

ISSN 1998-7927(print) ISSN 2664-6498 (online)

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2026-300-2-82-95>

УДК 678.026.027

ФОРМУВАННЯ ДВОХРІВНЕВИХ ВОДОВІДШТОВХУВАЛЬНИХ ТЕКСТУР НА ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК

Маковський Д.П., Миронюк О.В.

FORMATION OF TWO-LEVEL WATER-REPELLENT TEXTURES ON THE SURFACE OF POLYMER FILMS

Makovskiy D.P., Myronyuk O.V.

У роботі досліджено формування мікро- та ієрархічно текстурованих поверхонь полімерних плівок методом термовідтискання з використанням металевих шаблонів, отриманих фемтосекундною лазерною абляцією, а також проаналізовано вплив текстури й впавлених наночастинок на гідрофобні властивості матеріалів. Як модельні полімери використано поліетиленові (ПЕ) та поліетилентерефталатні (ПЕТ) плівки товщиною 200 мкм. Показано, що ПЕТ-плівки забезпечують найбільш точне та стабільне відтворення мікрорельєфу при прямому термовідтисканні з металевих матриць, тоді як для ПЕ характерні морфологічні дефекти, пов'язані з адгезією до металу та реологічними властивостями матеріалу. Запропоновано використання проміжних ПЕТ-реплік, що дозволяє покращити якість формування ПЕ-відбитків і зменшити негативний вплив метал-полімерної взаємодії. Встановлено, що сформовані мікротекстуровані поверхні демонструють виражену анізотропію змочування, а значення кутів змочування істотно залежать від орієнтації краплі відносно напрямку текстури. Текстуровання забезпечує суттєве підвищення гідрофобності як для гідрофобного ПЕ, так і для початково гідрофільного ПЕТ. Порівняння експериментальних даних із теоретичними розрахунками за моделлю Касі-Бакстера показало перевищення експериментальних значень, що свідчить про формування додаткового субмікронного рівня шорсткості. Продемонстровано можливість створення ієрархічних поверхонь шляхом впавлення гідрофобізованих наночастинок пірогенного діоксиду кремнію безпосередньо під час процесу термовідтискання. Частинки ефективно фіксуються переважно у вершинах мікрорельєфу, формуючи додаткову нанотекстуру. Найвищі

гідрофобні показники отримано для негативних текстур ПЕТ із впавленими частинками, де досягаються стабільні супергідрофобні властивості з кутом змочування понад $156 \pm 3^\circ$. Отримані результати підтверджують перспективність поєднання термовідтискання та інтеграції наночастинок як масштабованого підходу до створення функціональних полімерних поверхонь із керованими водовідштовхувальними властивостями.

Ключові слова: мікротекстуровання; термовідтискання; поліетилен; поліетилентерефталат; гідрофобність; супергідрофобні поверхні;

Вступ. Текстуровані поверхні протягом останніх десятиліть перебувають у центрі підвищеної уваги наукової спільноти, оскільки поєднання мікро- чи нанотекстур з гідрофобністю матеріалу забезпечує високі показники водовідштовхувальної здатності за рахунок реалізації стану Касі-Бакстера [1]. Окрім власне водовідштовхування, значний інтерес становлять супутні ефекти - самоочищення та зниження адгезії льоду до таких поверхонь. Створено широкий спектр матеріалів, що демонструють супергідрофобність, тобто кут змочування понад 150° , а також надзвичайно низькі значення гістерезису кута змочування та кута скошування краплі [2].

Попри такі високі експлуатаційні характеристики, подібні поверхні мають низку суттєвих недоліків. Одним із ключових є їхня

нестійкість до дії різних чинників, зокрема конденсації вологи, тривалого ультрафіолетового опромінення чи контакту з рідинами низької поверхневої енергії. Ці впливи неминуче спричиняють перехід від змочування у стані Кассі до стану Вензеля через зменшення кількості оклюдованого в текстурі повітря. У результаті різко зростає гістерезис кута скочування, а кут змочування стрімко знижується - нерідко до значень менше ніж 110° , що фактично означає втрату поверхнею своїх унікальних властивостей [3].

Іншим істотним обмеженням є складність масштабування таких поверхонь. Перші дослідження, як і значна частина подальших робіт, були зосереджені на демонстрації можливості отримання супергідрофобних поверхонь, проте проблема промислової масштабованості залишалася поза увагою. Традиційні для таких матеріалів методи - газофазна конденсація, золь-гель технології, селективне лазерне травлення - є малоприсадибними для переходу до великих площ, що суттєво обмежує їхнє практичне застосування.

Перспективним підходом у цьому контексті є використання уже наявних промислових технологій, таких як тиснення, яке за принципом дії близьке до термопресування й дозволяє формувати на поверхні полімерних плівок мікророзмірні патерни, здатні забезпечувати високі показники водовідштовхування. Відомо також, що максимальну ефективність демонструють поверхні з ієрархічною структурою, а введення додаткової нанотекстури суттєво підсилює водовідштовхувальні властивості [4].

В якості вихідних поверхонь (шаблонів) для тиснення можуть бути використані текстуровані відповідно металеві поверхні з періодом патернів в межах 10-100 мкм, що відповідає розмірності реалізації аномалій змочування, зокрема, формуванню стабільного гетерогенного стану Касі. Одержання таких прецизійних шаблонів – нетривіальна задача, яка, втім, може бути вирішена за рахунок використання таких методів як фемтосекундна лазерна абляція або мікрофрезерування.

Хоча процес формування текстур тисненням на поверхні є достатньо вивченим, його аспекти при умові розмірності елементів текстури біля 10 мкм висвітлені недостатньо. Формування суб-текстур на таких поверхнях відбувається зазвичай за рахунок додаткової операції – нанесення золь-гель методом або

газофазним, що знижує можливості масштабування виробництва.

З огляду на викладене, доцільним є застосування полімерних плівок, на поверхні яких мікротекстуру формують методом термопресування з металевих шаблонів, що є легко маштабованим у промислових умовах. Додаткове створення ієрархічної наноструктури може бути забезпечене шляхом вплавлення наночастинок у поверхневий шар матеріалу.

Метою цієї роботи є дослідження можливості перенесення мікротекстур із металевих шаблонів, отриманих методом фемтосекундної лазерної абляції, на полімерні плівки, а також вивчення процесів формування додаткової нанотекстури шляхом вплавлення частинок і аналіз водовідштовхувальних властивостей отриманих матеріалів.

Матеріали і методи. Використовувалися полімерні плівки товщиною 200 мкм, а саме поліетиленова (ПЕ) плівка (Plastics, Україна) та поліетилентерефталатна (ПЕТ) плівка (Napex, Польща). Для модифікації поверхні застосовували гідрофобізований пірогенний діоксид кремнію AEROSIL R972 виробництва Evonik (Німеччина), поверхня якого оброблена диметилдихлорсиланом, що забезпечує знижену поверхневу енергію та підвищену гідрофобність покриттів. Формування мікрорельєфу на поверхні полімерних плівок здійснювали методом термовідтискання з використанням металевих шаблонів, отриманих методом фемтосекундної лазерної абляції. Процес гарячого пресування проводили на термопресі ПМО-45 виробництва МІКРОТЕХ (Україна) при контрольованих параметрах температури та тиску. Морфологію поверхні та якість відтворення мікроструктур аналізували методом оптичної мікроскопії з використанням мікроскопа Konus Academy, оснащеного цифровою камерою UCOS 1300 (Sigeta Optics, Київ, Україна; програмне забезпечення TopTek, Hangzhou, Zhejiang, Китай, версія 4.11.23945.2023.1121). Гідрофобні властивості отриманих поверхонь оцінювали шляхом вимірювання статичного кута змочування за допомогою приладу BGD 190 виробництва Biuged Precise Instruments (Guangzhou, Китай). Вимірювання проводили при кімнатній температурі, а наведені значення кута змочування є середніми за результатами щонайменше трьох незалежних вимірювань.

Основний матеріал. У роботі було використано серію металевих шаблонів, сформованих методом фемтосекундної лазерної

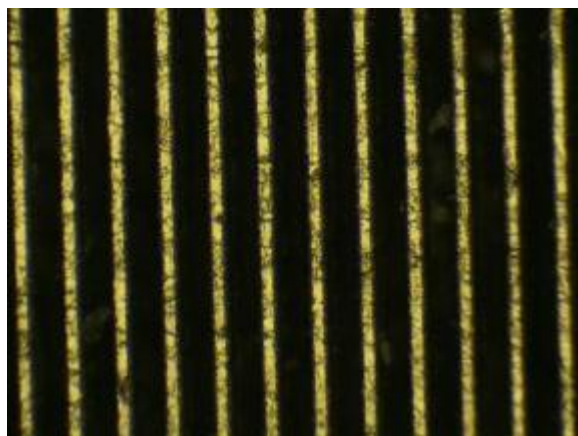
абляції, що забезпечує високоточне формування мікрорельєфу з мінімальною зоною термічного впливу. Надкоротка тривалість імпульсу зумовлює локалізований характер взаємодії лазерного випромінювання з матеріалом, що практично виключає розвиток виражених термічних деформацій, плавлення та повторної кристалізації поверхневих шарів. Такий підхід дозволяє отримувати мікроструктури з контрольованою геометрією та відтворюваними морфологічними характеристиками, що є принципово важливим для подальшого коректного аналізу процесів реплікації рельєфу в полімерних матеріалах [5]. На відміну від підходу, описаного в роботі [6], де лазерна обробка застосовувалась для формування переважно регулярних мікроканалок на поверхні, у даній роботі використовуються шаблони з більш вираженим рельєфом, що характеризується наявністю чітко сформованих западин та вершин текстури. Така геометрія створює своєрідну «рів-вершина» морфологію поверхні, яка спрощує подальше відтворення структури під час реплікації на полімерних плівках та сприяє формуванню більш ефективних водовідштовхувальних властивостей за рахунок утримання повітря у порожнинах текстури. Параметри процесу обробки описані в нашій попередній роботі [7].

Для подальших експериментів було обрано зразок текстури з характерними розмірами структурних елементів 20×60 мкм; мікрофотографії відповідних шаблонів наведені на рис. 1. Поверхня характеризується періодично впорядкованою структурою типу

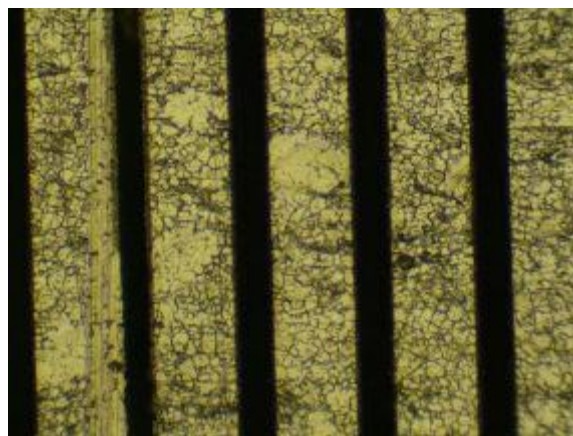
«вершини-канавки», яка формує анізотропний мікрорельєф із чітко вираженим напрямком періодичності. Така геометрія забезпечує різну поведінку поверхні залежно від орієнтації відносно напрямку структур, що є перспективним з точки зору керування змочуванням, адгезією та механічним зчепленням із полімерною матрицею під час термовідтискання.

Виявлені незначні морфологічні дефекти, зокрема локальні нерівності та поодинокі порушення чіткості країв канавок, є типовими для процесів лазерної абляційної обробки й пов'язані з особливостями видалення матеріалу та можливим частковим осадженням продуктів абляції. Водночас ці дефекти не мають системного характеру, не порушують загальної періодичності структури та не призводять до суттєвого спотворення геометрії елементів.

Були отримані відбитки з ПЕ-плівки товщиною 200 мкм на металевих шаблонах із використанням термопресу ПМО-45, оснащеного вбудованим датчиком тиску, що дозволяв підтримувати оптимальні параметри формування. Формування мікрорельєфу здійснювали при контрольованому нагріванні та прикладеному тиску, з часом утримання полімеру під пресом близько 1-2 хвилин. Оптимальною для формування з ПЕ виявилася температура 130°C , тоді як її подальше підвищення спричиняло суттєве зниження рівномірності відбитку за рахунок утворення дефектів типу волокон, що вірогідно зумовлено локальною адгезією розплаву.



а



б

Рис. 1. Металеві шаблони 20 на 40 (а) та 20 на 100 (б)

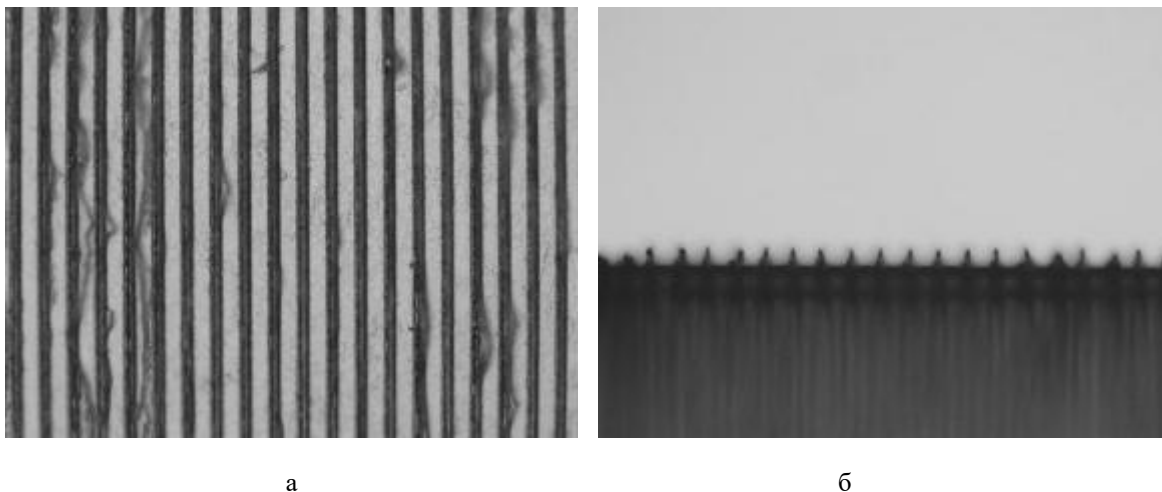


Рис. 2. Фото негативу з ПЕ вид згори (а), вид у профіль (б)

Мікрофотографії показують, що поверхня відбитків не є геометрично ідеальною: вершини структурних елементів мають конусоподібну або заокруглену форму за рахунок значної в'язкості розплаву при температурі формування, а висота та діаметр виступів варіюються, що може бути пов'язано з нерівномірним розподілом температури й тиску, а також із в'язкопружними властивостями ПЕ при термообробці. На зображеннях зверху видно характерний дефект - локальне виривання волокон або фрагментів полімеру, що призводить до утворення мікропорожнин і порушення цілісності рельєфу.

Таким чином, пряме формування відбитків ПЕ-плівки на металевих шаблонах забезпечує відтворення мікрорельєфу, однак супроводжується морфологічними дефектами, обумовленими реологічними властивостями полімеру та адгезійною взаємодією з металом. Це підкреслює доцільність подальшої оптимізації технологічних параметрів, включно з тиском, часом утримання та температурою, або використання проміжних реплік чи антиадгезійних покриттів для підвищення якості поверхні.

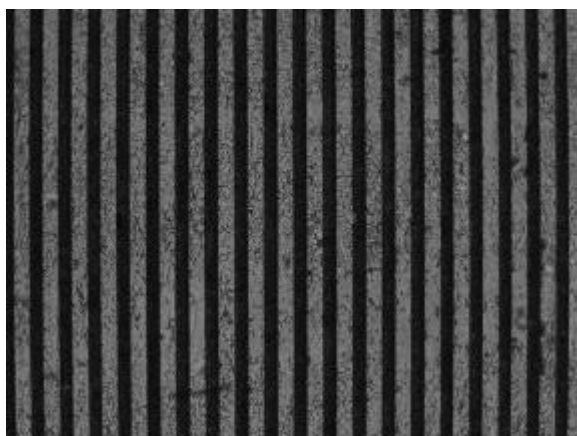
Наступна партія відбитків була виготовлена аналогічним методом термовідтискання на плівці ПЕТ при температурі 145°. Результати наведені на рис.3. На відміну від ПЕ, ПЕТ-плівка продемонструвала суттєво кращу відтворюваність мікрорельєфу та відсутність виражених морфологічних дефектів. Отримана поверхня характеризується чітким формуванням структур типу «канавки-виступи» з добре окресленими межами та стабільними геометричними параметрами по всій площі зразка. При цьому всі інші параметри процесу -

тиск та час утримання плівки під пресом (1-2 хвилини) - збігалися з режимом для ПЕ, тоді як оптимальною температурою для ПЕТ виявився діапазон 140-150 °С, що зумовлено більшою жорсткістю матеріалу.

Мікрофотографії свідчать про повне та коректне заповнення мікропорожнин металевого шаблону без ознак виривання матеріалу, розривів або пластичних деформацій поверхневого шару. Це може бути пов'язано з вищою жорсткістю та кращою розмірною стабільністю ПЕТ порівняно з ПЕ, а також з менш вираженою адгезійною взаємодією з металеву поверхнею, що полегшує процес відділення зразка після формування.

Сформовані таким чином відбитки повністю повторюють текстуру шаблону з інверсією профілю, тобто є його негативним відображенням. У подальшому ці зразки будуть позначатися як негативи та використовуватися як проміжні репліки для отримання наступних копій мікроструктурованих поверхонь.

Крім того, було здійснено відбиток ПЕ плівки з використанням у ролі шаблону раніше отриманих ПЕТ-плівок (рис.4). У даному випадку ПЕТ-плівка виконувала функцію вторинної матриці, що дало змогу реалізувати процес подвійного реплікування мікрорельєфу. Формування відбувалося за тих же параметрів тиску та часу утримання під пресом, що й для первинних відбитків, проте оптимальною температурою для цього процесу виявилася 120 °С. У результаті сформована текстура ПЕ-плівки відрізняється від первинних зразків, оскільки фактично є позитивним відтворенням копії, а не безпосереднім відбитком з початкового металевого шаблону.

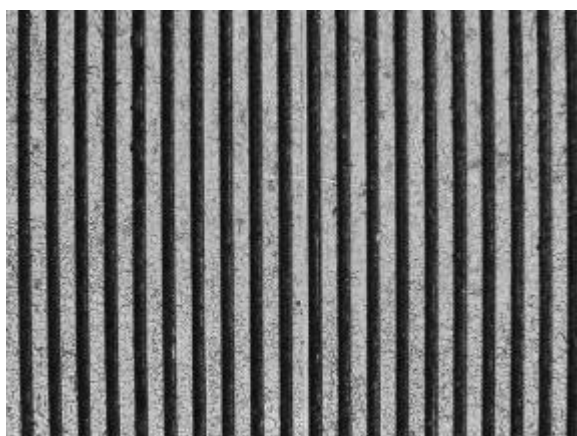


а



б

Рис. 3. Фото негативу ПЕТ вид згори (а), вид у профіль (б)



а



б

Рис. 4. Фото позитива ПЕ на шаблонах з ПЕТ вид згори (а), вид у профіль (б)

Аналіз мікрогеометрії поверхні показав, що форма виступів зазнала певної трансформації: якщо для первинних структур були характерні більш чітко окреслені та близькі до прямокутних або циліндричних елементів виступи, то у випадку вторинного копіювання їхня геометрія набула ознак усічених фігур. Зокрема, профіль виступів став більш подібним до трапецієподібного, із дещо розширеною основою та згладженими ребрами.

Водночас після проведення процесу реплікації ПЕТ-плівка, що використовувалася як шаблон, зберегла свої фізико-механічні властивості. Не спостерігалось суттєвих ознак деформації, руйнування мікроструктур або втрати цілісності поверхні, що свідчить про можливість її повторного використання в подібних технологічних циклах.

Порівняльний аналіз мікрофотографій усіх отриманих зразків показав суттєві відмінності у якості відтворення мікрорельєфу залежно від типу полімеру та способу реплікації. ПЕТ-плівки продемонстрували найбільш точне та стабільне копіювання текстури при прямому

формуванні з металевих шаблонів, виготовлених методом фемтосекундної лазерної абляції. Геометрія структур типу «вершини-канавки» відтворюється чітко, з добре збереженою періодичністю та однорідністю по всій площі зразка. Межі елементів залишаються виразними, без ознак розривів або матеріальних втрат, що свідчить про ефективне заповнення мікропорожнин шаблону та коректне відділення плівки після термовідтискання.

На відміну від ПЕТ, відбитки з ПЕ-плівки, отримані безпосередньо з металевих матриць, характеризуються нижчою морфологічною досконалістю. Для них притаманні певні спотворення геометрії виступів (зокрема конусоподібність замість чітко окресленого профілю), а також прояви адгезійної взаємодії з металом, що призводили до часткового пошкодження поверхневого шару під час зняття зразка. Це свідчить про те, що реологічні властивості ПЕ та його схильність до прилипання істотно впливають на якість формування мікроструктури при прямому контакті з металевим шаблоном.

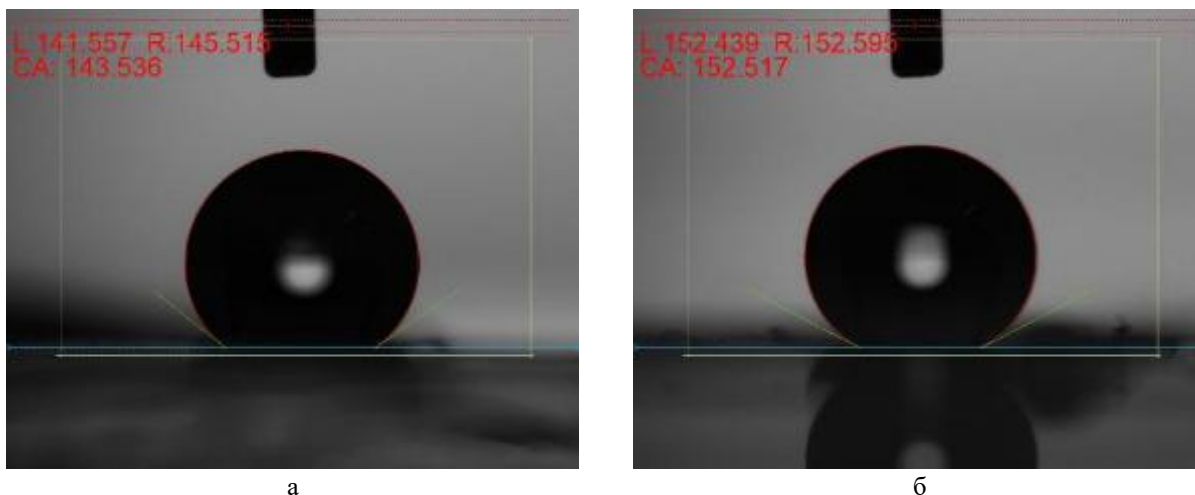


Рис. 5. Кут змочування негативу ПЕ поперечний(а), поздовжній(б)

Водночас застосування проміжної ПЕТ-репліки (негативу) для подальшого формування ПЕ-відбитків дозволило змінити характер поверхневої геометрії та зменшити вплив метал-полімерної адгезії. У таких зразках спостерігається більш впорядкована структура, хоча профіль елементів набуває ознак геометричної трансформації - виступи стають більш згладженими та наближеними до трапецієподібної форми. Це вказує на накопичення незначних відхилень геометрії при багатоетапному копіюванні, однак без критичної втрати періодичності чи анізотропності рельєфу.

Отже, серед усіх досліджених варіантів саме ПЕТ-плівки при прямому термовідтисканні з металевих шаблонів забезпечують найвищу точність і відтворюваність мікроструктури, тоді як ПЕ потребує оптимізації умов формування або використання проміжних реплік для досягнення порівнянної якості поверхні.

Для кількісної характеристики морфологічних та гідрофобних властивостей отриманих поверхонь було проведено вимірювання кутів змочування методом сидячої краплі за допомогою приладу BGD 190. На поверхню зразків наносили декілька невеликих крапель дистильованої води при кімнатній температурі ($\sim 18^\circ\text{C}$), після чого програмне забезпечення приладу автоматично визначало значення кута змочування. Для кожного зразка виконували щонайменше п'ять незалежних вимірювань, що дозволяло мінімізувати випадкові похибки та отримати репрезентативні середні значення. У роботі наведено результати, які відповідають середньому значенню кута змочування.

Слід зазначити, що для текстурованих поверхонь значення кута змочування суттєво залежать від орієнтації краплі щодо напрямку перерізу мікрорельєфу - поздовжній або поперечний. У зв'язку з цим результати представлені для обох орієнтацій.

Для негативних відбитків ПЕ кут змочування при поперечному перерізу становив 143° , тоді як при поздовжньому - 152° (рис. 5). Це свідчить про наявність вираженого анізотропного ефекту змочування та демонструє, що у певному напрямку поверхня досягає значень, близьких до супергідрофобних.

Для негативних відбитків ПЕТ кут змочування при поперечному перерізу склав 138° (рис. 6). Вимірювання в поздовжньому перерізу виконати не вдалося через повне розтікання краплі вздовж текстури, що вказує на значне зниження кута змочування у цьому напрямку та локальну гідрофільність поверхні.

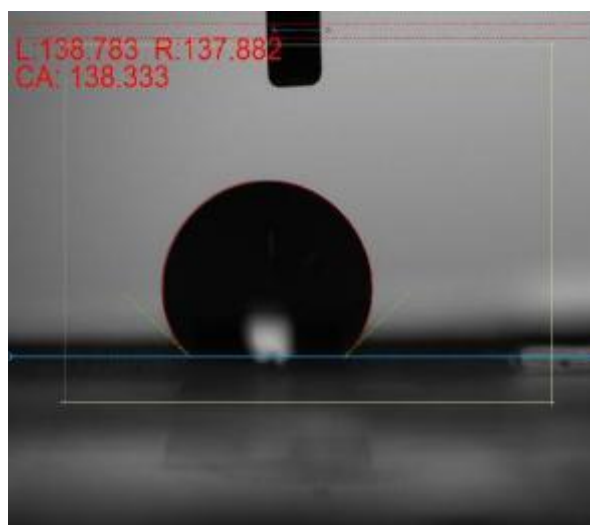


Рис. 6. Кут змочування негативу ПЕТ поперечний

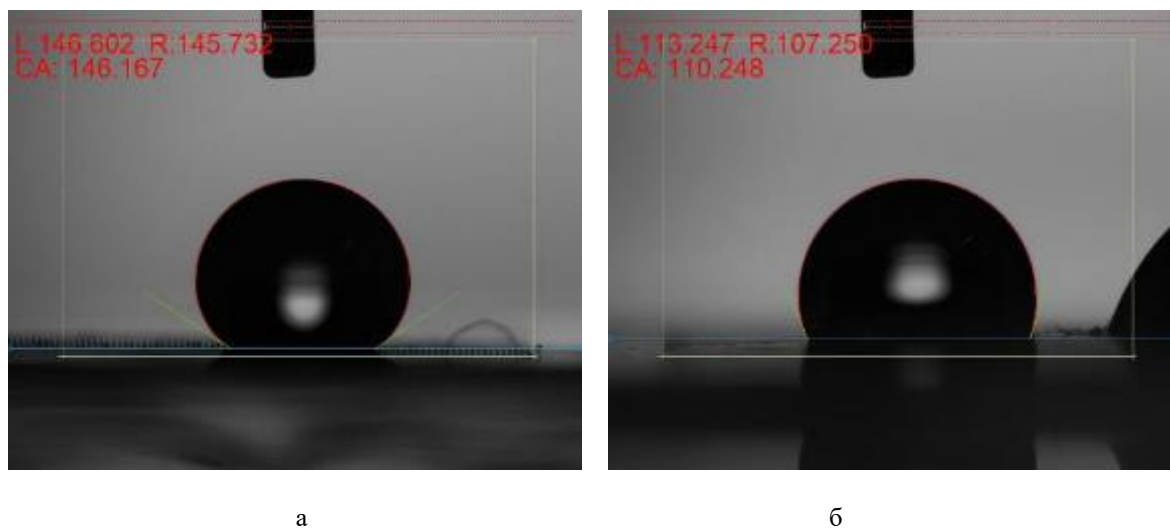


Рис. 7. Кут змочування позитиву ПЕ поперечний (а), поздовжній (б)

Для позитивних відбитків ПЕ кут змочування при поперечному перерізу становив 146° , тоді як при поздовжньому - 110° (рис. 7), що підтверджує анізотропність властивостей текстурованих поверхонь і суттєве зменшення змочуваності вздовж напрямку текстури.

Для порівняння також було виміряно кут змочування гладкої (нетекстурованої) ПЕ-плівки, який становив 100° (рис. 8), що відповідає типовим гідрофобним властивостям ПЕ. У випадку гладкої ПЕТ-плівки відомо, що типовий кут змочування становить близько 76° , підтверджуючи її гідрофільний характер. Водночас текстуровані ПЕТ-відбитки при поперечному перерізу демонструють значне зростання кута змочування до 138° , що свідчить про суттєвий вплив мікрорельєфу на зміну гідрофобних властивостей поверхні.

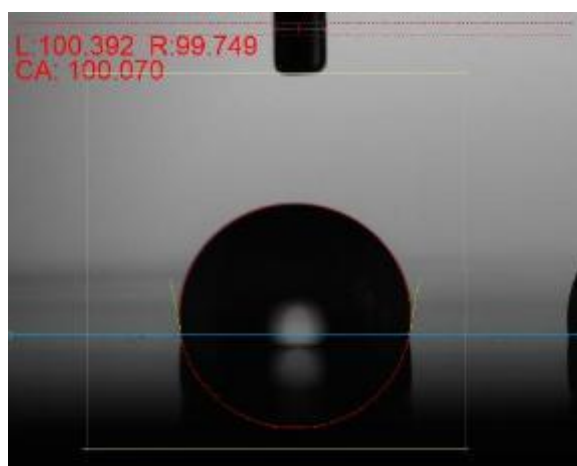


Рис. 8. Кут змочування гладкої (нетекстурованої) плівки ПЕ

Загалом аналіз отриманих даних демонструє наявність тенденції до підвищення кута змочування при поперечному перерізу порівняно з поздовжнім перерізом, що узгоджується з характером анізотропного мікрорельєфу. Незважаючи на наявність окремих дефектів, текстуровані поверхні ПЕ та ПЕТ показують суттєве покращення гідрофобних властивостей: мінімальне значення кута змочування для текстурованого ПЕ (110°) перевищує відповідне значення для гладкої плівки (100°), а максимальні значення (понад 150°) наближаються до характеристик супергідрофобних поверхонь.

Таким чином, отримані результати підтверджують, що формування мікротекстурованих поверхонь є ефективним способом регулювання гідрофобних властивостей полімерних плівок, при цьому орієнтація краплі щодо напрямку текстури відіграє ключову роль у визначенні рівноважних кутів змочування.

З одержаних показників змочування очевидно що має місце аномалія формування значення статичного кута змочування на текстурованих поверхонь. Оскільки геометрично текстури є рівномірними та анізотропними, було вирішено провести порівняння фактичних значень кутів змочування з теоретичними (Таблиця 1). Для розрахунку теоретичних кутів використовувалося припущення що на суб-мікрорівні поверхня матеріалу є пласкою, а геометрія мікронерівностей може бути описана еквівалентними за розмірами прямокутниками. Розрахунок здійснювався за рівнянням Касі-Бакстера (1):

Таблиця 1

Порівняння результатів визначення показників змочування поверхонь

№	Текстура	Θ^* за (2)	Θ^* поперечний	Θ^* поздовжній
1	РЕ негатив	136	143	152
2	РЕ позитив	116	146	110
3	РЕТ негатив	125	138	-



а



б

Рис. 9. Мікроскопія поверхні ПЕ з вплавленим пірогенним кремнеземом (а) та (б) вид згори, демонструють розподіл частинок у різних зонах

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2, \quad (1)$$

де $\cos\theta^*$ - косинус кута змочування текстурованої поверхні; f_1 та f_2 – доли поверхні контакту фракції (1) та (2); $\cos\theta_1$ і $\cos\theta_2$ – косинус кута змочування відповідних плоских поверхонь фракції (1) та (2).

Оскільки під фракціями 1 та 2 в оригінальному рівнянні Касі розуміються саме тверді матеріали, при розгляді пористих поверхонь, в яких роль фракції 2 відіграє повітря, а значення $\cos\theta_2 = (-1)$, рівняння приймає вигляд (2):

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 - f_2, \quad (2)$$

З результатів наведених в Табл. 1 звертає на себе увагу той факт що експериментальні результати значно перевищують очікувані теоретичні. Це може бути пояснене двома причинами. По-перше, отримані поверхні містять рівень субмікронних елементів текстур, які формуються внаслідок комплексного впливу процесів склування полімеру, його адгезійного захоплення формою, наявності субмікронних паттернів на поверхні самих металевих шаблонів. Втім, теоретична тенденція в більшості випадків зберігається: зразки 1 та 4 мають найвищий прогнозований кут та найвищі кути змочування в повздовжньому напрямку.

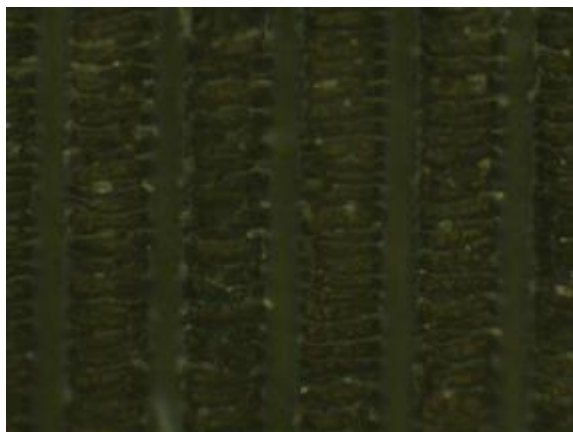
Аномальна поведінка зразку 2 може бути пояснена кінетичним характером вимірювань [8].

З огляду на перспективність формування додаткового шару ієрархічної текстури [9], [10] для підвищення водовідштовхувальних властивостей, у роботі було використано пірогенний діоксид кремнію AEROSIL R972, який фіксувався на поверхні плівок шляхом вплавлення під час термопресування оригінальних текстур. На Рис. 9 наведено результат такої обробки для гладкої плівки, тоді як на Рис. 10 та Рис. 11 подано аналогічні результати для ПЕ та ПЕТ плівок відповідно.

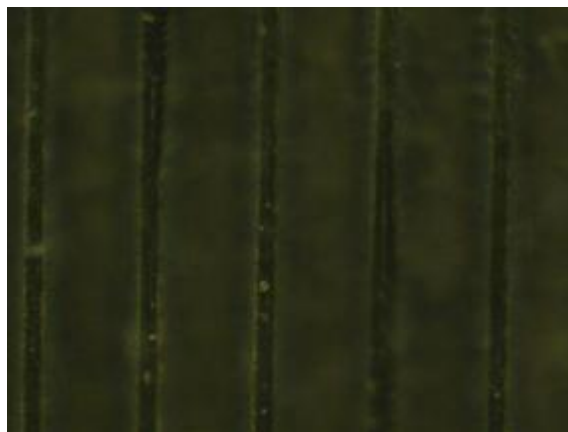
З рисунка 9 видно, що частинки аеросилу займають статистично рівномірне положення по всій площі поверхні зразка. Частинки агреговані, розташовані нерівномірно.

У разі наявності мікротекстури частинки переважно розташовуються на її виступах, що добре видно на рисунку 10. Значна їх кількість зосереджена саме у верхній частині текстурованого рельєфу.

У випадку негативної текстури спостерігається аналогічна закономірність. На рисунку 11 а видно, що частинки розташовуються на вузьких вершинах виступів, фактично обрамлюючи або інкрустуючи їх. Ці частинки утворюють справжній субмікронний додатковий рівень текстурування.



а

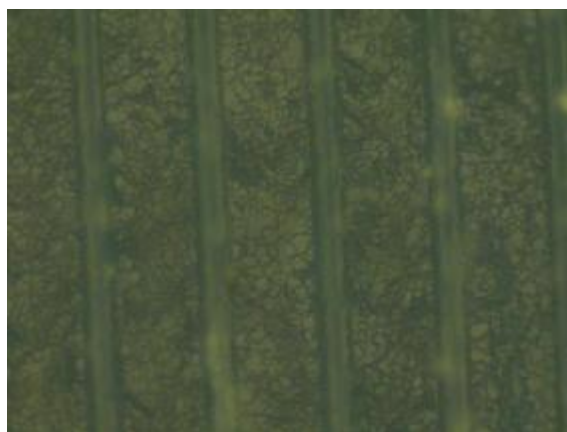


б

Рис. 10. Мікроскопія позитиву текстурованої поверхні ПЕ:
а – виступи текстури; б – западини текстури



а



б

Рис. 11. Мікроскопія негативу текстурованої поверхні ПЕТ:
а – виступи текстури; б – западини текстури

Таким чином, проведені експерименти демонструють, що під час процесу термоформування текстури на полімерних плівках можлива інтеграція додаткових частинок для формування багаторівневого рельєфу шляхом їх прямого вплавлення. Частинки ефективно фіксуються навіть на вузьких та гострих елементах рельєфу, характерних для негативних текстур поверхні, тоді як у канавках спостерігається їх менша концентрація, що можна пояснити локальними змінами топографії та зменшенням контактом з матеріалом основи.

Для поверхонь із вплавленими частинками аеросилу були проведені вимірювання кута змочування методом сидячої краплі для оцінки гідрофобних властивостей полімерів. Для нетекстурованого ПЕ впровадження аеросилу призвело до збільшення кута змочування до

приблизно 128° , що суттєво перевищує значення для чистого ПЕ, яке становило близько 100° (рис. 12). Це підкреслює ефективність створення мікрошорсткої поверхні за рахунок вплавлених частинок і, відповідно, зменшення змочуваності матеріалу.

Для текстурованого ПЕ спостерігалася виражена анізотропія кута змочування. Кут змочування при поперечному перерізу досягав приблизно 143° , тоді як при поздовжньому перерізу кут становив 126° (рис. 13). Таке розходження свідчить про помірне підвищення гідрофобності в порівнянні з текстурованим чистим ПЕ і вказує на часткове утримання аеросилу на поверхні, причому ефективність вплавлення зменшується на ділянках із позитивною топографією, де контакт частинок із матеріалом обмежений.

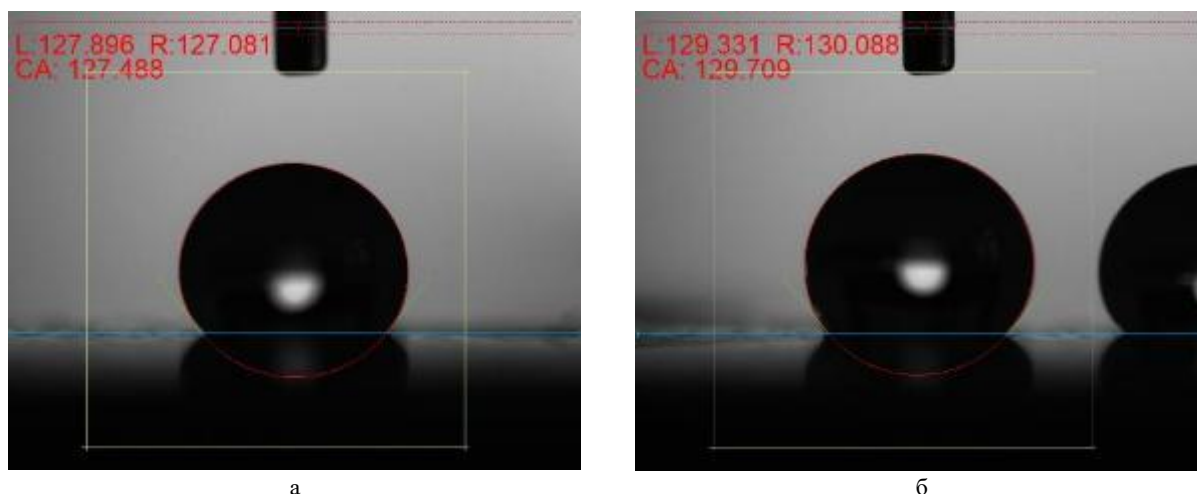


Рис 12. Кути змочування нетекстурованого ПЕ з вплавленими частинками аеросилу (а) та (б), демонструють кути в різних частинах поверхні

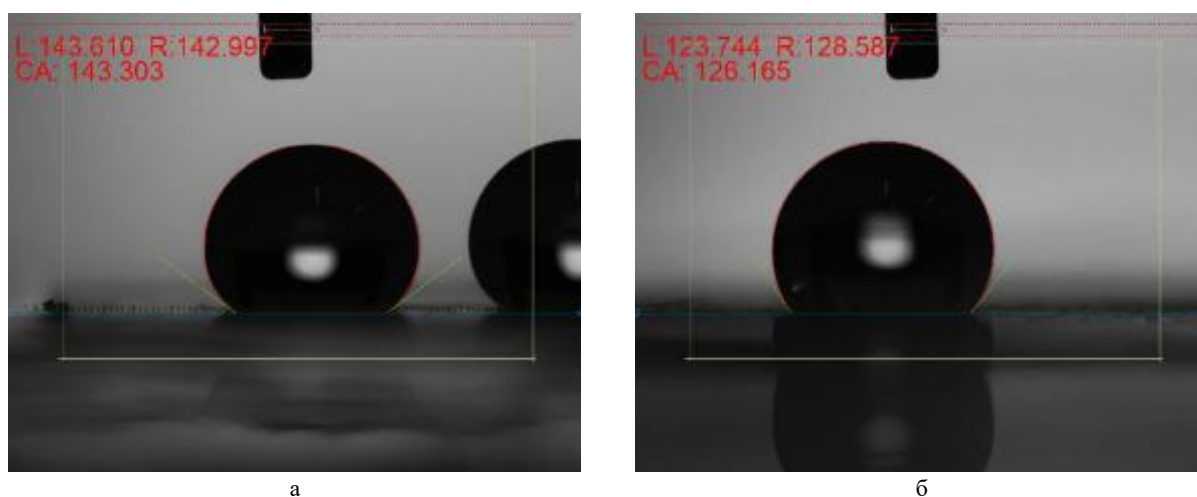


Рис 13. Кути змочування позитиву ПЕ з вплавленими частинками аеросилу поперечний (а), поздовжній(б)

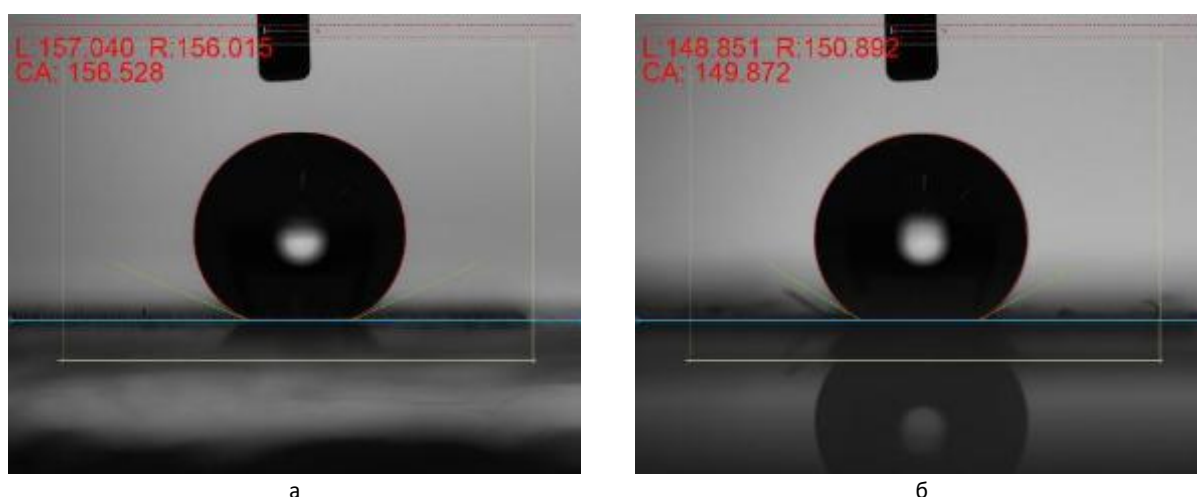


Рис 14. Кути змочування негативу ПЕТ з вплавленими частинками аеросилу поперечний (а), поздовжній(б)

Для негативних відбитків із ПЕТ кути змочування в поперечному та поздовжньому перерізах склали 156° та 149° відповідно (рис. 14), що демонструє високу ефективність вплавлених частинок аеросилу у підвищенні

гідрофобних властивостей. Це пов'язано з якісним вплавленням частинок у піки рельєфу ПЕТ, що забезпечує надійну фіксацію та формування поверхні із супер-гідрофобними властивостями.

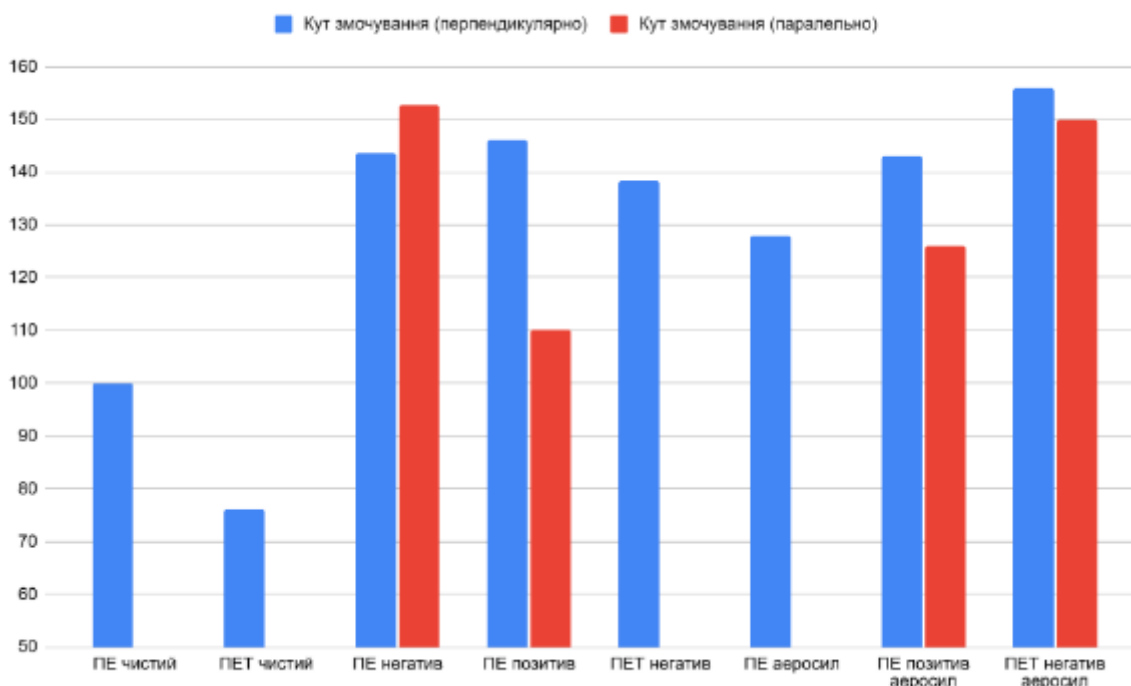


Рис. 15. Порівняння кутів змочування різних текстур

Загалом, порівняння значень кутів змочування всіх досліджених матеріалів (рис. 15), дозволяє зробити висновок про поступове підвищення ефективності при текстуруванні поверхні на мікро рівні за допомогою металевих шаблонів та на нанорівні шляхом вплавлення гідрофобних частинок. Останнє дозволяє частково замінити порівняно гідрофільну поверхню ПЕТ гідрофобізованою поверхнею наночастинок пірогенного диоксиду кремнію за біометичним принципом *Salvinia moleste* [11].

Аналіз отриманих результатів демонструє чіткий вплив текстури та впровадження аеросилу на гідрофобні характеристики полімерів. У чистого ПЕ кут змочування становив 100° , тоді як впровадження частинок підвищувало його до 128° , що свідчить про значне покращення водовідштовхувальних властивостей. Текстуровані відбитки ПЕ продемонстрували анізотропію: негативні піки забезпечували кут змочування $143-152^\circ$, а позитивні - $110-146^\circ$, причому вплавлення аеросилу підвищувало поперечний кут до 143° та поздовжній до 126° . Це підтверджує, що частки аеросилу частково не утримуються на поверхнях із позитивною топографією, що зменшує ефективність гідрофобізації.

У випадку ПЕТ природний кут змочування для плоского матеріалу становить приблизно 76° , що відображає його гідрофільні

властивості. Негативні текстури ПЕТ без аеросилу демонстрували поперечний кут 138° , тоді як поздовжній кут виміряти не вдалося через розтікання краплі, що підкреслює анізотропний характер гідрофільності. Вплавлення аеросилу в текстуровану поверхню ПЕТ забезпечило значне підвищення гідрофобності до 156° та 149° у поперечному та поздовжньому перерізах відповідно, що свідчить про ефективне утримання частинок у піках рельєфу та формування стабільного супергідрофобного ефекту.

Таким чином, результати підтверджують, що комбіноване використання текстурування поверхні та вплавлення аеросилу є ефективним підходом для підвищення гідрофобних властивостей полімерних плівок, із особливо високою ефективністю для негативних відбитків ПЕТ, де забезпечується максимальна фіксація частинок у структурних елементах рельєфу.

Висновок. У роботі систематично досліджено можливість формування мікро- та ієрархічно текстузованих полімерних поверхонь методом термовідтискання з використанням металевих шаблонів, виготовлених фемтосекундною лазерною абляцією, а також оцінено вплив такої текстури і вплавлених наночастинок на гідрофобні властивості полімерних плівок.

Показано, що металеві шаблони з періодичним мікрорельєфом розміром 20 на 60 мкм забезпечують ефективне та відтворюване перенесення текстури на полімерні плівки. Серед досліджених матеріалів поліетилентерефталатні плівки продемонстрували найкращу якість реплікації при прямому термовідтисканні з металевих матриць: мікроструктура відтворюється чітко, без значних морфологічних дефектів, із високою однорідністю по площі зразка. Поліетиленові плівки при прямому контакті з металевими шаблонами схильні до утворення дефектів, пов'язаних з адгезією та в'язкопружними властивостями матеріалу, що знижує морфологічну досконалість поверхні.

Встановлено, що застосування проміжних ПЕТ-реплік як вторинних шаблонів для формування ПЕ-відбитків дозволяє зменшити негативний вплив адгезії метал-полімер та отримати більш впорядковану структуру, хоча при цьому відбувається певна трансформація геометрії елементів рельєфу (згладжування, перехід до трапецієподібних профілів). Це свідчить про непристосованість даної текстури поверхні до повторної реплікації, однак термовідтискання проходить без критичної втрати періодичності та анізотропності текстури.

Вимірювання кутів змочування підтвердили суттєвий вплив мікротекстури на гідрофобні властивості поверхонь. Для всіх текстурованих зразків зафіксовано виражену анізотропію змочування, зумовлену орієнтацією краплі відносно напрямку мікрорельєфу. Текстуровання дозволяє значно підвищити кут змочування як для гідрофобного ПЕ, так і для початково гідрофільного ПЕТ, причому максимальні значення досягають або наближаються до області супергідрофобності. Порівняння експериментальних значень кута змочування з теоретичними, отриманими за моделлю Кассі-Бакстера, показало, що фактичні кути змочування значно перевищують розрахункові. Це свідчить про наявність додаткового субмікронного рівня текстуровання та ускладнений характер змочування, який не враховується в рамках ідеалізованої моделі. Крім того, спостережене значне розходження кутів змочування при вимірюваннях у поперечному та поздовжньому перерізах свідчить про недоцільність застосування моделі Кассі-Бакстера для даних типів текстурованих поверхонь.

Продемонстровано принципову можливість формування ієрархічних поверхонь шляхом вплавлення гідрофобізованих наночастинок пірогенного діоксиду кремнію безпосередньо під час процесу термовідтискання. Частинки аеросилу ефективно фіксуються на поверхні, переважно у вершинах мікрорельєфу, формуючи додатковий субмікронний рівень шорсткості. Найбільший ефект досягнуто для негативних текстур ПЕТ, де забезпечується надійна фіксація частинок і формування стабільних супергідрофобних поверхонь з кутом змочування 156°.

Таким чином, поєднання масштабованого методу термовідтискання з використанням лазерно текстурованих металевих шаблонів і вплавлення наночастинок є ефективним та технологічно перспективним підходом до створення мікро- та ієрархічно текстурованих полімерних поверхонь із керованими, у тому числі супергідрофобними, властивостями. Отримані результати створюють основу для подальшої оптимізації технологічних параметрів і розширення практичного застосування таких поверхонь у функціональних покриттях та промислових виробках.

Це дослідження було профінансовано в рамках проекту № 2025.06/0031 «Полімерні рідинно-інфузовані плівки зі здатністю до антиоблединення» (контракт № 217.0031 01.08.2025) Національного фонду досліджень України.

Л і т е р а т у р а

1. Recent advancements in fabrication strategies and applications of superhydrophobic coatings / Z. Jiang et al. Journal of materials science. 2025. URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10878-7>.
2. Research progress on micro/nano materials and low surface energy modification in superhydrophobic coatings / G. Dong et al. Nano materials science. 2026. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2025.12.007>.
3. Erbil H. Y. Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: problems and perspectives. Langmuir. 2020. Vol. 36, no. 10. P. 2493–2509. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908>.
4. A scalable two-step hot-embossing strategy enabling durable superhydrophobic surfaces for anti-fouling and freshwater collection / F. Wang et al. Surface and coatings technology. 2026. P. 133294. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2026.133294>.

5. Myronyuk O., Baklan D., Rodin A. M. Owens–Wendt method for comparing the UV stability of spontaneous liquid-repellency with wet chemical treatment of laser-textured stainless steel. *Biomimetics*. 2023. Vol. 8, no. 8. P. 584. URL: <https://doi.org/10.3390/biomimetics8080584>.
6. Hierarchical microtextures embossed on PET from laser-patterned stamps / F. Bouchard et al. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 7. P. 1756. URL: <https://doi.org/10.3390/ma14071756>.
7. Myronyuk O., Baklan D., Rodin A. M. UV resistance of super-hydrophobic stainless steel surfaces textured by femtosecond laser pulses. *Photonics*. 2023. Vol. 10, no. 9. P. 1005. URL: <https://doi.org/10.3390/photonics10091005>.
8. Estimation of the structure of hydrophobic surfaces using the cassie–baxter equation / O. Myronyuk et al. *Materials*. 2024. Vol. 17, no. 17. P. 4322. URL: <https://doi.org/10.3390/ma17174322>.
9. Erdene-Ochir O., Do V.-T., Chun D.-M. Facile fabrication of durable and flexible superhydrophobic surface with polydimethylsiloxane and silica nanoparticle coating on a polyethylene terephthalate film by hot-roll lamination. *Polymer*. 2022. P. 125158. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125158>.
10. Recent advances in bio-inspired superhydrophobic coatings utilizing hierarchical nanostructures for self-cleaning and anti-icing surfaces / F. Acha et al. *Physchem*. 2025. Vol. 5, no. 4. P. 48. URL: <https://doi.org/10.3390/physchem5040048>.
11. Tang Z. Q., Tian T., Molino P. J., Skvortsov A., Ruan D., Ding J., Li Y. Recent Advances in Superhydrophobic Materials Development for Maritime Applications / *Advanced Science*. 2024. Vol. 11, № 16. e2308152. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202308152>.

References

1. Recent advancements in fabrication strategies and applications of superhydrophobic coatings / Z. Jiang et al. *Journal of materials science*. 2025. URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10878-7>.
2. Research progress on micro/nano materials and low surface energy modification in superhydrophobic coatings / G. Dong et al. *Nano materials science*. 2026. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2025.12.007>.
3. Erbil H. Y. Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: problems and perspectives. *Langmuir*. 2020. Vol. 36, no. 10. P. 2493–2509. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03908>.
4. A scalable two-step hot-embossing strategy enabling durable superhydrophobic surfaces for anti-fouling and freshwater collection / F. Wang et al. *Surface and coatings technology*. 2026. P. 133294. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2026.133294>.

Makovkyi D.P., Myronyuk O.V. Formation of two-level water-repellent textures on the surface of polymer films

This study investigates the fabrication of micro- and hierarchically textured polymer film surfaces via thermoforming using metallic molds produced by femtosecond laser ablation. The influence of surface texture and embedded nanoparticles on the hydrophobic properties of the materials was analyzed. Polyethylene (PE) and polyethylene terephthalate (PET) films with a thickness of 200 μm were used as model polymers. It was shown that PET films provide the most accurate and stable reproduction of the microrelief during direct thermoforming with metallic molds, whereas PE exhibits morphological defects associated with polymer–metal adhesion and its rheological properties. The use of intermediate PET replicas was proposed to improve the quality of PE imprints and reduce the adverse effects of polymer–metal interactions. The fabricated microtextured surfaces demonstrated pronounced wetting anisotropy, with contact angles strongly depending on the droplet orientation relative to the

texture direction. Surface texturing significantly enhanced the hydrophobicity of both inherently hydrophobic PE and initially hydrophilic PET. Comparison of experimental data with theoretical predictions using the Cassie–Baxter model revealed higher experimental contact angles, indicating the formation of an additional submicron roughness level. The possibility of creating hierarchical surfaces by embedding hydrophobized fumed silica nanoparticles directly during the thermoforming process was demonstrated. The particles were effectively fixed predominantly at the microrelief peaks, forming an additional nanotexture. The highest hydrophobic performance was achieved for negative PET textures with embedded nanoparticles, reaching stable superhydrophobicity with contact angles exceeding $156 \pm 3^\circ$. The results confirm the potential of combining thermoforming with nanoparticle integration as a scalable approach to fabricate functional polymer surfaces with tunable water-repellent properties.

Keywords: *microtexturing; thermoforming; polyethylene; polyethylene terephthalate; hydrophobicity; superhydrophobic surfaces*

Маковський Денис Петрович – аспірант хіміко-технологічного факультету, Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", <https://orcid.org/0009-0006-9155-128X>, makovskiy.denis@iit.kpi.ua.

Миронюк Олексій Володимирович – д.т.н., доцент, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів хіміко-технологічного факультету, Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", <https://orcid.org/0000-0003-0499-9491>, o.myronyuk@kpi.ua.

Дата першого надходження статті 13.01.2026.

Дата прийняття статті до друку після рецензування 25.02.2026.

Дата публікації 17.04.2026.



Стаття з відкритим доступом,
відповідно до умов ліцензії
Creative Commons (CC BY 4.0)