделирования показана зависимость эффективной длины скольжения от геометрии супергидрофобной текстуры и расстояния между поверхностями, ограничивающими течение жидкости. Предложен метод количественного измерения эффективной длины скольжения на анизотропных супергидрофобных поверхностях и ее зависимости от доли контакта «жидкость-газ» на межфазной границе с помощью атомно-силовой микроскопии.
4. Впервые экспериментально показана возможность непрерывного поперечного разделения частиц микронного размера в микроканале с анизотропной супергидрофобной текстурой.

**Практическая значимость работы.** Результаты, полученные в рамках диссертационной работы, могут быть использованы для рационального дизайна анизотропных супергидрофобных поверхностей для различных инженерных задач. Помимо этого, данные о взаимодействии сферических частиц с анизотропной супергидрофобной поверхностью являются основой для количественного метода определения эффективной длины скольжения вдоль супергидрофобной поверхности с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Результаты, полученные для микроканалов с супергидрофобными стенками, свидетельствуют о перспективности практического применения анизотропных супергидрофобных материалов в микрофлюидных устройствах для разделения коллоидных объектов различной природы, а также определяют диапазон условий, при которых возможно их использование.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Полная модель гистерезиса краевого угла для анизотропных супергидрофобных микротекстур, подтвержденная экспериментально.

2. Количественное описание условий и механизмов перехода из состояния Касси (с устойчивой газовой прослойкой на границе между жидкостью и поверхностью) в состояние Венцеля (при котором все неровности поверхности заполняются жидкостью) для «разреженных» и «концентрированных» анизотропных текстур.
3. Результаты экспериментального и компьютерного исследования зависимости гидродинамического сопротивления и эффективной длины скольжения таких поверхностей от доли контакта «жидкость-газ» на межфазной границе и ширины расстояния между стенками канала.
4. Разработанный экспериментальный метод разделения сферических частиц в микроканалах с использованием анизотропной супергидрофобной микротекстуры.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей и 6 тезисов всероссийских и международных конференциях. Результаты настоящего исследования были представлены на следующих научных конференциях:

1. VI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия–2011», Москва, 1–30 ноября 2011;
2. VII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия–2012», Москва, 13–16 ноября 2012;
3. «Nanoimprint and Nanoprint Technology», Барселона, Испания, 21–23 октября 2013;
4. VIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия–2013», Москва, 11–13 ноября 2013;
5. IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия–2014», Москва, 1–5 декабря 2013;
6. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2015», Москва 13–17 апреля 2015;

7. Конференция фонда «Династия» «Молодые ученые России–2015», Москва, 13–14 апреля 2015;

и представлены на семинарах:

1. В Междисциплинарном центре по моделированию современных материалов ICAMS (Университет г. Бохум, Германия, 16 октября 2012);
2. В Институте Лейбница DWI (Университет г. Ахен, Германия, 18 июня 2013 и 10 июня 2014);
3. На Кафедре теории конденсированных сред (Институт Физики, Университет г. Майнц, Германия, 7 мая 2014);
4. В Лаборатории механики многофазных сред (Институт Механики МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, 25 марта 2015).

**Личный вклад автора.** Постановка задачи, результаты исследований и их интерпретация обсуждались с научным руководителем диссертационной работы О. И. Виноградской. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами. Все экспериментальные данные и данные компьютерного моделирования получены лично диссертантом и являются определяющими. (Экспериментальная работа проводилась при участии А. Муррана и А. Кюне, компьютерное моделирование — при участии Й. Хартинга и С. Шмишека, оригинальный исходный код для метода решеточного уравнения Больцмана предоставлен Й. Хартингом). Представленные в работе теоретические физико-математические модели были разработаны автором совместно с О. И. Виноградской — для главы 2, автором совместно с Е. С. Асмоловым, Т. В. Низкой и О. И. Виноградской — для глав 3 и 4.

**Структура диссертации и объем работы.** Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, заключения, благодарностей, списка сокращений и обозначений и списка цитируемой литературы, включающего 160 источников. Работа содержит 46 рисунков и 4 таблицы.

# Содержание диссертации

**Введение** содержит обоснование актуальности решаемых проблем, определение целей и задач диссертационной работы. Приведены структура и краткое содержание работы по главам.

**Первая глава** представляет из себя обзор литературы по теме диссертации, в главе ставятся и обосновываются цели и задачи диссертационной работы, объекты и методы исследования. В обзоре литературы анализируются современные представления о супергидрофобных поверхностях, их смачивании и гидродинамических свойствах. В частности, описаны известные условия существования основных режимов супергидрофобного смачивания: состояния Касси, при котором на границе между жидкостью и поверхностью устойчива газовая прослойка, и состояния Венцеля, при котором все неровности поверхности заполняются жидкостью. Представлены существующие теоретические модели для описания свойств супергидрофобных поверхностей: краевых углов и эффективной длины скольжения. Описана роль гидродинамических свойств супергидрофобных поверхностей в решении актуальных задач микрофлюидики. Показана необходимость в исследовании анизотропных супергидрофобных поверхностей, и в первую очередь — «страйп-текстур» (периодических массивов параллельных прямоугольных в сечении канавок), которые обладают максимальной анизотропией свойств и перспективны для использования в различных приложениях.

Помимо этого освещены современные методы получения текстурированных поверхностей, методы экспериментального исследования гидродинамических свойств супергидрофобных поверхностей, а также современные методы разделения частиц с анализом перспективности использования для этой цели супергидрофобных материалов. В заключительной части главы, исходя из анализа современного состояния, сформулированы следующие выводы:

1. Изучение свойств супергидрофобных поверхностей является актуальной современной задачей. При этом наибольший интерес как с точки зрения гидродинамических свойств, так и с точки



зрения смачивания представляют супергидрофобные текстуры с максимальной анизотропией и в частности — «страйп-текстура».

2. Исходя из современных экспериментальных и вычислительных возможностей, для рационального использования анизотропных супергидрофобных текстур необходимо комплексное исследование, сочетающее эксперимент, теоретический анализ и компьютерное моделирование. При этом для дальнейшего использования важны как статические свойства этих поверхностей: устойчивость состояния Касси, гистерезис краевого угла, — так и гидродинамические: длина скольжения, гидродинамическое сопротивление.
3. Наиболее целесообразным методом изготовления супергидрофобных поверхностей является метод мягкой литографии, который позволяет получать нужную геометрию текстуры в необходимом диапазоне масштабов и дает возможность для дальнейшего использования полученных поверхностей в микрофлюидике.
4. Гидродинамические и смачивающие свойства супергидрофобных «страйп-текстур» позволяют предположить, что такие поверхности могут быть эффективно использованы для решения актуальной в микрофлюидике задачи разделения частиц по размерам.

**Вторая глава** является детальным описанием экспериментальных методов и методов компьютерного моделирования, использованных в диссертационной работе. В главе описаны методы получения супергидрофобных «страйп-текстур» с различной геометрией (фотолитография и мягкая литография), метод изготовления микроканалов с текстурированной стенкой, методы исследования свойств супергидрофобных текстур (гистерезиса краевого угла, устойчивости состояния Касси, измерения гидродинамических сил вблизи супергидрофобных текстур с помощью атомно-силовой микроскопии, метод измерения кривизны мениска). Также подробно описана методика наблюдения за движением частиц в микроканале. В заключительной части второй главы представлен используемый в работе метод компьютерного

моделирования с описанием основных принципов метода и параметров моделируемой системы.

**Третья глава** посвящена исследованию свойств смачивания «страйп-текстур» с различным периодом  $L$  в полном диапазоне доли контакта «жидкость-твердое» на межфазной границе  $0 < \phi_{\text{ТВ}} < 1$ . Именно  $\phi_{\text{ТВ}} = 1 - \frac{w}{L}$  (см. Рис. 1) является основным параметром, определяющим смачивание и гидродинамические свойства супергидрофобной поверхности в состоянии Касси: от  $\phi_{\text{ТВ}}$  зависит динамика краевой линии при оттекании и натекании жидкости, устойчивость состояния Касси и эффективная длина скольжения. Поэтому возможность использования супергидрофобных «страйп-текстур» в различных приложениях сильно зависит от их геометрии. В данной главе изучаются зависимость от  $\phi_{\text{ТВ}}$  гистерезиса краевого угла, механизмов движения линии трехфазного контакта и устойчивости состояния Касси.

В большинстве работ равновесный краевой угол и энергетическое состояние гетерогенной межфазной границы определяются уравнением Касси  $\cos \theta^* = -1 + \phi_{\text{ТВ}}(1 + \cos \theta_{\text{Ю}})$ , где  $\theta_{\text{Ю}}$  — краевой угол Юнга на плоской поверхности того же химического состава, что и твердые участки контакта [1]. Однако при действии внешних сил на линию трехфазного контакта краевой угол отклоняется от равновесного значения и зависит от направления действия силы. Если сила направлена в сторону жидкой фазы, то краевой угол уменьшается, если же она направлена в сторону газовой фазы, то наоборот — увеличивается. Предельные значения краевых углов называются углами *натекания* (максимальный) и *оттекания* (минимальный) и определяют гистерезис краевого угла. Для супергидрофобной «страйп-текстуры», кроме гистерезиса краевого угла, характерна еще и анизотропия смачивания (Рис. 1). В связи с этим основной задачей первого раздела данной главы является изучение механизмов движения линии трехфазного контакта с учетом анизотропии и гистерезиса. В работе отдельно рассматриваются оттекание и натекание. Для обоих случаев экспериментально наблюдается отклонение значений краевых углов от линейного закона Касси [1]. Наблюдаемое отклонение объясняется влиянием слабых дефектов (наношероховатостей и неоднородностей

гладких участков поверхности) и сильных дефектов (границ полос супергидрофобной текстуры). Отдельное внимание уделяется механизмам движения краевой линии, различным при оттекании и натекании. На основании описанных механизмов в работе предложены теоретические модели, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными для зависимостей краевых углов от фракции «твердое-жидкость».

В работе показано, что при оттекании значение краевого угла для любых направлений текстуры определяется скольжением *вдоль* ее полос. Это приводит к изотропии краевого угла и деформации краевой линии на газовых участках за счет «пининга» на твердых участках.

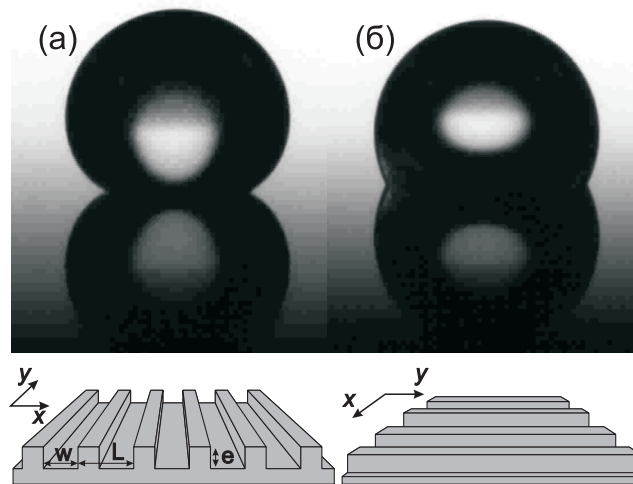


Рис. 1: Фотографии капли воды на супергидрофобной «страйп-текстуре» (вид сбоку для различной ориентации текстуры: а) в продольном направлении, б) поперечном направлении).

Теоретический анализ формы деформированной краевой линии, полученной по данным различных видов микроскопии (Рис. 2(а-в)), позволяет оценить энергию упругой деформации и получить выражение для краевого угла оттекания, которое записывается в виде модифицированного уравнения Касси:

$$\cos \theta_o^* = -1 + \phi_{\text{ТВ}}(1 + \cos \theta_o) - \frac{2a + 1}{2} \phi_{\text{ТВ}}^2 \ln \phi_{\text{ТВ}}, \quad (1)$$

где  $\theta_o$  — краевой угол оттекания на плоской поверхности того же химического состава и  $a$  — параметр, характеризующий форму краевой линии (см. Рис. 2(а)).

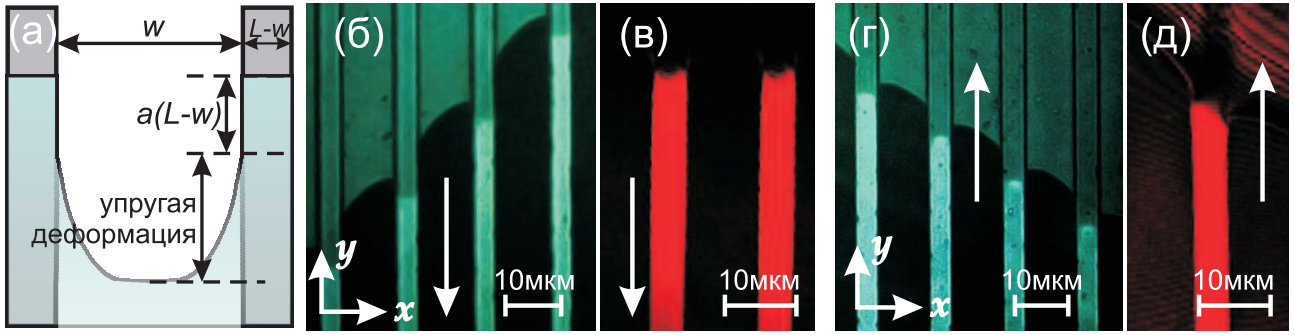


Рис. 2: а) Схематическое изображение деформированной краевой линии при отекании; б-д) микрофотографии краевой линии при отекании (б,в) и натекании (г,д), полученные с помощью оптической (б,г) и конфокальной (в,д) микроскопии.

На Рис. 3(а) приведены экспериментальные данные для угла отекания в сравнении с предсказаниями теоретической модели по ур. (1). Действительно, несмотря на то, что супергидрофобная текстура является крайне анизотропной, краевой угол отекания не зависит от направления движения краевой линии относительно текстуры. Предложенная теоретическая модель прекрасно описывает экспериментальные данные в области  $\phi_{ТВ} < 0,4$ , что выходит за пределы ограничения  $w \ll L$ , использованного при выводе уравнения для краевого угла отекания.

В отличие от отекания, для натекания характерен механизм качения жидкости по поверхности (Рис. 2(г, д)). Влияние сильных дефектов при таком механизме носит анизотропный характер, и вид конечного выражения для краевого угла зависит от направления движения краевой линии. Для продольного направления краевой угол натекания записывается в следующем виде:

$$\cos \theta_{Н}^{*||} = -1 + \phi_{ТВ}(1 + \cos \theta_{Н}), \quad (2)$$

а для перпендикулярного направления краевой угол натекания определяется условием

$$\cos \theta_{Н}^{*\perp} = -1 + \phi_{ТВ}(1 + \cos \theta_{Н}) + \phi_{ТВ}^2(1 + \cos \theta_{Н}). \quad (3)$$

Экспериментальные данные и предсказания представленной теоретической модели изображены на Рис. 3(б). Действительно,

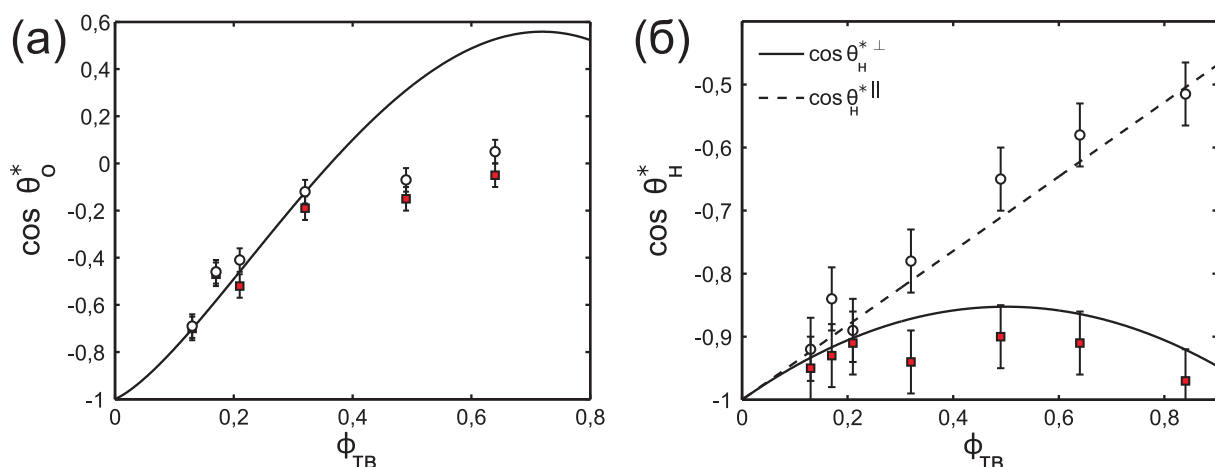


Рис. 3: Зависимость косинусов углов оттекания (а) и натекания (б) на супергидрофобной «страйп-текстуре» от доли контакта «жидкость-твердое» на межфазной границе  $\phi_{ТВ}$ . Кружки соответствуют продольному направлению текстуры, квадраты — поперечному. Линии соответствуют теоретическим предсказаниям: а) ур. (1) для угла оттекания; б) ур. (2) (пунктирная линия) и ур. (3) (сплошная линия) для угла натекания.

наблюдается ярко выраженная анизотропия смачивания при натекании: значение краевого угла сильно зависит от направления движения краевой линии. Это связано с взаимодействием жидкости с сильными дефектами супергидрофобной поверхности (границы полос текстуры), концентрация которых на краевой линии изменяется при движении в поперечном направлении «страйп-текстуры» и остается постоянной при продольном движении.

Во втором разделе главы исследуется устойчивость состояния Касси для супергидрофобных «страйп-текстур». Показано, что для большинства используемых текстур состояние Касси является метастабильным, и при определенном давлении в жидкости происходит переход в состояние Венцеля. В рамках главы также показано, что при наличии движущейся линии трехфазного контакта устойчивость состояния Касси и механизм перехода в состояние Венцеля зависят от энергии межфазной границы и значения краевого угла оттекания.

Устойчивость состояния Касси в рамках диссертационной работы изучена с помощью метода испаряющейся капли. Построены экспериментальные зависимости краевого угла и диаметра основания

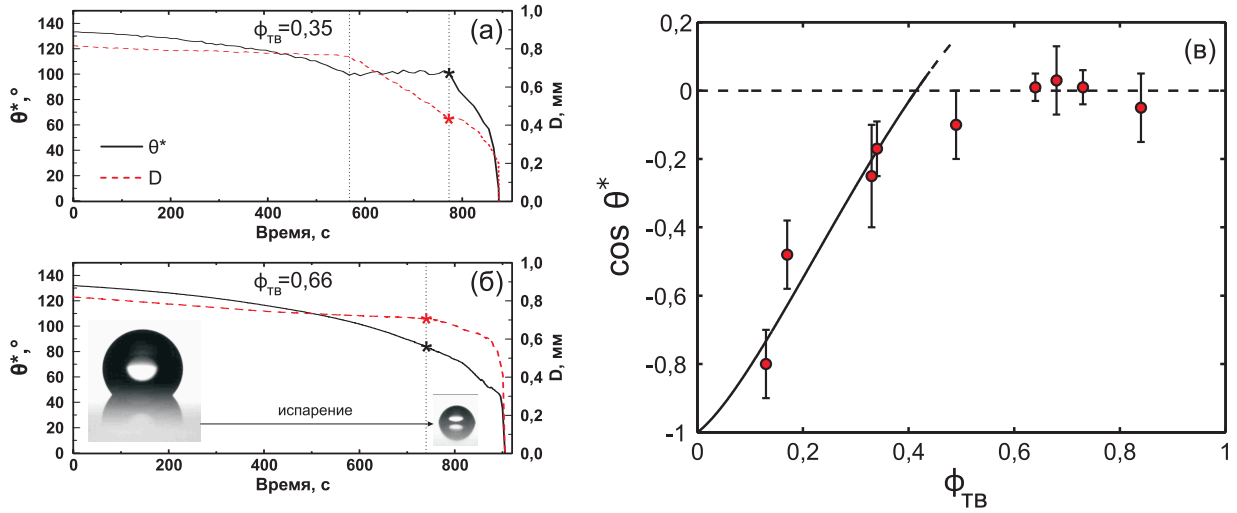


Рис. 4: (а,б) Зависимость краевого угла (сплошные линии) и диаметра основания капли (пунктирные линии) от времени при ее испарении для текстуры с  $\phi_{ТВ} = 0,35$  (а) и  $\phi_{ТВ} = 0,66$  (б), звездочкой отмечен переход из состояния Касси в состояние Венцеля; (в) Зависимость краевого угла, при котором происходит переход из состояния Касси в состояние Венцеля от  $\phi_{ТВ}$ .

капли от времени при испарении. Показано, что переход происходит в три этапа: 1) деформация краевой линии, при которой происходит уменьшение краевого угла; 2) оттеkanie, при котором краевой угол остается постоянным, а линия трехфазного контакта движется; 3) испарение капли малого объема в состоянии Венцеля, при котором и диаметр основания, и краевой угол достаточно быстро падают до 0. При этом при больших  $\phi_{ТВ}$  процесс испарения не включает вторую стадию (Рис. 4(а,б)). Разное поведение капли при испарении связано с механизмом перехода из состояния Касси в состояние Венцеля. критическое значение  $\phi_{ТВ}^*$ , при котором происходит переход между двумя режимами, зависит от краевого угла оттеkania, характерного для данной текстуры, и определяется следующим соотношением:

$$1 = \phi_{ТВ}^* (1 + \cos \theta_r) - \frac{2a + 1}{2} (\phi_{ТВ}^*)^2 \ln \phi_{ТВ}^*. \quad (4)$$

Для более «разреженных» текстур с  $\phi_{ТВ} < \phi_{ТВ}^*$  переход происходит на стадии оттеkania при  $\theta^* = \theta_o$ . Для таких текстур переход происходит по механизму «прокалывания» одновременно по всему основанию капли.

Он определяется давлением Лапласа внутри капли, которое соответствует критическому радиусу капли:

$$R^* = \frac{L(1 - \phi_{\text{ТВ}})}{|\cos \theta_{\text{H}}|}. \quad (5)$$

Для текстур с  $\phi_{\text{ТВ}} \geq \phi_{\text{ТВ}}^*$  переход связан с достижением при испарении критического значения краевого угла  $\theta^* = 90^\circ$ , при котором состояние Касси становится неустойчивым. Такой переход происходит медленно по механизму «пропитики» и начинается с краев основания капли.

Показано, что для обоих режимов экспериментально измеренные значения краевых углов и радиусов капли, при которых происходит переход, прекрасно согласуются с предложенными теоретическими моделями.

**Четвертая глава** посвящена изучению гидродинамических свойств анизотропных «страйп-текстур». В данной главе исследуется сила гидродинамического сопротивления, действующая на сферическую гидрофильную частицу, которая движется по направлению к анизотропной супергидрофобной поверхности, и ее связь с эффективной длиной скольжения на такой поверхности. Исследование проводится экспериментально с помощью атомно-силовой микроскопии и с помощью компьютерного моделирования методом решеточного уравнения Больцмана. Совмещение компьютерного моделирования с экспериментом позволяет получить наиболее полную и разностороннюю картину гидродинамического поведения сферической частицы вблизи супергидрофобной «страйп-текстуры» и осуществить проверку существующих теоретических моделей для широкого диапазона параметров системы.

На сферическую частицу, движущуюся в жидкости, действует сила сопротивления, величина которой зависит от наличия и свойств стенки около частицы. Если движение происходит вдали от стенки, то на сферу действует сила Стокса  $F_{\text{Ст}} = 6\pi\mu R_{\text{ч}}v$ , где  $\mu$  — динамическая вязкость жидкости,  $R_{\text{ч}}$  — радиус сферической частицы,  $v$  — скорость частицы. Вблизи стенки из-за вязкого трения сила сопротивления увеличивается. Для движения частицы в направлении плоской гидрофильной стенки известно точное аналитическое решение. В случае гидрофобной или

супергидрофобной стенки за счет изменения граничных условий сила сопротивления уменьшается. Изменение силы сопротивления может быть выражено с помощью поправки  $f^*$  к асимптотике Тейлора  $F_T = F_{Ст} \frac{R_ч}{h}$  (описывающей силу сопротивления, действующую на сферу на малых расстояниях):  $F = f^* F_T$  [2]. Величина  $f^*$  непосредственно связана с длиной скольжения на поверхности  $b$  и может служить для ее экспериментального определения [3]. Точное аналитическое выражение, связывающее  $f^*$  и  $b$ , известно только для однородной гидрофобной стенки [2]. Для супргидрофобных поверхностей известны лишь некоторые асимптотические оценки для случаев малых и больших расстояний  $h$  [4, 5]. В недавних работах [4, 6] были сделаны предположения о влиянии эффективной длины скольжения на поправочный коэффициент  $f^*$  для супергидрофобных «страйп-текстур» в предположении зависимости эффективной длины скольжения на поверхности от зазора  $h$ .

В рамках диссертационной работы исследуется гидродинамическое сопротивление, действующее на сферическую частицу вблизи супергидрофобной страйп-текстуры. Такое исследование позволяет количественно оценить эффективную длину скольжения на супергидрофобных поверхностях, дает возможность проверить существующие теоретические модели, описывающие движение частиц вблизи анизотропных супергидрофобных поверхностей. Экспериментально такое исследование может быть реализовано с помощью атомно-силовой микроскопии [3].

В эксперименте сферическая частица радиуса  $R_ч = 25$  мкм закреплена на кантилере. К ней с постоянной скоростью приближается супергидрофобная поверхность со «страйп-текстурой» периодом  $L = 2$  мкм. При этом измеряется сила, действующая на кантилевер со стороны жидкости (Рис. 5(а)). Сила сопротивления вблизи поверхности сильно зависит от граничных условий на ней, и для супергидрофобной поверхности значительно снижается по сравнению с нескользкой стенкой. Этот эффект связан с увеличением потока жидкости в зазоре между сферой и поверхностью (Рис. 5(б,в)). Эксперимент, предложенный в работе, предлагает проверку существующей теории для зависимости эффективной длины скольжения от величины зазора между сферой и



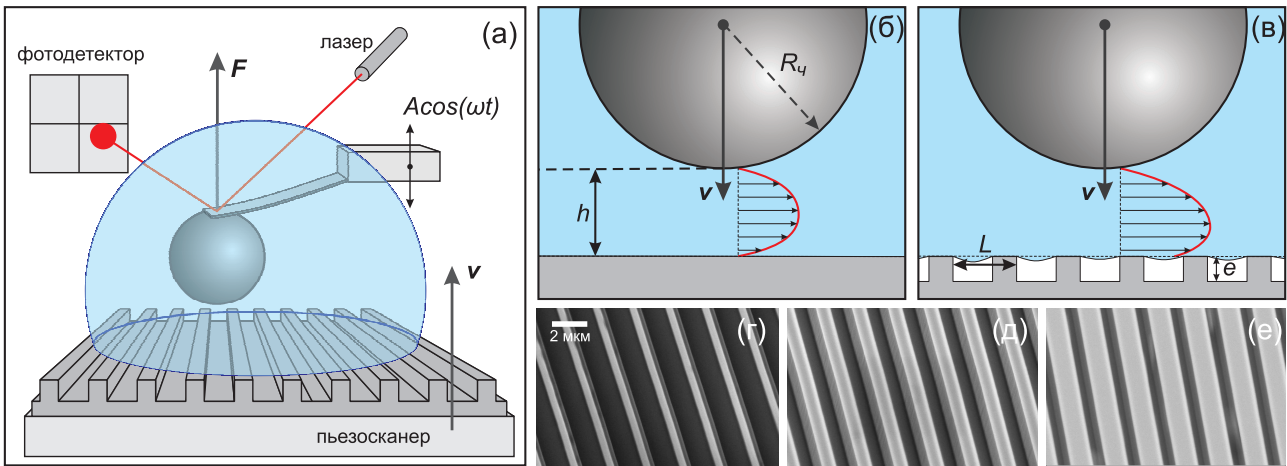


Рис. 5: (а) Схематическое изображение экспериментальной установки АСМ; схематические изображения профилей жидкости в зазоре между сферой и поверхностью в случае гидрофильной (б) и супергидрофобной (в) стенок; (г-е) микрофотографии СЭМ текстурированных поверхностей, использованных в эксперименте с  $\phi_{ТВ} = 0, 15, 0, 40$  и  $0, 65$  соответственно.

поверхностью при  $R_q \gg L$ , а также позволяет количественно оценить эффективную длину скольжения анизотропной супергидрофобной стенки.

В результате эксперимента показано, что сила сопротивления, действующая на сферу со стороны жидкости, сильно зависит от доли твердой фазы. Данные хорошо согласуются с численным расчетом согласно модели «газовой подушки» [7] как для достаточно больших расстояний (Рис. 6(а)), так и для малых расстояний (Рис. 6(б)) между сферой и поверхностью, что подтверждает предположение о зависимости длины скольжения от расстояния для  $h/L < 0, 2$ . При этом эффективная длина скольжения вдали от стенки составляет от 70 до 670 нм. Помимо этого полученные данные хорошо согласуются с асимптотическими оценками для нулевого зазора [4]:

$$f^* = \frac{2(1 + 3\phi_{ТВ})}{8 + 9\phi_{ТВ} - 9\phi_{ТВ}^2}. \quad (6)$$

В эксперименте радиус сферической частицы  $R_q$  значительно превышает период текстуры  $L$ . Для того, чтобы дополнительно изучить те соотношения  $R_q/L$ , которые недоступны в эксперименте, а также более детально исследовать структуру течения в такой системе, было проведено компьютерное моделирование с помощью метода решеточного уравнения Больцмана. Моделируемая ячейка имеет форму параллелепипеда, на ее

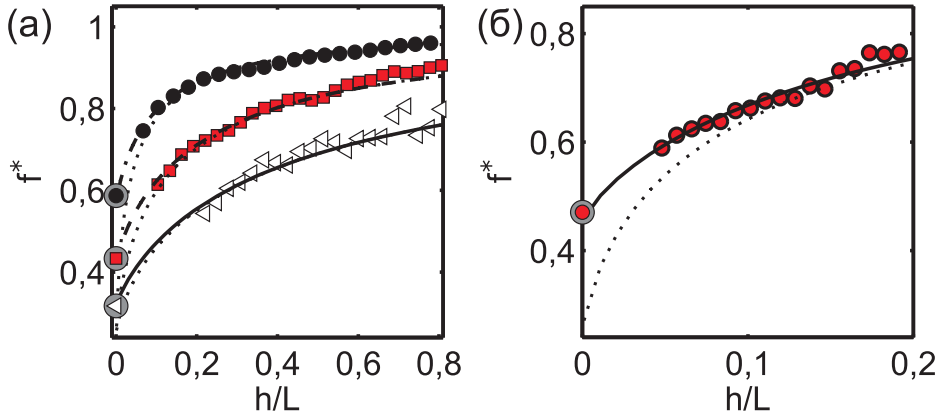


Рис. 6: Зависимость поправочного коэффициента  $f^*$  от зазора между частицей и поверхностью  $h/L$  для (а) трех различных супергидрофобных страйп-текстур с различными значениями  $\phi_{ТВ} = 0,65$  (кружки),  $0,40$  (квадраты) и  $0,15$  (треугольники) в сравнении с результатами численных расчетов (по модели «газовой подушки» [7]: пунктирная, штрих-пунктирная и сплошная линии, соответственно, — и по модели постоянного скольжения [2]: точечный пунктир) и (б) супергидрофобных страйп-текстуры с  $\phi_{ТВ} = 0,47$  для области  $h/L < 0,2$  в сравнении с результатами численного расчета по моделям «газовой подушки» (сплошная линия [7]) и постоянного скольжения (точечный пунктир [2]). Обведенные точки при нулевом зазоре соответствуют данным, полученным из ур. (6) [4].

боковых стенках заданы периодические граничные условия, на верхней стенке задано условие прилипания, а на нижней стенке — чередуются полосы различной ширины с двумя вариантами граничных условий: полного проскальзывания и полного прилипания. Гидрофильная сфера радиуса  $R = 2L$  движется вдоль вертикальной оси по направлению к нижней стенке.

С помощью компьютерного моделирования, во-первых, сделаны оценки пределов применимости данного метода для исследования скольжения жидкости и установлена зависимость эффективной длины скольжения от доли твердой фазы  $\phi_{ТВ}$ . Показано, что обнаруженные зависимости силы сопротивления от расстояния между сферой и поверхностью хорошо согласуются как с аналитическим решением для предельного случая малых расстояний, так и с численным расчетом по модели «газовой подушки» (Рис. 7).

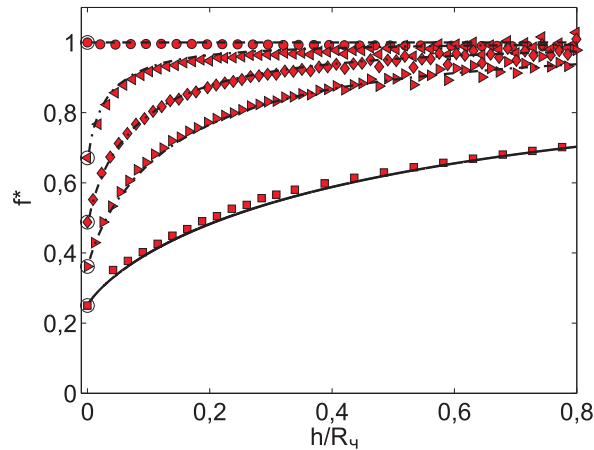


Рис. 7: Зависимость поправочного коэффициента  $f^*$  от зазора  $h/R_q$ , полученная с помощью компьютерного моделирования, для текстур с  $\phi_{ТВ} = 1, 0,75, 0,5, 0,25$  и  $0$  (красные символы, сверху вниз). Серыми кругами обозначены теоретические данные, полученные по ур. (6). Сплошные линии соответствуют данным, полученным теоретически для однородных поверхностей. Пунктирные линии соответствуют данным, полученным численно для супергидрофобных страйп-текстур.

Во-вторых, в отличие от экспериментального исследования, компьютерное моделирование позволяет изучить распределение давления и скорости в жидкости. При таком движении сферы распределение горизонтальной компоненты скорости жидкости является анизотропным (Рис. 8(а)). Поперечное распределение горизонтальной скорости имеет «осциллирующий характер» с локальными максимумами, расположенными над скользкими полосами, и локальными минимумами — над нескользкими. На продольном распределении локальных максимумов не наблюдается. Глобальные максимумы скорости, как и для однородной поверхности, расположены на расстоянии  $\sqrt{Rh}$  от центра. В отличие от распределения скорости, распределение давления является изотропным (Рис. 8(б,г)).

Кроме того, обнаружено, что при асимметричном расположении сферы относительно границ полос на сферу действует боковая сила.

**Пятая глава** посвящена разработке и экспериментальной апробации метода разделения сферических частиц с помощью супергидрофобной «страйп-текстуры» в микроканале.

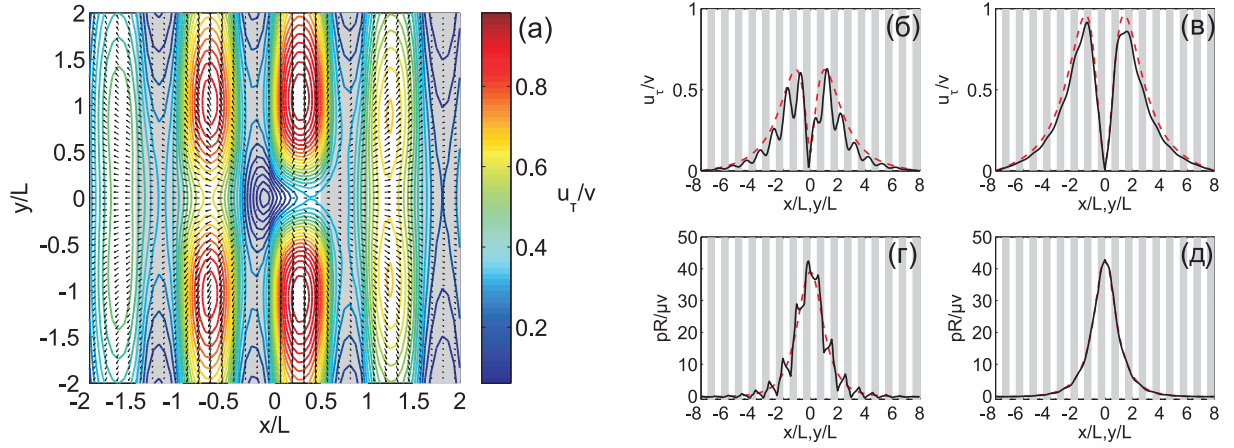


Рис. 8: (а) Векторное и контурное поля для горизонтальной компоненты скорости жидкости и ее модуля в поперечном сечении  $z = L/8$  для сферы. (б-д) Распределения модуля горизонтальной скорости жидкости и давления в жидкости для двух поперечных сечений:  $z = L/8$  (б,г) и  $z = L/2$  (в,д) в продольном (пунктирные линии) и поперечном (сплошные линии) направлениях текстуры. Все расчеты сделаны для сферы, находящейся на расстоянии  $h = 3L/4$  от поверхности. Несколько полос обозначены серым, скользкие полосы — белым.

В начале главы сформулированы основные теоретические принципы предлагаемого метода разделения. Общая схема микроканала представлена на Рис. 9(а). Частицы плотности  $\rho_{\text{ч}} > \rho$ , которые с потоком жидкости попадают в микроканал длины  $d$  на высоте  $z_0$ , постепенно оседают под действием силы тяжести. Частицы различной массы достигают нижней стенки канала на разном расстоянии  $x_{\text{сед}}$  от его начала:

$$x_{\text{сед}} \simeq \int_0^{t_{\text{сед}}} v_x dt = \frac{U_{\text{м}} H}{3U_{\text{СТ}} \cos \beta}, \quad (7)$$

где  $U_{\text{м}}$  — максимальная скорость жидкости в канале,  $t_{\text{сед}} \simeq z_0 / (U_{\text{СТ}} \cos \beta)$  — время осаждения,  $U_{\text{СТ}} = 2R_{\text{ч}}^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho) g / (9\mu)$  — скорость седиментации Стокса, и  $\beta$  — угол наклона канала относительно горизонтальной плоскости.

За счет наличия анизотропной супергидрофобной текстуры, непосредственно вблизи стенки поперечная скорость жидкости заметно отличается от нуля, что приводит к поперечному смещению частиц.

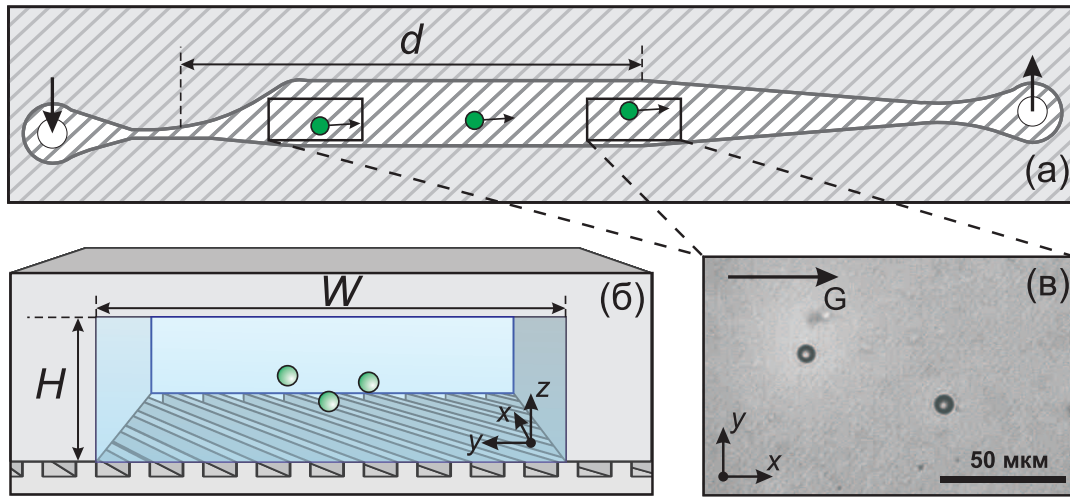


Рис. 9: (а) Схематическое изображение канала для разделения частиц с анизотропной супергидрофобной нижней стенкой. Прямоугольниками показаны области регистрации скорости и положения частиц, (б) Схематическое изображение поперечного среза такого канала; (в) типичная микрофотография частиц радиусом  $R_{\text{ч}} = 2,5$  мкм, движущихся в разделительном канале с супергидрофобной стенкой.

Разница в длине седиментации  $x_{\text{сед}}$  приводит к отличию во времени, которое частицы разной массы проводят вблизи супергидрофобной стенки. В результате их поперечное смещение тоже зависит от массы и определяется следующим соотношением:

$$\Delta y \simeq \frac{v_y^{\text{CT}}}{v_x^{\text{CT}}} (d - x_{\text{сед}}), \quad (8)$$

где  $\mathbf{v}^{\text{CT}} = (v_x^{\text{CT}}, v_y^{\text{CT}}, 0)$  — скорость частицы около супергидрофобной стенки. Различие в поперечном смещении и лежит в основе предлагаемого в работе метода разделения.

Далее принципы метода разделения проверены экспериментально, изучен возможный диапазон его применимости и показана высокая перспективность его использования.

В эксперименте в микроканал длиной  $d = 6$  мм вводятся частицы из оксида кремния радиусом  $0,5 - 2,5$  мкм, которые двигаются под действием потока с расходом  $Q = 2$  мкл/мин (Рис. 9). Согласно ур. (7) в таком потоке частицы малого размера радиусом  $0,5 - 1$  мкм не успевают достичь пристенного положения равновесия и двигаются в центре канала, тогда как частицы радиусом  $1,5 - 2,5$  мкм на разном расстоянии оседают к

стенке и начинают отклоняться относительно начального поперечного положения. С помощью оптической микроскопии и анализа распределения частиц в начале и конце активной зоны микроканала (Рис. 10) показано, что частицы разного размера действительно отклоняются в поперечном направлении на разную величину, при этом с увеличением размера, как и предсказывает теория, отклонение увеличивается. При этом различие в поперечном положении для частиц разного радиуса в конце активной зоны канала составляет до 40 мкм, что показывает перспективность использования подобных каналов для сепарации частиц. Кроме того, в диссертации показано, то эффективность разделения можно увеличить за счет увеличения угла наклона канала относительно горизонтальной поверхности.

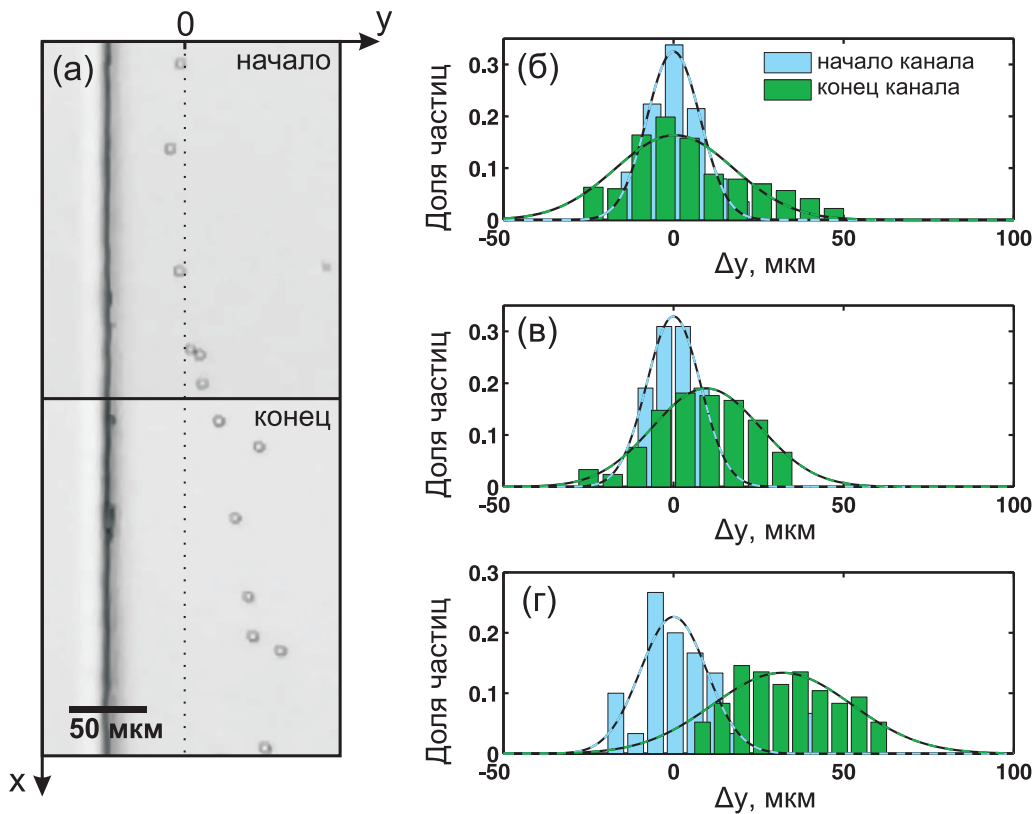


Рис. 10: (а) Оптические фотографии, на которых изображена группа частиц радиусом 2,5 мкм в начале (сверху) и конце (снизу) активной зоны микроканала. (б,в,г) Гистограммы поперечного смещения частиц  $\Delta y$  для начала (голубая гистограмма) и конца (зеленая гистограмма) активной зоны микроканала для радиусов 0,5 мкм, 1,5 мкм и 2,5 мкм (сверху вниз), аппроксимированные нормальным распределением. Смещение вычисляется относительно центра начального распределения.

## Основные результаты и выводы

1. Показано, что угол оттекания для супергидрофобных «страйп-текстур» является изотропным и нелинейно увеличивается с ростом  $\phi_{\text{ТВ}}$ . Зависимость от фракции твердого при этом определяется скейлингом  $\phi_{\text{ТВ}}^2 \ln \phi_{\text{ТВ}}$ .
2. Краевой угол натекания в общем случае является анизотропным. Для косинуса продольного угла натекания характерен линейный рост при увеличении  $\phi_{\text{ТВ}}$ , а косинус поперечного угла значительно меньше и имеет максимум при  $\phi_{\text{ТВ}} \simeq 0,5$ . Различия между продольным и поперечным направлениями объясняются вкладом энергии сильных дефектов, которая пропорциональна  $\phi_{\text{ТВ}}^2$ .
3. Показано, что разрушение состояния Касси в зависимости от  $\phi_{\text{ТВ}}$  может осуществляться по двум принципиально различным механизмам: механизму «прокалывания» для разреженных текстур и механизму «пропитки» для концентрированных текстур.
4. С помощью эксперимента и компьютерного моделирования подтверждены теоретические формулы зависимости гидродинамического сопротивления от фракции «твердое-жидкость» и расстояния до анизотропной супергидрофобной поверхности. Показано, что измерение силы гидродинамического сопротивления может использоваться для точного определения эффективной длины скольжения на таких поверхностях, и она может достигать 660 нм для текстур с наименьшими значениями  $\phi_{\text{ТВ}}$ .
5. Разработан метод поперечного разделения микрочастиц по размеру в тонком канале с использованием поперечного потока, возникающего вблизи анизотропной супергидрофобной стенки. Эффективность такого метода максимальна при оптимальных значениях угла поворота текстуры  $\alpha = 45^\circ$  и доли твердого  $\phi_{\text{ТВ}} = 0,6$ .

## Список литературы

1. Cassie A., Baxter S. Wettability of porous surfaces // Trans. Faraday Soc. — 1944. — Vol. 40. — P. 546–551.
2. Vinogradova O. I. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces // Langmuir. — 1995. — Vol. 11. — P. 2213.
3. Vinogradova O. I., Yakubov G. E. Dynamic effects on force measurements. 2. lubrication and the atomic force microscope // Langmuir. — 2003. — Vol. 19. — P. 1227–1234.
4. Asmolov E. S., Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Drag force on a sphere moving toward an anisotropic superhydrophobic plane // Phys. Rev. E. — 2011. — Vol. 84, no. 2, 2.
5. Vinogradova O. I., Belyaev A. V. Wetting, roughness and flow boundary conditions // J. Phys.: Condens. Matter. — 2011. — Vol. 23. — P. 184104.
6. Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Effective slip in pressure-driven flow past super-hydrophobic stripes // J. Fluid Mech. — 2010. — Vol. 652. — P. 489–499.
7. Nizkaya T. V., Asmolov E. S., Vinogradova O. I. Gas cushion model and hydrodynamic boundary conditions for superhydrophobic textures // Phys. Rev. E. — 2014. — Oct. — Vol. 90. — P. 043017.



**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

Статьи в журналах из списка рекомендованных ВАК:

1. Vinogradova O. I., Dubov A. L. Superhydrophobic textures for microfluidics // *Mend. Commun.*— 2012.— Vol. 22, no. 5.— P. 229.
2. Dubov A. L., Teisseire J., Barthel E. Elastic instability and contact angles on hydrophobic surfaces with periodic textures // *EPL.*— 2012.— Vol. 97, no. 2.— P. 26003.
3. Dubov A. L., Perez-Toralla K., Letailleux A., Barthel E., Teisseire J. Superhydrophobic silica surfaces: fabrication and stability // *J. Micromech. Microeng.*— 2013.— Vol. 23.— P. 125013.
4. Dubov A. L., Schmieschek S., Asmolov E. S., Harting J., Vinogradova O. I. Lattice-Boltzmann simulations of the drag force on a sphere approaching a superhydrophobic striped plane // *J. Chem. Phys.*— 2014.— Vol. 140.— P. 034707.
5. Dubov A. L., Mourran A., Möller M., Vinogradova O. I. Contact angle hysteresis on superhydrophobic stripes // *J. Chem. Phys.*— 2014.— Vol. 141.— P. 074710.
6. Asmolov E. S., Dubov A. L., Nizkaya T. V., Kuehne A. J. C., Vinogradova O. I. Principles of transverse flow fractionation of microparticles in superhydrophobic channels // *Lab Chip.*— 2015.— Vol. 15.— P. 2835–2841.
7. Dubov A. L., Mourran A., Möller M., Vinogradova O. I. Regimes of wetting transitions on superhydrophobic textures conditioned by energy of receding contact lines // *Appl. Phys. Lett.*— 2015.— Vol. 106.— P. 241601.

Тезисы конференций:

1. Дубов А. Л., Teisseire J., Barthel E. Получение супергидрофобных микротекстур с использованием метода наноимпринт-литографии //

- VI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2011».— Москва.— 1–30 ноября 2011.— Тезисы докладов, с. 42.
2. Дубов А. Л., Виноградова О. И. Смачивание анизотропных супергидрофобных текстур // VII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012».— Москва.— 13–16 ноября 2012.— Тезисы докладов, с. 15.
  3. Дубов А. Л., Асмолов Е. С., Виноградова О. И. Компьютерное моделирование течения жидкости при движении гидрофильной сферы к супергидрофобной поверхности // VIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2013».— Москва.— 11–13 ноября 2013.— Тезисы докладов, с. 12.
  4. Gauthier A., Rivetti M., Dubov A., Perez-Toralla K., Barthel E., Teisseire J. Controlling wetting through surface engineering // Nanoimprint and Nanoprint Technology.— Barcelona.— 21–23 октября 2013.
  5. Дубов А. Л., Асмолов Е. С., Виноградова О. И. Поперечное разделение частиц в супергидрофобной микрофлюидике // IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2014».— Москва.— 1–5 декабря 2014.— Тезисы докладов, с. 12.
  6. Дубов А. Л., Низкая Т. В. Разделение частиц в микроканалах с анизотропной супергидрофобной текстурой // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015».— Москва.— 13–17 апреля 2015.