

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

КАЗАРЯН ПОЛИНА СУРЕНОВНА

**Омнифобные полимерные покрытия, получаемые в
сверхкритических средах**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН

Галлямов М. О.

кандидат физико-математических наук

Кондратенко М.С.

Москва – 2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	17
1.1. Подходы к созданию омнифобных покрытий.....	17
Капля жидкости на гладкой подложке.....	17
Капля жидкости на шероховатой подложке	19
Гистерезис краевого угла смачивания и сила зацепления.....	20
Химическая минимизация удельной свободной энергии поверхности	22
Омнифобные покрытия на основе микро- и нанощероховатых поверхностей (air-mediated surfaces).....	25
Поверхности, импрегнированные жидкостями с низким натяжением (SLIPS-подход, liquid-mediated surfaces)	29
Стабильность SLIPS-покрытий.....	33
Пришивка мобильных макромолекул к гладким твердым поверхностям (liquid-like surface, LLS or SOCAL)	34
1.2. Сила зацепления $F_{ }$ тестовой капли на поверхностях различной природы.....	35
Сила зацепления $F_{ }$ на твердой поверхности	35
Скольжение тестовой капли по слою жидкости	38
Влияние вязкоэластичности поверхности на силу зацепления	40
1.3. Применение сверхкритического (СК) диоксида углерода в задачах синтеза омнифобных покрытий.....	43
Недостатки жидкофазных методов создания полимерных покрытий	43
Сверх- и субкритический диоксид углерода как среда для нанесения омнифобных покрытий ..	44
Механизмы растворимости CO ₂ -фильных полимеров	46
1.3. Выводы из обзора литературы и постановка задач.....	49
Цель и задачи работы	50
Глава 2. Экспериментальная часть.....	52
2.1. Эксперименты, проведенные в среде СК CO₂	52
Синтез полимеров радикальной полимеризацией в среде СК CO ₂	52
Синтез тонких пленок полимерных покрытий в среде СК CO ₂ на тканях.....	53
Одностадийный синтез фторметакрилатных гелевых покрытий в среде СК CO ₂	56
Сверхкритическая импрегнация фторметакрилатных полимерных пленок на кремниевых подложках.....	58
Одностадийный синтез ПДМС покрытий с привитыми цепями в средах CO ₂ под давлением на кремниевых подложках.....	60

Одностадийный синтез ПДМС покрытий с привитыми цепями в средах CO ₂ под давлением на тканях.....	64
Исследование растворимости реагентов и полимеров в среде СК CO ₂	66
2.2. Характеризация свойств исходных полимеров.....	68
Спектроскопия	68
Гель-проникающая хроматография (ГПХ)	68
Термогравиметрия	68
2.3. Характеризация морфологии, состава и свойств полученных материалов	69
Сканирующая электронная микроскопия	69
Атомно-силовая микроскопия.....	69
Термогравиметрический анализ гелевых покрытий	69
Оценка толщины и степени набухания гелевых покрытий.....	70
Спектроскопия.....	72
Упругие свойства ПДМС пленок	72
Поверхностная энергия пленок.....	73
Исследование гидрофобных свойств модифицированных подложек.....	73
Устойчивость покрытий	74
<i>Глава 3. Синтез гидрофобных и омнифобных покрытий на основе тонких пленок фторированных метакрилатов в среде СК CO₂</i>	<i>76</i>
3.1. Физико-химические свойства синтезированных гомо- и сополимеров	76
3.2. Исследование фазового поведения смесей полимер/CO₂	85
3.3. Морфология полученных покрытий	87
3.4. Омнифобные свойства полученных покрытий	89
3.5. Долговечность покрытий.....	93
Краткие выводы к главе 3.....	95
<i>Глава 4. Синтез тонких фторметакрилатных пленок, импрегнированных жидкостью с низким натяжением, в среде СК CO₂.....</i>	<i>97</i>
4.1. Исследование фазового поведения смесей полимер/CO₂ и лубрикант/CO₂	97
4.2. Морфология полученных гелевых покрытий.....	99
4.3. Анализ степени набухания полученных покрытий методами ТГА и эллипсометрии. Сопоставление с теорией Флори-Ренера	101
4.4. Омнифобные свойства полученных покрытий	104
4.5. Зависимость гистерезиса КУС от степени набухания пленок геля	114

4.6. Стабильность гелевых покрытий.....	117
Краткие выводы к главе 4.....	118
Глава 5. Сила зацепления при переходе от сухой к равновесно набухшей тонкой пленке на основе фторированных метакрилатов	119
5.1. Морфология и толщина исходной сухой полимерной матрицы С6-ОН.....	120
5.2. Набухание тонких полимерных пленок в СК растворе лубриканта в CO ₂	122
5.3. Зависимость силы зацепления от кажущейся степени набухания тонких полимерных гелей	126
Случай I. $Q \leq Q_{\text{равн}}$	128
Случай II. $Q > Q_{\text{равн}}$	131
5.4. Моделирование силы зацепления.....	132
Краткие выводы Главы 5.....	135
Глава 6. Синтез тонких ПДМС пленок с гибкими привитыми цепями в среде CO₂ под давлением. Связь силы зацепления с модулем упругости пленок.....	138
6.1. Морфология и состав пленок	139
6.2. Упругие свойства пленок.....	143
6.3. Скользкие свойства пленок.....	151
Зависимость силы зацепления от содержания боковых цепей (x).....	151
Устойчивость к смачиванию спиртовыми растворами и тест на стабильность	157
Нанесение пленок на ткани из растворов CO ₂ под давлением	160
Краткие выводы к главе 6.....	163
Выводы.....	165
Основные публикации по теме диссертации.....	166
Другие работы автора по тематике получения функциональных материалов с помощью СК CO₂.....	168
Список литературы.....	168
Благодарности.....	181

Введение

Актуальность темы исследования и степень её проработанности

Создание омнифобных покрытий, эффективно отталкивающих как воду, масла, так и другие жидкости различной природы является одним из бурно развивающихся направлений наук о материалах. Уже сегодня такие полимерные покрытия не только решают проблему загрязнения поверхностей жидкостями, но также позволяют придавать изделиям антиобледенительные, антикоррозионные, антибактериальные свойства, защищают поверхности от зарастания живыми организмами. Данные разработки находят применение в различных отраслях: от легкой промышленности (создание одежды, обработка пищевых тар) до энергетики (защита ЛЭП от обледенения), судостроения (защита от обрастания) и медицины (антибактериальная защита). На данный момент уже существуют компании (AdaptiveSurface Technologies, LiquiGlide), которые предлагают рабочие коммерческие покрытия, к примеру, для обработки промышленных контейнеров (для минимизации остатков вязких веществ на их стенках) или для защиты от биообрастания медицинского оборудования. Разработкой омнифобных покрытий на полимерной основе занимаются научные группы в ведущих институтах (под руководством профессоров Дж. Айзенберг в Гарвардском Университете США, К. Варанаси в Массачусетском технологическом институте США, Т. МакКарти в Университете Массачусетса в Амхерсте США, Э. Бормашенко в Ариэльском Университете Израиля, П. Левкин в Технологическом институте Карлсруэ Германии и др.). Ежегодно растет количество публикаций в этом направлении. В основе всех существующих способов создания омнифобных покрытий лежит химическая минимизация поверхностной энергии. Для достижения не только водо-, но и маслоотталкивающих свойств, как правило, необходимы фторуглеродные соединения. Так, наименьшие значения удельной свободной энергии достигаются при плотной гексагональной упаковке групп $-CF_3$ на поверхности. В связи с этим, особенно эффективными являются вещества,

содержащие длинные линейные фторуглеродные цепи в структуре. Однако продукты разложения таких соединений оказываются токсичными и биоаккумулятивными, что заставляет исследователей активно работать в направлении снижения содержания фтора в покрытиях, а еще лучше, полного отказа от него.

В литературе можно выделить два основных направления создания омнифобных покрытий. Первое основано на «эффекте лотоса» и подразумевает создание на поверхности микро-/наношероховатостей особой формы, покрытых веществами с низкой поверхностной энергией. В основе «эффекта лотоса» лежит наличие воздушной прослойки между шероховатостями, что минимизирует контакт жидкости и газа и способствует снижению адгезии капель жидкостей к подобным поверхностям. Омнифобность подобных покрытий, однако, оказывается неустойчивой: при приложении избыточного давления тестовая жидкость вытесняет воздушную прослойку между шероховатостями. Это приводит к разрушению омнифобного состояния и резкому росту силы адгезии капель к подложке. В связи с этим относительно недавно родилось новое направление SLIPS-покрытий, состоящих из пористой матрицы с внедренной жидкостью-лубрикантом с низким поверхностным натяжением (SLIPS, slippery liquid-infused porous surfaces). Такой подход позволяет решить проблему устойчивости к давлению тестовой жидкости. При этом содержание лубриканта оказывается одним из ключевых факторов, определяющих омнифобные свойства SLIPS, однако данная зависимость изучена слабо. Исследование перехода между состояниями с низкой и с высокой силой адгезии капель для SLIPS на основе полимерных гелей может значительно дополнить существующие представления о физике смачивания таких покрытий, а также позволит контролировать свойства покрытий путем управления параметрами системы.

Кроме этого, актуальна и проблема долговременной стабильности SLIPS. Антиадгезионные свойства покрытий быстро деградируют из-за вымывания

лубликанта из матрицы при многократных контактах с тестовой жидкостью. Один из возможных способов повышения долговечности SLIPS-покрытий заключается в химической пришивке гибких цепных молекул лубликанта к матрице. В этом отношении актуальными являются вопросы об изменении силы адгезии капель тестовых жидкостей при переходе от свободного жидкого полимерного лубликанта в матрице к полимерным щеткам, в которых макромолекулы лубликанта ковалентно пришиты к матрице одним концом, а также вопросы об изменении силы адгезии при варьировании доли привитого лубликанта.

Кроме того, общей проблемой для всех упомянутых подходов при нанесении покрытий из жидких растворителей являются капиллярные эффекты, приводящие к неравномерности нанесения. Особенно ярко это проявляется в малых порах подложек со сложной морфологией, таких как ткани, аэрогели и т. п.

Описанные выше проблемы открывают большое поле для исследований. В данной работе предлагается изучение методов решения описанных проблем с помощью применения суб- и сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2). Диоксид углерода нетоксичен, инертен и переходит в сверхкритическое состояние при сравнительно низких температуре и давлении (31,1 °C и 72,8 атм), что делает эту среду одним из самых удобных сверхкритических флюидов для реальных применений. Наряду с осаждением из газовой фазы, нанесение из сверхкритических растворов исключает возникновение капиллярных эффектов и связанной с ними неоднородности покрытий. СК CO_2 может быть эффективно использован в качестве растворителя как для синтеза новых сополимеров со сниженным содержанием линейных фторуглеродных цепей, так и для нанесения и импрегнации тонких омни- и гидрофобных пленок таких полимеров на поверхностях различной морфологии.

Изучение возможности получения новых стабильных омнифобных материалов с контролируемыми свойствами в экологичной и дешёвой среде

СК CO₂, а также фундаментальное исследование изменения их антиадгезионных свойств при варьировании параметров материала, определяют **актуальность** данной работы.

Цели данной работы заключаются в разработке омнифобных покрытий на основе тонких полимерных плёнок, получаемых в среде субкритического и СК CO₂, а также в исследовании возможностей управления их свойствами путем вариации состава покрытий. Для достижения заявленных целей работы предполагалось решить следующие задачи:

1. Синтезировать и изучить омнифобные свойства покрытий со сниженным содержанием линейных перфторалкильных фрагментов. Для этого синтезировать сополимеры на основе перфторгексилэтилметакрилата и винилпивалата (С6-ВП). Также синтезировать сополимеры с заменой линейных перфторалкильных фрагментов на разветвленную перфтортретгексильную боковую группу (хС6); получить на их основе покрытия на тканях в среде СК CO₂.
2. Синтезировать покрытия на основе изученных фторметакрилатных пленок, импрегнированных лубрикантом (SLIPS-покрытия), в среде СК CO₂. Исследовать зависимость силы зацепления тестовых капель от степени набухания пленок.
3. В целях повышения долговечности покрытий реализовать пришивку мобильных полимерных боковых цепей к матрице покрытия. Разработать методику одноэтапного синтеза ПДМС покрытий с привитыми боковыми цепями в среде CO₂ под давлением. Исследовать зависимость силы зацепления тестовых капель от содержания гибких привитых боковых цепей в покрытиях.

Объектом данного исследования являются тонкие полимерные плёнки, получаемые в среде субкритического и СК CO₂.

Научная новизна

1. Впервые был синтезирован новый мономер 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)октилметакрилат. Соответствующие гомополимеры

(хС6) и сополимеры с гидроксипропилметакрилатом (хС6-ОН), хорошо растворимые в СК CO_2 , были впервые получены путем радикальной полимеризации в сверхкритическом диоксиде углерода. На их основе получены оригинальные супергидрофобные сшитые покрытия на тканях из СК растворов CO_2 .

2. Сополимеры ВП, гидроксипропилметакрилата (ОН) и перфторгексилэтилметакрилата (С6) были впервые синтезированы методом радикальной полимеризации с использованием СК CO_2 в качестве растворителя. Новые покрытия на основе полученных сополимеров, нанесенные из растворов в СК CO_2 на текстильные материалы, демонстрируют улучшенные гидрофобные свойства при сохранении олеофобных свойств на уровне покрытий на основе гомополимеров С6.
3. Впервые предложена и реализована методика одностадийного синтеза омнифобных покрытий на основе тонких пленок полимерных гелей, допированных лубрикантом в среде СК CO_2 . Для таких покрытий была впервые исследована зависимость гистерезиса КУС от степени набухания пленок.
4. Для капель воды и гексадекана было впервые исследовано изменение силы зацепления при переходе от сухих к пропитанным лубрикантом тонким фторметакрилатным пленкам. Впервые показано, что сила зацепления при переходе от сухих к равновесно набухшим гелевым пленкам хорошо описывается моделью гистерезиса Жоани и де Жена.
5. Предложен и реализован оригинальный одностадийный синтез скользких ПДМС покрытий с привитыми цепями на гладких и тканевых подложках в растворах CO_2 под давлением. Впервые экспериментально продемонстрирована возможная взаимосвязь между антиадгезионными и упругими свойствами полученных покрытий.

Практическая значимость

Синтезированные в работе новые полимеры зарекомендовали себя в качестве эффективных водо- и маслоотталкивающих агентов, что открывает возможности их применения для промышленной модификации материалов. Удалось получить соединения со сниженным содержанием фтора при сохранении высокой растворимости в СК флюиде. Данный результат позволил эффективно модифицировать текстильные материалы с сохранением открытой пористой структуры между волокнами. Предлагаемый подход может лечь в основу цикла обработки тканей в сверхкритических растворах для текстильной промышленности. Предложенные новые одностадийные методики нанесения гелевых пленок и пленок с привитыми цепями также могут представлять интерес для промышленного применения, так как, к примеру, традиционные методики SLIPS-обработки включают в себя два этапа синтеза (создание матрицы и импрегнация жидкости с низким поверхностным натяжением). Предлагаемые методики могут представлять интерес для нанесения покрытий на пористые поверхности сложной морфологии, такие как текстиль, аэрогели, пористые газопроницаемые электроды и др. из «зеленых» растворов СК CO₂, а также для предсказания свойств и дизайна покрытий с заданными омнифобными свойствами и долговечностью.

Методология и методы исследования

Гомо- и сополимеры получали методом радикальной полимеризации в среде СК CO₂ с использованием азобисизобутиронитрила в качестве инициатора. Характеризацию элементного состава образцов полимеров проводили методами ¹H ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии. Молекулярно-массовое распределение анализировали гель-проникающей хроматографией. Фазовые диаграммы смесей полимер/CO₂ получали методом наблюдения точек помутнения при фазовом расслоении смеси в реакторе переменного объема с прозрачными сапфировыми окнами. Модификацию кремниевых, стеклянных и тканевых подложек полученными полимерами проводили в

стальном реакторе в растворах CO_2 под давлением (сотни атмосфер) и при повышенной температуре (40–50°C) с последующим отжигом. Морфологию полученных покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии. Для исследования изменения гидрофобных свойств модифицированных подложек проводили измерения КУС поверхности квазистатически испаряющейся каплей воды. Долговечность покрытий на тканях исследовали путем измерения КУС и спрей-теста ААТСС 22 после циклов стирки образцов в электрической стиральной машине. Количественный тест на оценку поверхностной энергии покрытий проводили с помощью серии водно-спиртовых смесей согласно стандарту ААТСС 193.

Для получения гелевого покрытия помимо полимера в реактор при синтезе помещали жидкость-лубрикант. Углы скольжения определяли как минимальный угол наклона подложки гониометра, при котором капля тестовой жидкости начинала двигаться на поверхности покрытия. Процесс старта записывали на видео, после чего с помощью программы ImageJ форму капли аппроксимировали уравнением Лапласа-Юнга и определяли наступающий и отступающий КУС (гистерезис КУС). Шероховатости поверхности покрытий исследовались методами атомно-силовой микроскопии. Содержание лубриканта в гелевых покрытиях, полученных одноэтапным методом, оценивали термогравиметрией. Стабильность покрытий на гладких подложках проводили методом измерения углов скольжения после циклов окунания покрытий в воду.

Для исследования перехода от сухого к равновесно набухшему состоянию полимерные покрытия получали в два этапа: сначала методом spin-coating наносили тонкие фторированные пленки на кремниевые подложки, а затем пленки импрегнировали лубрикантом в среде сверхкритического CO_2 . Референсный образец равновесно набухшего геля с тонким слоем лубриканта на поверхности (SLIPS покрытие) получали методом dip-coating. Толщину пленок оценивали эллипсометрией.

ПДМС покрытия с привитыми боковыми цепями наносили как одноэтапно из СК растворов, так и методом spin-coating на кремниевые подложки и ткани. Толщины покрытий с привитыми боковыми цепями исследовали профилометрией. Эффективность пришивки оценивали по ЯМР спектроскопии вымытой из покрытий фракции. Упругие свойства тонких пленок исследовали методом наноиндентирования с помощью АСМ-кантилевера со стеклянной сферой микронного радиуса. Метод Цисмана использовали для оценки поверхностной энергии пленок.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Впервые синтезированные фторметакрилатные сополимеры: 1) на основе перфторгексилэтилметакрилата и винилпивалата со сниженным содержанием фтора и 2) на основе перфтор-трет-гексилбутилметакрилата являются эффективными гидро- и/или олеофобными агентами, с помощью которых можно получать тонкие равномерные антиадгезионные покрытия на текстильных материалах путем нанесения из растворов в сверхкритическом CO_2 .
2. Новая разработанная методика одноэтапного синтеза позволяет получать тонкие фторированные гелевые SLIPS-покрытия в среде СК CO_2 . Силой зацепления капель на таких покрытиях можно управлять путем варьирования степени набухания пленок.
3. Зависимость силы зацепления для капель воды и гексадекана от степени набухания фторметакрилатных тонких полимерных пленок в жидкостно-лубриканте может быть описана моделью гистерезиса Жоани и де Жена.
4. Разработанная методика синтеза позволяет одноэтапно получать скользкие тонкие ПДМС покрытия с привитыми боковыми цепями в среде CO_2 под давлением на гладких подложках и тканях. Немонотонная зависимость антиадгезионных свойств таких покрытий при росте числа боковых цепей в матрице может быть связана с изменением упругих свойств пленки.

Личный вклад диссертанта

Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов проводились совместно с научными руководителями. Синтез мономеров и сополимеров проводился коллегами из Института элементоорганических соединений РАН к.х.н. А.А. Тютюновым и к.х.н. А.И. Стахановым. Синтез всех покрытий, исследование омнифобных, упругих свойств, устойчивости, атомно-силовая микроскопия, расчет поверхностных энергий методом Цисмана, ИК-Фурье и Рамановская спектроскопия покрытий и реагентов проводились автором лично. Автор участвовал в подготовке материалов для исследований и в обработке полученных данных сканирующей электронной микроскопии, эллипсометрии, термогравиметрии, профилометрии. Анализ и сопоставление полученных результатов с теориями набухания гелей, моделями гистерезиса КУС, проверка соотношения Фурмиджа также проводились автором лично.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается их согласованностью с литературными данными для аналогичных материалов, получаемых без использования СК сред, воспроизводимостью проведенных экспериментов и отсутствием противоречий в результатах различных методов исследования образцов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены автором в виде докладов на следующих научных конференциях: XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, Россия, 10-27 ноября 2020. XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Новосибирск, Россия, 21–25 июня 2021. XIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», Архангельск, Россия, 27-30 июня 2022. XII научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды:

фундаментальные основы, технологии, инновации», Тверь, Россия, 3 – 8 июля 2023.

Публикации. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, индексирующихся в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI. Всего по тематике получения функциональных материалов с помощью СК CO₂ опубликовано 8 статей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда (17-13-01359-П) и (22-73-10185).

Структура и объём диссертации. Работа состоит из Введения и 6 Глав: Обзора литературы, Главы, посвящённой экспериментальным методам, используемым в данной работе, и 4 оригинальных Глав, в которых описаны и проанализированы предложенные методы и результаты использования СК CO₂ в качестве среды для синтеза омнифобных покрытий.

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы: цель и задачи исследований, выносимые на защиту положения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен Обзор литературы по теме диссертации. В первом разделе рассмотрены существующие подходы к созданию омнифобных покрытий, обсуждаются их ключевые преимущества и недостатки. Второй раздел посвящен существующим теоретическим моделям для описания силы зацепления $F_{||}$ тестовой капли на поверхностях различной природы. В третьем разделе рассматриваются возможности применения сверхкритического CO₂ в задачах синтеза омнифобных покрытий, обсуждаются механизмы растворимости полимеров во флюиде и недостатки жидкофазных методов модификации материалов.

Во второй главе изложены экспериментальные подходы и методы, применяемые в работе. Подробно описана методология проведения экспериментов в среде СК CO₂, схематично представлены использованные

установки высокого давления. Изложены основные методики характеристики полученных материалов.

Полученные экспериментальные результаты излагаются в главах с третьей по шестую. Третья глава посвящена созданию гидро- и омнифобных покрытий на основе тонких пленок фторированных акрилатов в среде СК CO_2 . Обсуждаются физико-химические свойства синтезированных полимеров, а также омнифобные и ресурсные характеристики полученных на их основе покрытий на текстильных материалах.

Четвертая глава посвящена синтезу и исследованию свойств фторметакрилатных пленок, допированных жидкостью с низким поверхностным натяжением, в среде СК CO_2 (SLIPS-покрытия). Изложена методика одностадийного синтеза таких покрытий в данном флюиде. Обсуждаются омнифобные и ресурсные характеристики полученных покрытий на стеклянных подложках, а также проводится сопоставление экспериментально определенных степеней набухания пленок с теорией Флори-Ренера.

В пятой главе изложены результаты исследования зависимости силы зацепления капель воды и гексадекана от степени набухания тонких пленок фторированных метакрилатов. Проведено сопоставление экспериментальных зависимостей с существующими моделями гистерезиса КУС.

Шестая глава посвящена исследованию свойств тонких ПДМС пленок с привитыми боковыми цепями из моновинил терминированного ПДМС, синтезированных в среде CO_2 под давлением. Исследуются скользкие свойства и ресурсные характеристики покрытий, нанесенных на кремниевые подложки и ткани. Проведено сопоставление наблюдаемой немонотонной зависимости силы зацепления от количества боковых цепей с изменением модуля Юнга пленок.

Работа завершается разделом с выводами, а также Списком использованной литературы (127 наименований). Диссертация изложена на 181 странице, содержит 56 рисунков и 12 таблиц.

Аббревиатуры

КУС	краевой угол смачивания
СК	сверхкритический
ПДМС	полидиметилсилоксан
ПФАКК	перфторалкилкарбоксильные кислоты
ПФАСК	перфторалкансульфоновые кислоты
ГМДИ	гексаметилендиизоцианат
ПМГС	полиметилгидросилоксан
виПДМСви	дивинил терминированный полидиметилсилоксан
виПДМС	моновинил терминированный полидиметилсилоксан
С6	поли(перфторгексилэтилметакрилат)
ОН	поли(гидроксиэтилметакрилат)
ВП	поли(винилпивалат)
хС6	поли(перфтор-трет-гексилбутилметакрилат)
С6-ОН	поли(перфторгексилэтилметакрилат – гидроксиэтилметакрилат)
хС6-ОН	поли(перфтор-трет-гексилбутилметакрилат – гидроксиэтилметакрилат)
С6-ВП	поли(перфторгексилэтилметакрилат – винилпивалат)
С6-ВП-ОН	поли(перфторгексилэтилметакрилат – винилпивалат – гидроксиэтилметакрилат)
ПОПФББ	полиоксаперфторбутилбромид
КР	комбинационное рассеяние
ИК	инфракрасный
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ

Глава 1. Литературный обзор

Омнифобными называют поверхности, способные эффективно отталкивать как воду, масла, так и другие жидкости различной природы (к примеру, кровь, спирты и т.д.) [1]. Данное понятие объединяет в себе термины гидрофобности (несмачиваемости водой) и олеофобности (несмачиваемости маслами). Создание омнифобных покрытий является одной из актуальных прикладных задач физической химии поверхностей.

В природе возможность несмачивания различных поверхностей жидкостями зачастую оказывается критической. Здесь можно вспомнить, к примеру, водоотталкивающие листья растений, обеспечивающие стабильный газообмен, или покрытые тонкой жировой прослойкой шерсть/оперение у водоплавающих животных и птиц для терморегуляции. Эволюция позволила достичь настоящего «технологического прорыва» в области разработки надежных защитных покрытий. Встречаясь с аналогичной потребностью защиты поверхностей от смачивания, человек, кажется, никогда не устанет вдохновляться достижениями природы. Как мы увидим далее, синергия прогресса нанотехнологий и познания окружающего мира позволила развить ключевые биомиметические подходы к созданию омнифобных покрытий.

1.1. Подходы к созданию омнифобных покрытий

Капля жидкости на гладкой подложке

Обеспечение омнифобных свойств напрямую связано с задачей минимизации удельной свободной энергии поверхности. Для капли жидкости, находящейся на плоской поверхности твердого тела, возможны следующие варианты установления равновесия в системе: либо неполное смачивание с конечным значением краевого угла смачивания (КУС) θ , либо полное смачивание ($\theta=0$) (Рис. 1).



Рисунок 1. Капля, помещенная на плоскую подложку.

Каждая из поверхностей раздела фаз обладает определенной свободной энергией, приходящейся на единицу площади γ_{ij} : γ_{SL} , γ_{SV} и $\gamma_{LV}=\gamma$. Удельная свободная поверхностная энергия γ_{ij} характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела с контактирующими фазами. γ_{SL} соответствует удельной свободной энергии на границе твердое тело-жидкость, γ_{SV} – границе твердое тело-газ и $\gamma_{LV}=\gamma$ границе жидкость-газ. В 1805 году Томас Юнг предложил модель, описывающую связь удельных свободных энергий с КУС (известное уравнение Юнга) [2]:

$$(1) \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \cos\theta = 0.$$

В случае гладкой поверхности КУС для определенной жидкости определяется разностью $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$. Из вида уравнения Юнга следует, что при снижении удельной свободной энергии поверхности твердого тела $\gamma_{SV}\rightarrow 0$ и $\gamma_{SL}\rightarrow\gamma$ значение КУС будет стремиться к 180° ($\cos\theta\rightarrow -1$), что соответствует абсолютному несмачиванию поверхности. Таким образом, основной подход к созданию отталкивающих покрытий заключается в химической минимизации удельной свободной энергии поверхности γ_{SV} . Было показано, что модификация гладких подложек фторированными веществами с низкой поверхностной энергией позволяет получать гидрофобные покрытия с КУС до 122° [3]. Однако такая минимизация удельной поверхностной энергии до 6–7 мН/м (минимально возможные значения при плотной упаковке CF_3 групп на поверхности) на гладкой поверхности не позволяет получить углы выше 130° для капель воды. Достижение больших углов возможно благодаря созданию

различных шероховатых структур на поверхностях с нанесением на них веществ с низкой удельной поверхностной энергией.

Капля жидкости на шероховатой подложке

Классическое соотношение Юнга оказывается неприменимым для описания наблюдаемых КУС капли жидкости на шероховатых поверхностях. В этом случае для капли возможна реализация двух различных механизмов смачивания подложки: Касси-Бакстера (А) и Венцеля (Б) (Рис. 2) [4,5].

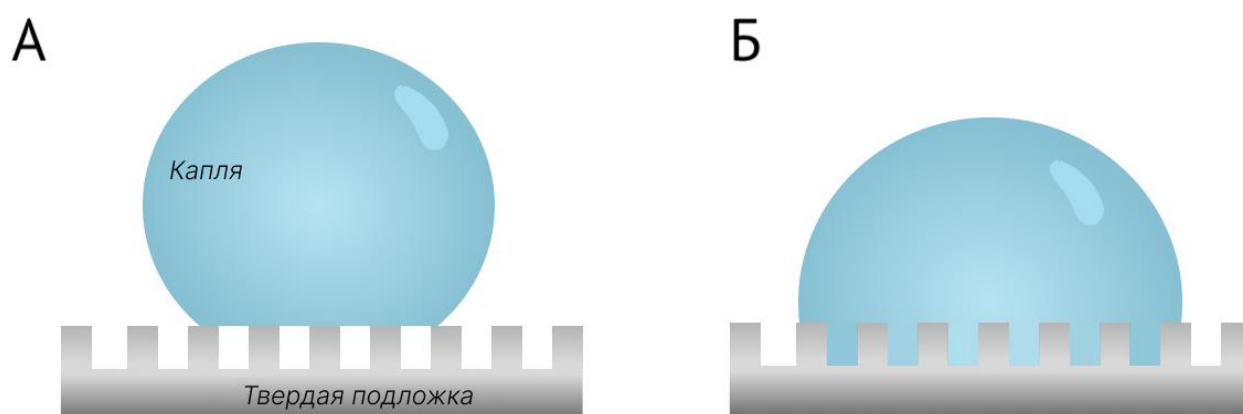


Рисунок 2. Механизмы смачивания типа Венцеля (А) и типа Касси-Бакстера (Б) на шероховатой подложке для тестовой капли.

В состоянии Венцеля (Рис. 2Б) жидкость полностью смачивает шероховатую поверхность под каплей. КУС для состояния Венцеля θ_w соотносится с КУС для данной жидкости на гладкой поверхности θ_0 следующим соотношением:

$$(2) \cos\theta_w = r \cos\theta_0 ,$$

где r – параметр шероховатости поверхности, который равен отношению реальной площади поверхности к геометрической для плоской поверхности ($r > 1$). Согласно данному соотношению шероховатость поверхности снижает КУС в случае гидрофильной ($\cos\theta_0 > 0$) поверхности и повышает в случае гидрофобной ($\cos\theta_0 < 0$), при условии соответствия системы состоянию Венцеля. Другим возможным состоянием смачивания является состояние Касси-Бакстера, в котором капля не проникает между шероховатостями исходно гидрофобной поверхности за счет воздушной прослойки (Рис. 2А).

КУС в состоянии Касси-Бакстера θ_{CB} соотносится с θ_0 следующим выражением:

$$(3) \cos\theta_{CB} = f_{SL}\cos\theta_0 - f_{LV},$$

где f_{sl} и f_{lv} – доли площадей контактов твердое тело(S)–жидкость(L) и жидкость(L)–газ(V) соответственно, причем $f_{SL}+f_{LV}=1$. Очевидно, что, поскольку воздушная прослойка, частично поддерживающая каплю жидкости, является наиболее гидрофобной и олеофобной средой с характерным КУС 180° для любой жидкости, то θ_{CB} будет всегда выше чем θ_0 . Состояние Касси-Бакстера не является термодинамически стабильным, то есть свободная энергия состояния Касси-Бакстера всегда выше, чем у состояния Венцеля [6]. Таким образом, одним из подходов к приданию омнифобных свойств является создание текстуры поверхности на гидрофобном материале, которая позволит реализовать термодинамически метастабильное состояние Касси-Бакстера.

Гистерезис краевого угла смачивания и сила зацепления

Зачастую параметра КУС θ оказывается недостаточно, чтобы однозначно характеризовать наблюдаемые явления смачивания поверхности. В качестве примера здесь можно рассмотреть каплю воды на поверхности лепестка розы и листа лотоса [7]. «Эффект лотоса» для капель воды выражается в очень высоких КУС (выше 150°), при этом капли скатываются с поверхности при минимальном наклоне листа [8]. В случае же лепестка розы КУС для воды оказываются также выше 150° , однако капля «цепляется» за поверхность и скатывается только при довольно высоких углах наклона.

Для того чтобы характеризовать наблюдаемые различия в адгезии капель к поверхности удобно использовать параметр гистерезиса КУС $\Delta\theta$, определяемый как разница между наступающим θ_A и отступающим θ_R КУС (Рис. 3): $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$.

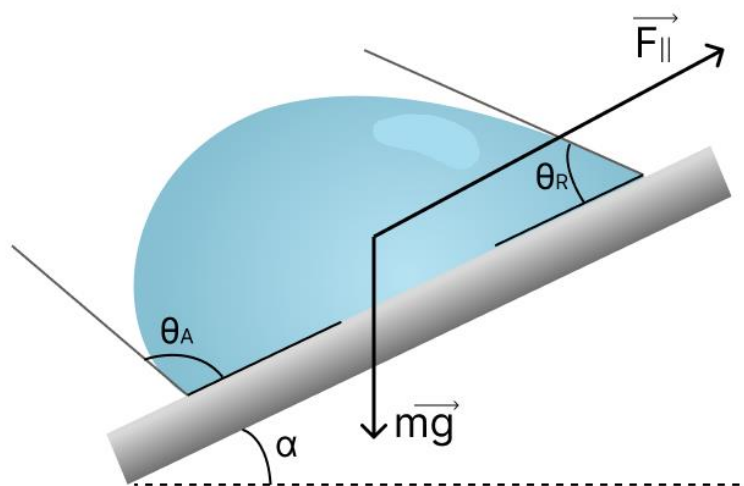


Рисунок 3. К иллюстрации связи силы зацепления F_{\parallel} капли с силой тяжести mg .

Гистерезис определяется шероховатостью и неоднородностью химического состава поверхности, обусловленной, например, неравномерностью нанесения пленок или различными дефектами поверхности на микро-уровне. Чем ниже гистерезис, тем меньше угол, при котором капля соскальзывает с поверхности (угол скольжения α), тем ниже сила зацепления капли.

Под силой зацепления F_{\parallel} понимают силу, удерживающую каплю на поверхности покрытия и препятствующую ее скольжению (Рис. 3). Численно F_{\parallel} можно оценить как минимальную силу, которую нужно приложить к капле параллельно поверхности, чтобы привести её в движение.

Связь между силой зацепления F_{\parallel} и гистерезисом КУС задается соотношением Фурмиджа:

$$(4) F_{\parallel} \sim kw\gamma_{LV}\Delta\cos\theta,$$

где w соответствует ширине области контакта капли с подложкой, k – коэффициенту, учитывающему деформацию формы капли, а γ_{LV} – поверхностному натяжению капли жидкости [9]. Согласно второму закону Ньютона F_{\parallel} связана с углом скольжения α капли, как: $F_{\parallel} = mgsin\alpha$. Наличие зацепления капли провоцирует деформацию капли и возникновение гистерезиса КУС. Соотношение Фурмиджа является, пожалуй, одним из самых популярных с точки зрения описания силы зацепления и гистерезиса КУС.

Химическая минимизация удельной свободной энергии поверхности

В основе всех существующих способов создания омнифобных покрытий лежит химическая минимизация поверхностной энергии. Для этой цели активно используются фторуглеродные соединения. Фтор за счет маленького атомного радиуса и высокой электроотрицательности способен образовывать высокостабильную ковалентную связь с углеродом. Известно, что наименьшие значения удельной свободной энергии достигаются при плотной гексагональной упаковке групп $-CF_3$ на поверхности, при этом значения поверхностной свободной энергии для некоторых часто используемых групп органических соединений, как правило, распределены в следующем порядке: $-CH_2 > -CH_3 > -CF_2 > -CF_2H > -CF_3$ [3].

В связи с этим, особенно эффективными химическими соединениями для создания омнифобных покрытий на различных подложках являются полимеры, содержащие линейные перфторалкильные цепочки с CF_3 группой на конце, в том числе полимеры, содержащие такие фрагменты в боковых цепях [10].

Покрытия на основе поли(перфторалкилакрилатов) обладают водо- и масло-отталкивающими свойствами, химической инертностью, высокой термической и химической стабильностью, низкой диэлектрической проницаемостью [11–13]. Было показано, что увеличение длины линейных фторированных фрагментов способствует более эффективной упаковке фторированных групп и, следовательно, снижению удельной поверхностной энергии [14].

Несмотря на вышеописанные преимущества, существует ряд проблем, связанных с накоплением в окружающей среде полиперфторакрилатов с длинными фторированными боковыми цепями, ответственными за гидрофобные свойства полимерных покрытий. При этом под “длинными” следует понимать цепочки с числом больше шести фторуглеродных групп (C_nF_{2n+1} ; $n \geq 6-7$) [15]. Длинные перфторалкильные радикалы (PFASs) не разлагаются в природе и могут образовывать токсичные биоаккумулятивные

перфторалкильные кислоты (PFAAs или ПФАК, $C_nF_{2n+1}COOH$, $n \geq 7$), такие как перфторалкилкарбокисильные кислоты (ПФАКК или PFCAs, $C_nF_{2n+1}COOH$, $n \geq 7$) и перфторалкансульфоновые кислоты (ПФАСК или PFSAs, $C_nF_{2n+1}SO_3H$, $n \geq 6$) [16].

К сожалению, подобные кислоты устойчивы к разложению по причине высокой стабильной C-F связей в $-CF_2$ группах [17]. ПФАКК и ПФАСК являются биоаккумулятивными и могут накапливаться в живых организмах [18]. О способности химических веществ к биоаккумуляции можно судить по значениям коэффициента биоконцентрации (bioconcentration factor – BCF), либо коэффициента биоаккумуляции (bioaccumulation factor – BAF). В США Закон о контроле над токсичными веществами (the Toxic Substances Control Act – TSCA) признает «высокобиоаккумуляционными» и запрещает химические вещества со значениями $BAF/BCF > 5000$ Л/кг, а химические вещества со значениями $BAF/BCF > 1000$ и < 5000 Л/кг согласно TSCA обладают «тенденцией к накоплению в организмах», в связи с чем находятся под пристальным контролем. В Европейских нормативах критерии определения биоаккумулятивности варьируются от 2000 («биоаккумулятивный») до 5000 Л/кг («очень биоаккумулятивный»). Как можно видеть из графиков на Рис. 4, перфторированные кислоты с числом фторуглеродных групп выше 7 обладают потенциальной угрозой накопления в организмах живых существ. Как видно, биоконцентрация и биоаккумуляция данных кислот напрямую связана с длиной перфторированных углеродных цепей.

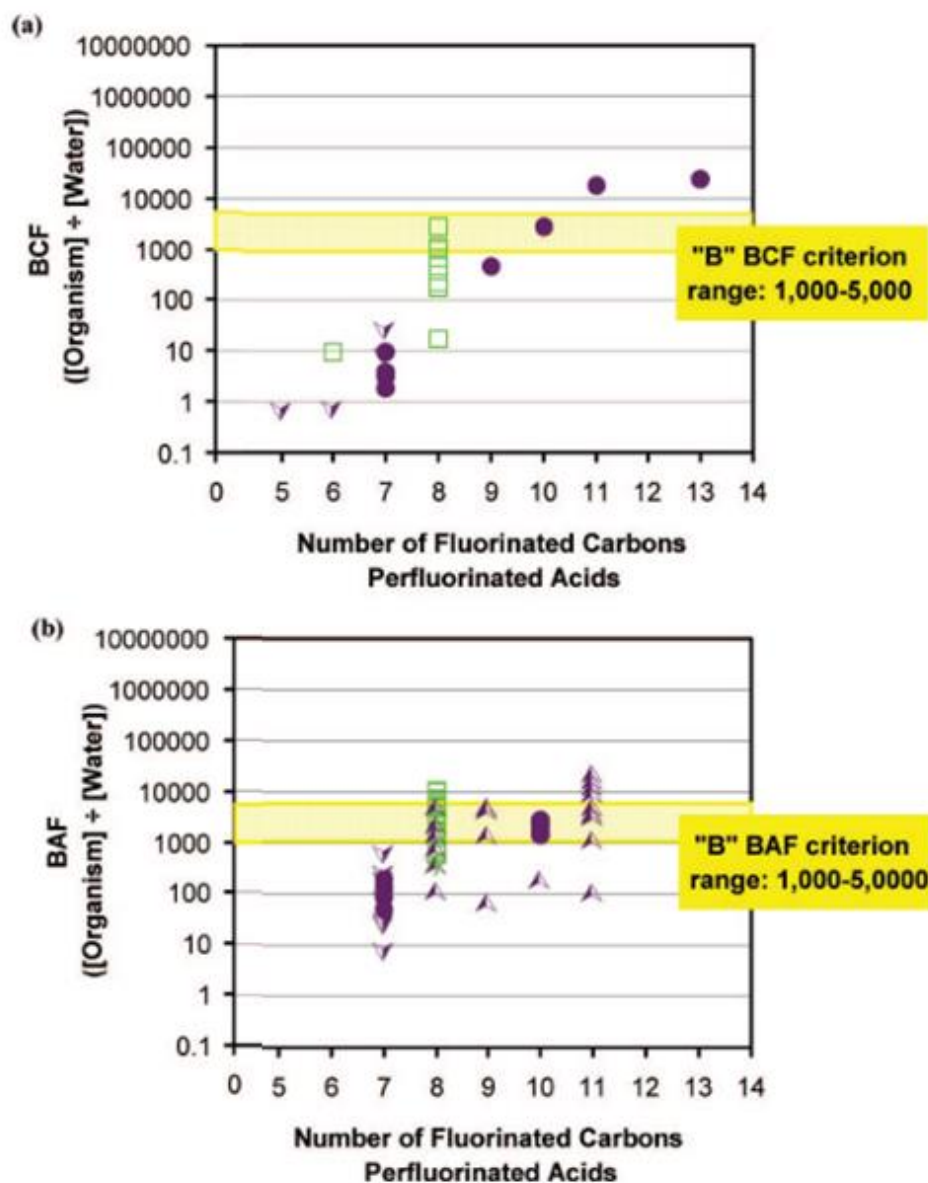


Рисунок 4. Значения коэффициентов биоаккумулятивности BCF (a) и BAF (b) для перфторированных кислот. Приведенные значения измерены для рыб и беспозвоночных.

В ряде работ было показано, что некоторые виды перфторалкильных кислот обнаруживаются в окружающей среде (к примеру, в дожде [19], еде [20] и организмах людей [21]). В связи с этим Монреальский протокол и Программа Защиты (Stewardship Program) ограничивают использование таких длинноцепочечных фторсодержащих полимеров в промышленности. В ряде стран введены ограничения на промышленное применение соединений, содержащих перфторалкильные цепи длиной более 8 фторированных атомов углерода (C8) и, вероятно, в будущем будут введены ограничения на соединения с более короткими фторированными радикалами (C6). Поэтому,

создание омнифобных покрытий на основе сополимеров со сниженным содержанием линейных фтороуглеродных радикалов является крайне актуальной задачей. В данной работе, в частности, рассматривается способ создания таких более экологичных омнифобных покрытий на текстильной ткани за счет добавления нефторированных мономеров в структуру сополимеров. Также будут рассмотрены сополимеры с заменой линейных перфторалкильных фрагментов на разветвленную перфтортретгексильную боковую группу.

Омнифобные покрытия на основе микро- и наносероховатых поверхностей (air-mediated surfaces)

Начиная с конца 1990-х годов, развитие биомиметики и нанотехнологий позволили разработать ключевые подходы создания отталкивающих поверхностей.

До недавнего времени основным подходом являлось создание шероховатых поверхностей с наносимыми на них твердыми веществами с низкой поверхностной энергией. Высокие КУС (более 150°) с жидкостью и низкий гистерезис КУС в таких покрытиях достигаются за счет реализации состояния Касси-Бакстера [5], при котором шероховатая поверхность вкупе с воздушной прослойкой в структуре микрорельефа способна обеспечивать

несмачиваемость жидкостями в широком диапазоне значений поверхностных натяжений (Рис. 5А) [22].

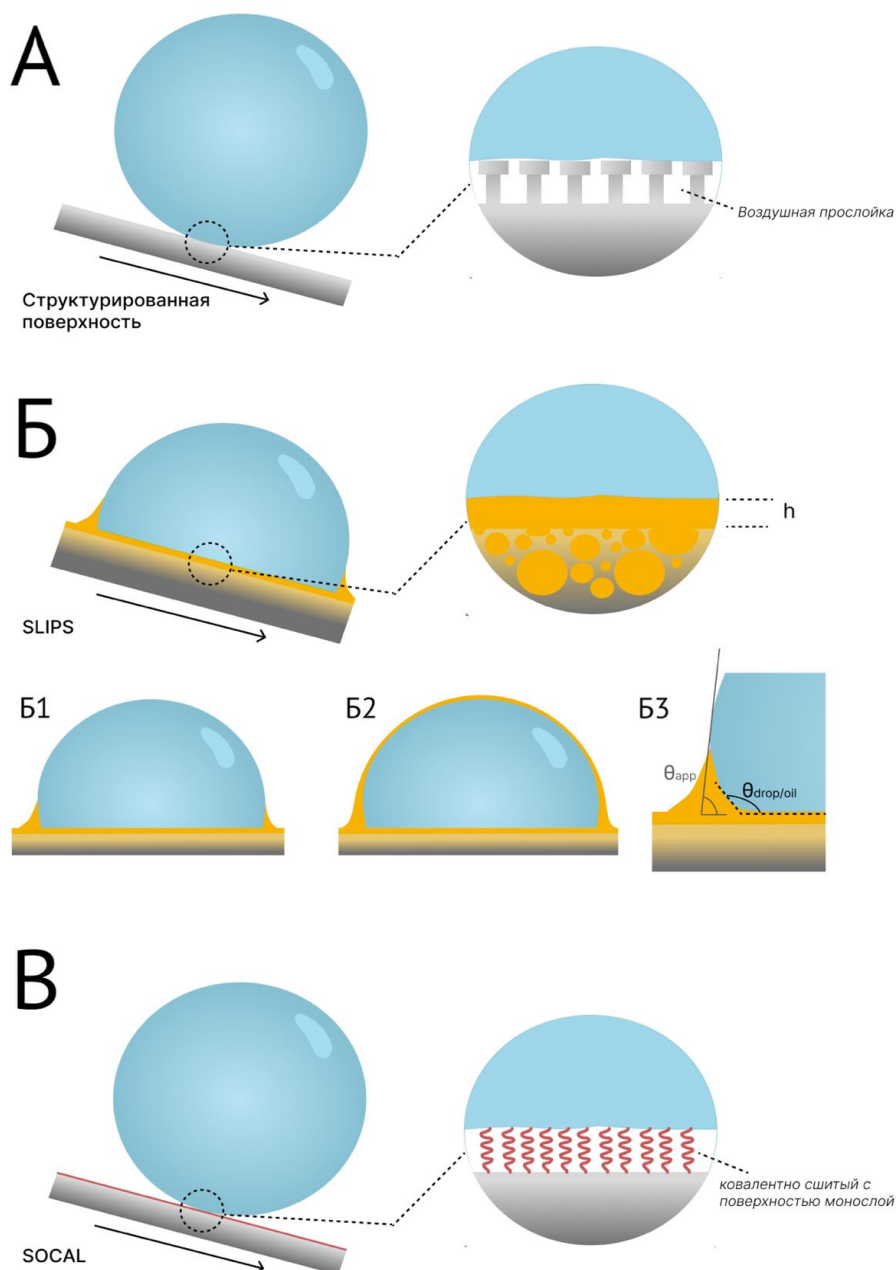


Рисунок 5. А) Пример супергидрофобной структурированной поверхности. Б) Покрытие на основе пористой матрицы, импрегнированной жидкостью с низким поверхностным натяжением (отмечена желтым) (SLIPS-покрытие, Slippery Liquid-Infused Porous Surface). Скользкие свойства обеспечиваются при скольжении тестовой капли по сплошному тонкому слою жидкости-наполнителя толщиной h . Различные эффекты смачивания жидкостью-наполнителем тестовой капли: Б1) возникновение смачивающего гребня (wetting ridge) Б2) покрывающий слой (wrapping layer). Б3) Разница между наблюдаемым КУС θ_{app} и КУС в области контакта капля/лубрикант $\theta_{drop/oil}$. В) Покрытие на основе ковалентно-иммобилизованного на поверхности монослоя полимерных цепей (SOCAL - Slippery Omniphobic Covalently Attached Liquid-like surfaces).

Путем подбора геометрии поверхности и наносимых твердых веществ можно регулировать водо- и маслоотталкивающие свойства получаемых покрытий. В частности, для супергидрофобных свойств достаточно комбинации шероховатой иерархической микро/наноструктуры и химической модификации поверхности, а достижение омнифобных свойств обеспечивается особой геометрией шероховатостей (т.н. «re-entrant» curvature structures)[22,23]. Варьирование характера неоднородности позволяет добиться метастабильного состояния Касси-Бакстера даже для жидкостей с очень низким поверхностным натяжением (например, алканов). Для таких жидкостей на ровной, химически модифицированной поверхности статические КУС, определяемые классическим уравнением Юнга, часто оказываются $\theta < 90^\circ$. В этом случае искусство создания «re-entrant» структур заключается в том, чтобы локально для линии контакта воздух/жидкость/тв.тело в области воздушной прослойки реализовались равновесные значения КУС θ с сохранением стабильной воздушной прослойки. Такой подход позволяет получать $\theta_{CB} \gg 90^\circ$ даже для жидкостей с $\theta < 90^\circ$ (Рис. 6А,В).

К примеру, в работе [24] было показано, что при придании пористости кремниевой подложке она становится супергидрофобной, а дальнейшее нанесение на неё (тридекафтор-1,1,2,2,-тетрагидрооктил)трихлорсилана (FTS) позволяет добиться омнифобности покрытия (Рис. 6С).

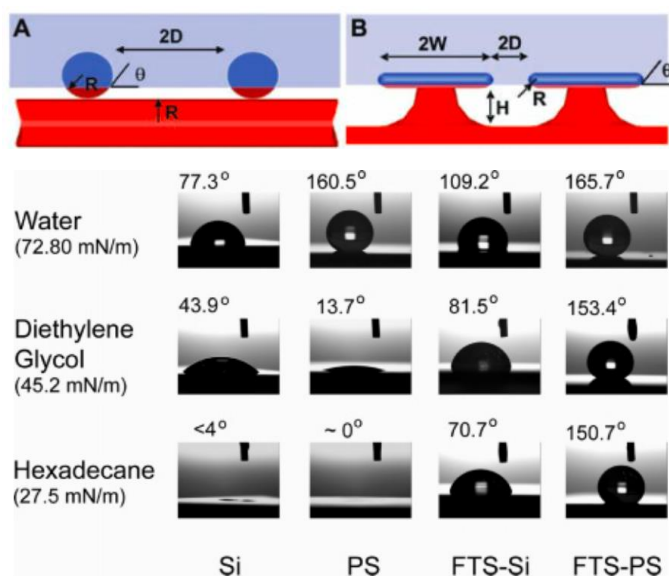


Рисунок 6. А,В) Пример геометрии re-entrant структур. Поверхность, отмеченная синим цветом, смачивается жидкостью, в то время как поверхность, отмеченная красным, остается несмоченной при контакте с жидкостью, а в области контакта жидкость/поверхность/воздушная прослойка реализуется равновесный КУС $\theta < 90^\circ$. Из работы [22]. С) Значения КУС для воды, диэтиленгликоля и гексадекана на гладкой кремниевой (Si), пористой кремниевой (PS), плоской кремниевой с нанесенным FTS (образец FTS-Si) и пористой кремниевой с нанесенным FTS (образец FTS-PS) подложках. Из работы [24].

Существуют различные методики создания неоднородностей, такие как функционализация поверхностей наночастицами, в частности частицами оксидов кремния, меди, цинка, травлением поверхности (к примеру, травление соляной кислотой), литографические методы и другие [25]. Тем не менее, прямая зависимость омнифобных свойств от наличия воздушной прослойки делает такие поверхности уязвимыми для перехода в состояние Венцеля при повышенном давлении тестовых жидкостей на покрытие. Этот переход более вероятен для жидкостей с более низким поверхностным натяжением, которые имеют меньшие КУС [26]. Механические повреждения микро- и наношероховатостей также могут приводить к нарушению состояния Касси-Бакстера и провоцировать необратимое смачивание [27].

Поверхности, импрегнированные жидкостями с низким натяжением (SLIPS-подход, liquid-mediated surfaces)

Полностью исключить контакт тестовой капли с твердой поверхностью позволяет альтернативный, относительно новый подход, идея которого заключается в импрегнации жидкостей-лубрикантов с низкой поверхностной энергией в пористые пленки (SLIPS - slippery liquid- infused porous surface). В этом случае капля движется по поверхности тонкого слоя лубриканта, стабилизированного на покрытии. Данный подход был развит в работах научной группы профессора Дж. Айзенберг [28] (Рис. 5Б). SLIPS-покрытия, вдохновленные структурой листьев растения кувшиночника, за счет наличия жидкой фазы оказываются самовосстанавливающимися, в некоторой степени устойчивыми к давлению тестовых жидкостей и демонстрируют чрезвычайно низкие значения гистерезиса КУС и углов скольжения для капель воды, масел, крови и других жидкостей различной природы. Обычно SLIPS-покрытия синтезируют в два этапа. Сначала на поверхность наносится матрица, которая затем пропитывается жидкостью-лубрикантом с помощью дозатора, методом погружения в раствор или методом центрифугирования (spin-coating). Для создания покрытий используют как шероховатые, так и гладкие пористые матрицы; поверхность также может быть дополнительно функционализирована для усиления взаимодействия между молекулами лубриканта и матрицей. Для создания матриц могут использоваться металлические, неорганические неметаллические материалы, полимерные пленки [29]. В качестве лубрикантов используются жидкости с достаточно низким поверхностным натяжением, например, перфторированные жидкости, такие как перфтордекалин, перфтороктан, фторированные полиэферы, силиконы и минеральные масла, гидрофобные ионные жидкости. Для таких систем лубрикант должен проникать в поры, смачивать подложку лучше, чем другие жидкости, и иметь стабильную адгезию к поверхности.

Потеря свойств SLIPS-покрытий при истощении слоя лубриканта в матрице является ключевым фактором, ограничивающим их применимость и

долговечность. К примеру, в работе [30] было показано, что гистерезис КУС тестовых капель начинает постепенно расти по мере вымывания силиконового масла из ПДМС пленок при окунании их в воду. При этом, в зависимости от степени сшитости матрицы, заметное ухудшение свойств покрытий наблюдалось после 20–50 циклов окунаний. В работе [31] SLIPS-покрытия демонстрировали повышение углов скольжения для капель воды после 30 циклов протирания покрытий салфеткой. Лубрикант может испаряться или уноситься тестовыми каплями из-за наличия эффектов «смачивающего гребня» (wetting ridge) и «покрывающего слоя» (wrapping layer) (Рис. 5Б1 и Б2). Кредер и др. показали, что образование «покрывающего слоя» является главной причиной истощения лубриканта [32]. Среди методов борьбы с вымыванием жидкого наполнителя можно выделить использование лубрикантов высокой вязкости, разработку покрытий с восполняемым лубрикантом, усиление химического взаимодействия между жидким наполнителем и матрицей [29,33]. SLIPS на основе полимерных гелей представляют особый интерес с точки зрения повышения долговечности, так как свойствами таких систем можно эффективно управлять путем изменения параметров геля (степень сшивки, типы сшивок в матрице, вязкость и состав лубриканта). К примеру, в работе [30] авторам удалось повысить устойчивость к вымыванию лубриканта при окунании гелевых ПДМС покрытий в воду путем увеличения сшитости матрицы.

Самовосстановление органогелевых SLIPS-покрытий может быть обеспечено, к примеру, наличием полостей с лубрикантом внутри супрамолекулярной матрицы [34]. В такой системе истощение или механическое удаление слоя лубриканта с поверхности приводит к выделению лубриканта из полостей матрицы и восстановлению слоя. Движущей силой такого восстановления является расклинивающее давление. Перераспределение лубриканта сопровождается реорганизацией физических сшивок в матрице для минимизации возникающих механических напряжений в пленке. Для создания SLIPS-покрытия авторы использовали сополимеры карбамида и

диметилсилоксана (uPDMS): в такой системе водородные связи могут образовываться между звеньями карбамида. Физические сшивки в такой матрице с одной стороны оказываются достаточно прочными для стабилизации полостей с лубрикантом, но с другой стороны восприимчивыми к механическим напряжениям при истощении лубриканта на поверхности.

Еще один подход к самовосстановлению гелевых покрытий заключается в использовании явления синерезиса – сжатия полимерной сетки, сопровождающегося выделением тонкого слоя растворителя на поверхности геля [35]. Ходзуми и коллеги разработали такие покрытия на основе ПДМС пленок, при этом им удалось управлять скоростью синерезиса путем подбора лубрикантов с разной совместимостью с матрицей, а также температурным воздействием. Описанный механизм самовосстановления действовал только при наличии достаточного количества лубриканта в матрице, при значительном его истощении покрытие теряло свои свойства.

Еще один интересный подход заключается в использовании восприимчивых полимеров для синтеза матрицы [36,37]. К примеру, в работе [37] было реализовано покрытие, имитирующее скользкий покров земляных червей. Слизь-лубрикант, выделяемая специальными эпидермальными железами червей при внешнем механическом воздействии стабилизируется на поверхности шероховатой кожи, имеющей структуру колец. Полученные в работе биомиметические покрытия основывались на описанных выше матрицах из сополимеров карбамида и диметилсилоксана, при этом текстурирование поверхности добивались за счет ВФ-нанесения (от англ. breath figure): исходный полимерный раствор наносили на подложку и выдерживали в парах воды (относительная влажность 60%). Конденсация воды из паров на поверхность формирующейся матрицы обеспечивала шероховатую структуру покрытия. Полученные гелевые пленки оказались восприимчивыми к механическому воздействию: при локальном надавливании на поверхность (давление 50 кПа) лубрикант выделялся и покрывал область контакта. Такое воздействие не приводило к разрушению

покрытия и сопровождалось реорганизацией физических водородных связей в матрице.

Другим перспективным подходом повышения долговечности срока службы подобных покрытий является химическая пришивка молекул лубриканта к матрице покрытия. К примеру, в работе [38] была реализована концепция антиадгезионных покрытий на основе тонких ПДМС пленок с гибкими привитыми цепями моновинилтерминированного ПДМС. Авторы наблюдали немонотонное (с наличием минимума) изменение углов скольжения при изменении количества привитых боковых цепей в пленках, нанесенных на гладкие подложки (Рис. 7).

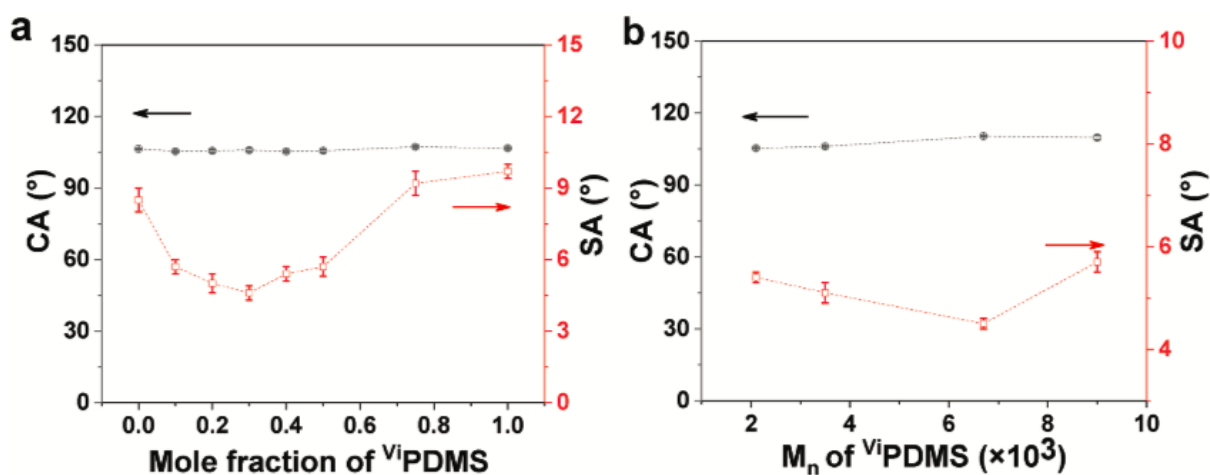


Рисунок 7. КУС (CA) и углы скольжения (SA) для капель воды на ПДМС покрытиях с привитыми гибкими цепями в зависимости от а) мольной доли привитых цепей и б) молекулярной массы боковых цепей (Vi PDMS).

Авторы выдвинули гипотезу о взаимосвязи между антиадгезионными свойствами и вязкоупругостью полученных пленок, однако детально не исследовали природу данного эффекта. Одна из глав настоящей диссертационной работы (Глава 6), в частности, посвящена проверке данного предположения и исследованию влияния упругих свойств аналогичных покрытий на силу зацепления тестовых капель.

Стабильность SLIPS-покрытий

Для антиадгезионных свойств SLIPS-покрытий критически важно наличие тонкого стабильного слоя лубриканта на поверхности матрицы, по которому скользит тестовая капля. Дестабилизация жидкого слоя, вытеснение капель лубриканта из матрицы могут приводить к ухудшению отталкивающих свойств и деструкции покрытия. В связи с этим для таких двухфазных покрытий очень важно понимать условия стабильности системы матрица/лубрикант/капля. Выявление критериев стабильности позволяет осуществлять осознанный скрининг материалов для создания покрытий и предсказывать антиадгезионные свойства по отношению к тестовым жидкостям различной природы. Два условия для матрицы, лубриканта и тестовой жидкости должны быть соблюдены для поддержания стабильной работы SLIPS покрытия [39]. Во-первых, коэффициент $S = \gamma_{dm} - (\gamma_{lm} + \gamma_{dl}) > 0$ (где d – капля, m – матрица, l – лубрикант). Если S положительный, то лубриканту предпочтительнее растечься по границе раздела капля-матрица, создавая прослойку между ними, нежели вытесняться тестовой каплей (такая ситуация будет энергетически невыгодной). Тонкая пленка лубриканта под каплей радиуса R непрерывно выдавливается давлением $P \sim \frac{\gamma}{R}$ (γ – удельная поверхностная энергия капли) и стабилизируется при условии наличия расклинивающего давления Π [40]. Расклинивающее давление стремится стабилизировать слой лубриканта на поверхности геля. В тонких пленках молекулярная компонента $\Pi = -\frac{A}{6\pi h^3}$, где A – сложная константа Гамакера в системе взаимодействующих жидкости и матрицы через прослойку лубриканта, h – толщина слоя лубриканта на поверхности геля [41]. В свою очередь сложная константа Гамакера, согласно теории Лифшица, определяется такими параметрами, как диэлектрические постоянные и показатели преломления тестовой жидкости, лубриканта и матрицы покрытия.

Пришивка мобильных макромолекул к гладким твердым поверхностям (liquid-like surface, LLS or SOCAL)

Решить ключевую проблему SLIPS-покрытий позволил подход Вонг (Liming Wang) и МакКарти (Thomas McCarthy) из MIT, которые предложили концепцию покрытий на основе полимерных щеток или алкилсилановых монослоев, уже ковалентно связанных с подложкой – SOCAL-покрытия (slippery omniphobic covalently attached liquid-like surfaces) [43–48] (Рис. 5B).

Гибкость привитых цепей позволяет рассматривать покрытие как химически иммобилизованную жидкость; SOCAL-поверхности демонстрируют чрезвычайно низкий гистерезис КУС, легко позволяя различным жидкостям соскальзывать. Химическая пришивка к поверхности обеспечивает стабильность покрытий. Омнифобные SOCAL-покрытия позволяют добиться водоотталкивающих свойств без необходимости создания сложной иерархии поверхности. Более того, у SOCAL не возникает проблемы потери импрегнированной жидкости, как в случае SLIPS, так как слой молекул ковалентно связан с подложкой.

Как известно, на термомеханической кривой аморфных полимеров можно выделить три физических состояния с различной подвижностью цепей: стеклообразное, высокоэластичное состояние и вязкотекучее состояние. Полимеры с низкими температурами стеклования T_c (менее $-100\text{ }^\circ\text{C}$), плавления T_m и текучести T_f , такие как ПДМС ($T_c = -127\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f \sim T_m = -35\text{ }^\circ\text{C}$) [49] и перфторполиэфир ($T_c = -116\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = -75\text{ }^\circ\text{C}$) [50,51], являются жидкими и очень подвижными при комнатной температуре. В то время как один конец полимерной цепи закреплен на поверхности, другой конец может свободно вращаться, изгибаться и растягиваться [47,52]. Именно цепная природа привитых гибких полимеров придает твердым поверхностям свойства «жидкости» при температуре окружающей среды и беспрецедентную водоотталкивающую способность (сверхнизкий гистерезис КУС) [45,46,49]. Помимо очень гибких полимерных щеток, привитые монослои алкилсиланов

с разветвленной структурой также могут проявлять жидкоподобную природу и сверхнизкий гистерезис КУС для воды и органических жидкостей [47,48,52]. К примеру, Вонг и МакКарти для изготовления SOCAL-покрытий использовали изопропаноловый раствор диметилдиметоксисилана и серной кислоты. После погружения кремниевых пластин в раствор, сушки при комнатной температуре и последовательной промывки водой, изопропанолом и толуолом поверхность приобретала скользкие свойства. При этом полимеризация и образование покрытия протекают на этапе сушки – в присутствии кислоты происходит гидролиз силанов с последующей конденсацией силанолов. Выявлена зависимость скорости реакции от температуры отжига. При комнатной температуре покрытие формируется за 20 минут, если проводить сушку при 75°C, на формирование поверхности уходит всего 20 секунд. Капли воды и предельных углеводородов соскальзывали с модифицированных подложек при минимальном наклоне поверхности ~ 1°. Полученные покрытия не теряли своих свойств даже спустя год после синтеза.

Подвижность цепей привитого слоя контролируется многими факторами, в том числе молекулярной структурой, длиной цепи, плотностью прививки, степенью сшивания, температурой и растворяющей способностью тестовых жидкостей [43],[53]. Из актуальных проблем для таких покрытий можно отметить неустойчивость к механическому воздействию, например к истиранию [44].

1.2. Сила зацепления F_{\parallel} тестовой капли на поверхностях различной природы

Сила зацепления F_{\parallel} на твердой поверхности

Напомним, что под силой зацепления F_{\parallel} понимают силу, удерживающую каплю на поверхности покрытия и препятствующую ее скольжению (Рис. 8А).

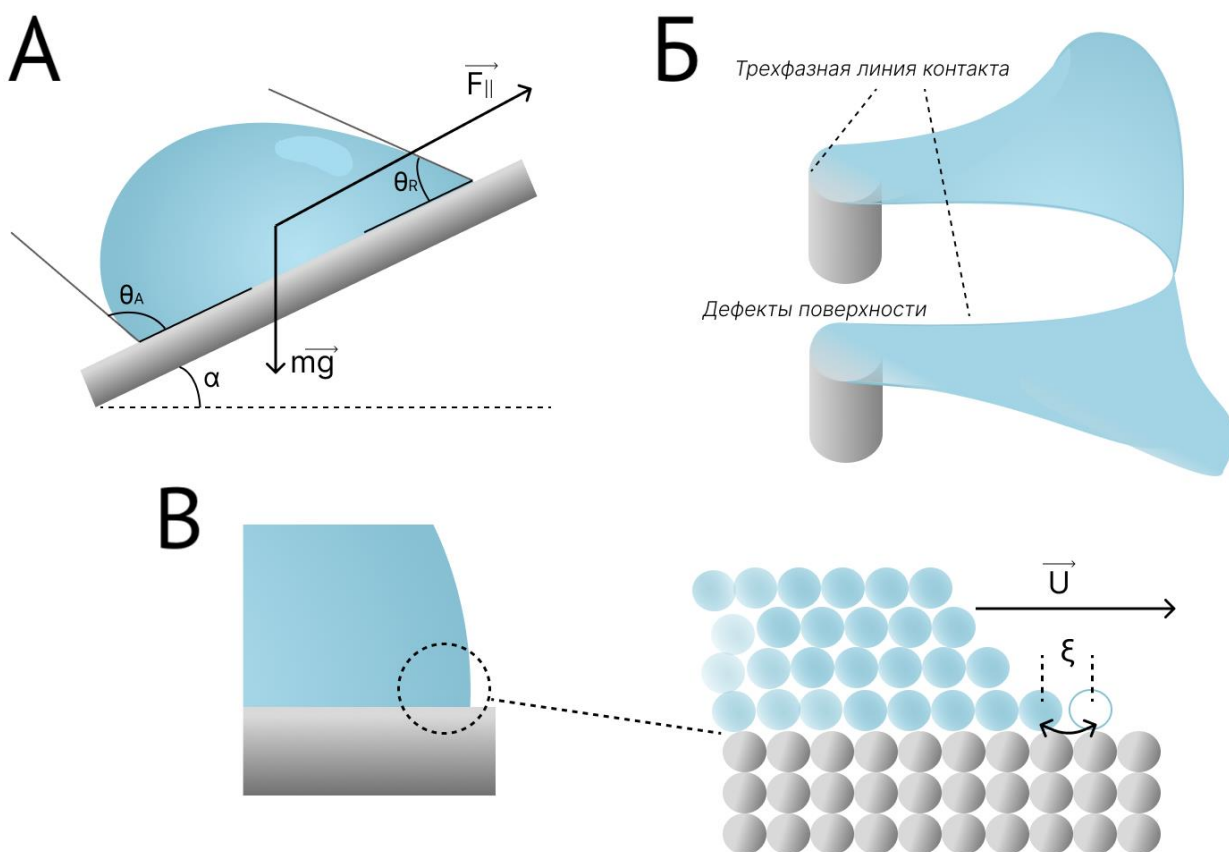


Рисунок 8. А) К иллюстрации связи силы зацепления $F_{||}$ капли с силой тяжести mg . Б) Деформация тройной линии контакта капли при взаимодействии с дефектами поверхности согласно модели Жоани и де Жена. В) Иллюстрация продвижения тройной линии контакта тестовой капли с «прыжками» от одной к другой молекуле поверхности с характерной шириной ξ .

Среди теорий, дающих механистическое описание причин зацепления капель жидкости на твердой поверхности можно выделить:

- подход Joanny, de Gennes, Brochard-Wyart и Que e (Жоани, де Жен и др.), который учитывает доминирующий вклад зацеплений тройной линии контакта капли за дефекты поверхности [54].
- анализ в рамках молекулярно-кинетической теории (МКТ), который рассматривает движение тройной линии контакта капли как преодоление потенциального барьера при перемещении линии от одной молекулы поверхности к другой[55].

Согласно Жоани и де Жену зацепление может возникнуть при наличии химических дефектов поверхности, которые создают энергетический барьер

для движения тройной линии. К примеру, если локальный дефект более гидрофильный, чем остальная поверхность, то при контакте тройная линия локально к нему прикрепляется и деформируется (Рис. 8Б). Стоит отметить, что в данном рассмотрении авторы пренебрегают дальнедействующими силами Ван дер Ваальса, что справедливо при условии, когда размер возмущений больше радиуса действия сил ($\sim 300 \text{ \AA}$).

Для квадратных, «притягивающих» дефектов (энергия взаимодействия жидкости с дефектом сильнее, чем с остальной поверхностью) с малыми размерами d и поверхностной плотностью дефектов n , $nd^2 \ll 1$, теория Жоани и де Жена предсказывает:

$$(5) \gamma_{LV} \Delta \cos \theta = \frac{nd^2}{2} \left[\frac{h^2}{\pi \gamma \theta_0^2} \ln \left(\frac{L}{d} \right) + 2h - \frac{\pi \gamma \theta_0^2}{\ln \left(\frac{L}{d} \right)} \right] [56],$$

где θ_0 соответствует равновесному КУС на поверхности без дефектов, h – удельной силе зацепления за один дефект, а L – некоторая характерная величина с размерностью длины, на которой тройная линия перестает испытывать возмущение от зацепления за одиночный дефект [57]. Характер функциональной зависимости силы зацепления от особенностей поверхности в данном рассмотрении может изменяться в зависимости от формы, плотности и размера дефектов.

Молекулярно-кинетическая теория дает выражение динамического гистерезиса КУС, исходя из рассмотрения диссипаций, возникающих во время динамического трения линии контакта капли о поверхность при движении. Тройная линия совершает «прыжки» от одной к другой молекуле поверхности с характерной шириной ξ , при этом линии нужно преодолеть потенциальный энергетический барьер высотой E^* (Рис. 8В). Частота этих перемещений от адсорбции до адсорбции задается частотой $\nu = \nu_0 \exp \left(-\frac{E^*}{k_b T} \right)$. В результате, можно получить следующее выражение для динамического гистерезиса КУС:

$$(6) \Delta \cos \theta = \cos \theta_r - \cos \theta_a = \Delta \cos \theta_0 + \frac{4k_b T}{\gamma \xi^2} \operatorname{arcsch} \left(\frac{U}{2\nu_0 \xi} \exp \left(\frac{E^*}{k_b T} \right) \right),$$

где U – скорость трехфазной линии контакта, а $\Delta \cos \theta_0$ статический гистерезис КУС, входящий в соотношение Фурмиджа и определяющий силу зацепления капли. Данное выражение не даёт явной связи между силой зацепления и параметрами поверхности, но позволяет оценить статический гистерезис КУС при экстраполяции зависимости (6) к нулевым скоростям.

Скольжение тестовой капли по слою жидкости

Как обсуждалось выше, снизить влияние таких зацеплений тройной линии за дефекты возможно благодаря внедрению жидкостей с низким натяжением в микро/наноструктурированные подложки. Внедренная в матрицу жидкость создает гидродинамическую подъемную силу, и капля тестовой жидкости «плавает» над поверхностью на расстоянии h , определяемом законом Ландау-Левича-Дерягина (Рис. 9) [58]:

$h \sim R(Ca)^{2/3}$, где R – радиус капли, а $Ca = \frac{U\eta}{\gamma}$ – капиллярное число, η – вязкость лубриканта, U – скорость капли.

При этом трехфазная линия контакта не «зацепляется» за дефекты на импрегнированной поверхности. Недавние исследования в группе профессора Айзенберг, основанные на интерференции в тонких пленках, показали, что закон Ландау-Левича-Дерягина описывает толщину пленки под движущейся каплей не только для гладких, но и для шероховатых подложек, покрытых слоем жидкого лубриканта [39].

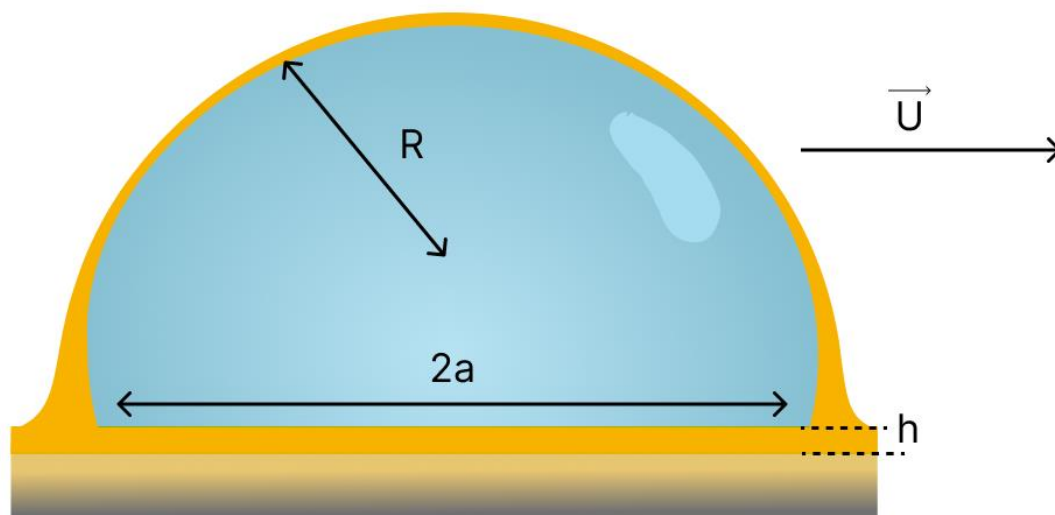


Рисунок 9. Толщина слоя лубриканта h под тестовой каплей на SLIPS-покрытии.

В случае скольжения капли по поверхности жидкости главным механизмом диссипации энергии оказывается вязкое трение в области контакта капля-лубрикант. Силу, необходимую для перемещения капли вдоль поверхности жидкости, можно представить как $F_d = \tau S$, где τ касательное напряжение на границе контакта [39]. С учетом закона вязкости Ньютона: $\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial n} \approx \eta \frac{U}{h}$, где h – толщина пленки, задается уравнением Ландау-Левича-Дерягина $h \sim R(Ca)^{2/3}$, можно получить следующее выражение для динамического гистерезиса КУС:

$$(7) F_{||} \sim \Delta \cos \cos \theta \sim \gamma a Ca^{\frac{2}{3}},$$

где a – радиус области контакта основания капли со слоем лубриканта (Рис. 9).

Можно выделить несколько актуальных проблем описания гистерезиса КУС SLIPS-покрытий. Прежде всего, остается открытым вопрос достоверности определения самого КУС. Из-за наличия специфических эффектов смачивания, таких как «смачивающий гребень» и «покрывающий слой» (см. Рис. 5Б1 и Б2), экспериментальное определение КУС и гистерезиса КУС оказывается нетривиальной задачей. Наблюдаемые «кажущиеся» КУС θ_{app} в действительности существенно отличаются от КУС каплей, скрытых слоем лубриканта вдоль тройной линии контакта $\theta_{drop/oil}$ (например, 90° против

160° соответственно) (см. Рис. 5Б3) [59]. Существуют модели, объясняющие наблюдаемую форму капель на SLIPS-покрытиях. Например, Семпребон и др. [60] использовали численные методы для решения уравнения Юнга-Лапласа для описания геометрии капли на поверхности, пропитанной лубрикантом. С учетом неоднозначности определения КУС классическое соотношение Фурмиджа, полученное для силы зацепления капли на твердой поверхности, также должно претерпевать изменения в случае SLIPS-покрытия. Из-за наблюдаемых эффектов смачивания поверхностная энергия капли, гистерезис КУС и коэффициент деформации капли k , фигурирующие в соотношении Фурмиджа, могут быть переопределены [61].

Влияние вязкоэластичности поверхности на силу зацепления

Известно, что в случае мягких твердых поверхностей (к примеру, в случае полимерных гелей) поверхностное натяжение капли может деформировать поверхность подложки в области трехфазной линии контакта, при этом образуя так называемый «смачивающий гребень» вокруг капли (англ. wetting ridge) (Рис. 10Б). Как уже обсуждалось выше, аналогичный эффект может наблюдаться для SLIPS-покрытий, в этом случае смачивающий гребень образует пленка лубриканта на поверхности. Шанахан и де Жен показали, что высота такой деформации оказывается порядка $\frac{\gamma_{LV} \sin \theta}{G}$, где G – модуль сдвига материала [62,63].

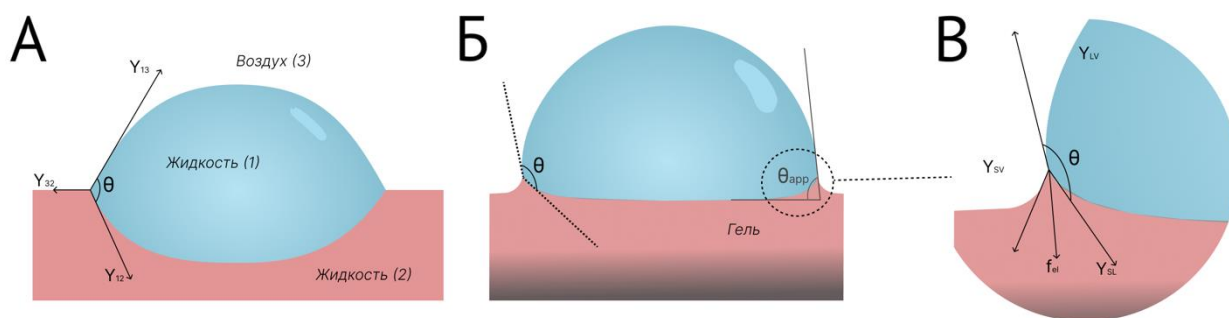


Рисунок 10. А) К объяснению соотношения Ньюманна. Б) Появление смачивающего гребня в результате деформации поверхности в области тройной линии контакта с каплей

тестовой жидкости. В) Иллюстрация направления векторов напряжения трех поверхностей раздела в области деформации.

Для случая малых напряжений ε в области тройной линии контакта $\varepsilon \approx \gamma_{LV}/Ea \ll 1$ для жестких твердых материалов (a — порядок размера молекулы, E — модуль Юнга) значение КУС задается, как уже обсуждалось выше, законом Юнга [64,65]. Для другого предельного случая $\varepsilon \gg 1$ (жидкости), геометрия тройной линии контакта описывается соотношением Ньюманна (Рис. 10А). В равновесном состоянии в области контакта сохраняется векторный баланс напряжений трех поверхностей раздела:

$$(8) \gamma_{12}\vec{t}_{12} + \gamma_{13}\vec{t}_{13} + \gamma_{23}\vec{t}_{23} = 0,$$

где γ_{ij} — межфазное натяжение, а \vec{t}_{ij} соответствует единичному вектору вдоль поверхности границы фаз i – j .

Между этими режимами существует довольно широкая переходная область [64]. Деформация подложки, вызванная образованием «смачивающего гребня» в мягком материале, создает силу упругости f_{el} . Тогда, выражение Юнга для случая мягких гелей можно переписать с учетом силы f_{el} , пропорциональной произведению высоты смачивающего гребня на модуль сдвига материала G (иллюстрация возникающей силы f_{el} показана на Рис. 10В) [66].

Возникающие при этом деформации поверхности могут оказывать влияние на силу зацепления. Если поверхность твердого тела состоит из молекул с различными функциональными группами, то напряжения, связанные с возникновением «смачивающего гребня» в области тройной линии контакта, также будут связаны с переориентацией функциональных групп. Это приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию между твердым телом и жидкостью в области тройной линии. Согласно подходу, предложенному Тадмором, именно разница между двумя энергиями на твердой поверхности — в области тройной линии контакта капли и в области вне капли — приводит к возникновению силы зацепления.

Модель Тадмора учитывает влияние переориентации молекул аналогично уравнению Шанахана-де Жена, однако вместо модуля сдвига всей подложки G вводится новый модуль G_s , который характеризует способность молекул твердого тела сопротивляться взаимодействию с жидкостью на межфазной границе. В своем подходе Тадмор постулирует, что сила зацепления связана именно с межмолекулярным взаимодействием на границе фаз, в то время как возникающая макродеформация материала в области тройной линии, рассмотренная Шанаханом-де Женом и обратно пропорциональная модулю сдвига G , имеет только топографическое влияние. Тогда, силу зацепления капли можно записать в виде:

$$(9) f_{||} = \frac{2L_p\gamma_{LV}}{\pi G_s} \Delta P (\cos\theta_R - \cos\theta_A),$$

где L_p – префактор с размерностью длины, равный отношению площади контакта капля-подложка к высоте капли, ΔP – давление Лапласа. На L_p также могут оказывать влияние дефекты поверхности, различный радиус кривизны в случае искривленной капли и т.д. Точная природа данного коэффициента пропорциональности остается одной из открытых проблем. Модуль G_s обычно оценивают, исходя из центробежной силы, определяемой методом центрифужного адгезионного баланса (от англ. CAB – centrifugal adhesion balance). Как было показано Тадмором, оценка G_s исходя из приравнивания силы $f_{||}$ компоненте силы тяжести $mg\sin\alpha$ не дает точной оценки из-за наличия компоненты $mg\cos\alpha$, оказывающей существенное влияние на силу зацепления и варьирующейся с изменением угла скольжения α : так, было показано, что сила зацепления $f_{||}$ для сидящей и висящей капель на горизонтальной поверхности может отличаться максимум в 1,26 раза [56]. На параметр G_s могут влиять различие функциональных групп в структуре полимерного материала, их подвижность, длина цепей, соотношение между функциональными группами в молекуле, доступные степени свободы движения цепи, локальная вязкость [56]. Модуль G_s оказывается порядка 12 Па для тефлона (с модулем Юнга $E \sim 0,4$ ГПа) с каплей гексадекана на

поверхности и порядка 110–130 Па для биологических тканей (с модулем Юнга $E \sim 8$ КПа) с каплей воды на поверхности [67,68]. При этом на данный момент явной взаимосвязи между величинами E и G_s не выявлено [56].

1.3. Применение сверхкритического (СК) диоксида углерода в задачах синтеза омнифобных покрытий

Недостатки жидкофазных методов создания полимерных покрытий

Сополимеры на основе фторированных акрилатов широко используются для создания прочных омнифобных покрытий на подложках различной природы, в том числе и для создания устойчивых покрытий со сниженной поверхностной энергией на тканях (DWR – durable water repellent coatings) [69].

Традиционным способом обработки поверхности ткани является метод нанесения полимеров из дисперсий или из жидких растворов (Рис. 11): ткань погружается в водную дисперсию с гидрофобным агентом (к примеру, фторполимерным латексом), затем отжимается, сушится, после чего покрытие фиксируется термически.

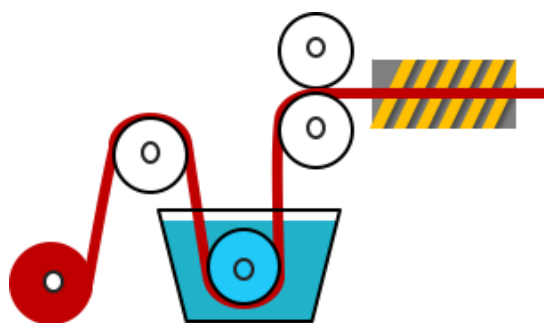


Рисунок 11. Методика нанесения на ткань омнифобных покрытий из жидких полимерных растворов.

Однако такой метод имеет ряд недостатков. Капиллярные силы, возникающие в процессе сушки из-за высокого поверхностного натяжения растворителей, провоцируют неравномерность получаемых покрытий [70]. В связи с этим может происходить деструкция нанесенного покрытия, а также и самой пористой структуры поверхности. Кроме этого, в результате такой

модификации поверхности оказывается невозможной эффективная очистка получаемого полимерного покрытия от используемых органических фторированных растворителей (к примеру, трифтортолуола).

Сверх- и субкритический диоксид углерода как среда для нанесения омнифобных покрытий

Высокие энергозатраты, в том числе на процесс сушки от жидкого растворителя, необходимость утилизации побочных продуктов реакции, относительно высокая температура и длительное время термообработки волокнистого (тканого или нетканого) материала при традиционной финишной гидрофобизации заставляют искать альтернативные способы модифицирования, одним из которых является использование сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2) в качестве растворителя. СК CO_2 обладает рядом преимуществ, не свойственных многим другим растворителям. Он не горюч и не токсичен, инертен в химических процессах, дешев и экологичен. Помимо этого, критической точке CO_2 соответствуют $T = 31,1^\circ\text{C}$ и $p = 73,8$ атм [71], что является довольно низкими показателями по сравнению с другими сверхкритическими флюидами (Рис. 12) и значительно упрощает его промышленное применение.

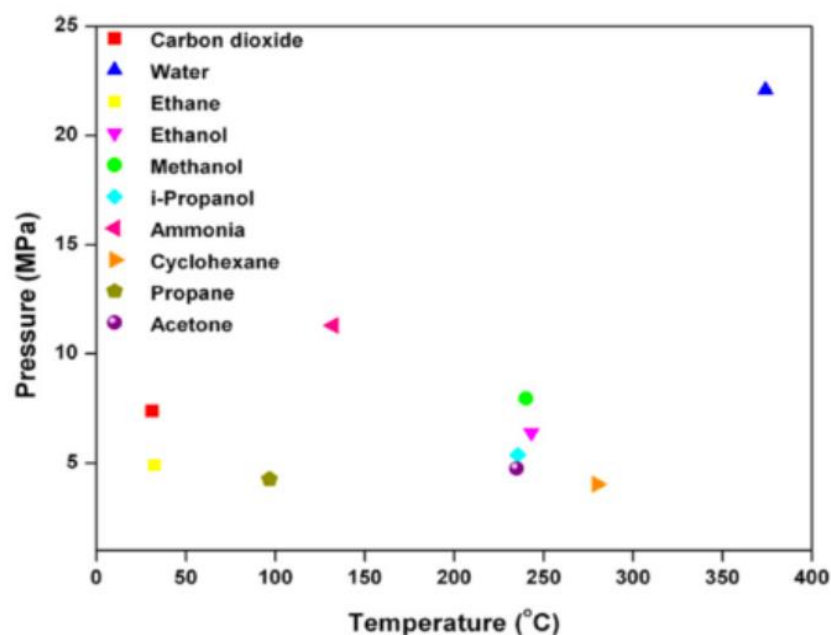


Рисунок 12. Критические точки для различных сверхкритических флюидов. Красным квадратом обозначена критическая точка диоксида углерода [71].

Сверхкритический CO_2 обладает низкой вязкостью и высокой плотностью, что позволяет эффективно использовать его в качестве растворителя. При этом свойства данного растворителя зависят от температуры и давления, что позволяет управлять процессами модификации. Кроме того, в сверхкритической среде отсутствует граница раздела фаз жидкость/газ. Это позволяет избежать эффектов деструкции пленок при уходе растворителя, связанных с поверхностным натяжением, и обеспечивает равномерное нанесение покрытия на поверхность ткани. Дополнительно, отсутствие стадии сушки при нанесении полимерных покрытий из среды СК CO_2 позволяет существенно ускорить процесс модификации.

Подход с использованием СК CO_2 в качестве растворителя для процессов радикальной полимеризации был развит научной группой ДеСимона [72]. Данный метод позволяет получать полимерный порошок, не загрязненный остаточным растворителем, так как после синтеза при декомпрессии диоксид углерода превращается в газ и самопроизвольно покидает реактор с синтезированным в нем образцом. Впервые синтез фторсодержащих полимеров в СК CO_2 был проведен ДеСимоном в 1992 году [73]. При

варьировании инициаторов в данной работе было показано, что наиболее эффективным из них для синтеза таких полимеров является азобисизобутиронитрил (АИБН).

Ранее в нашей лаборатории было показано, что СК CO_2 позволяет наносить ультратонкие однородные пленки фторированного сополимера Teflon AF, растворимого в CO_2 [74]. Также было показано, что при нанесении таких пленок на шероховатые подложки можно получать поверхности, демонстрирующие сверхгидрофобные свойства [75]. Однако, поскольку в этих работах использовали линейные полимеры с фторированной основной цепью, адгезия покрытий к подложке была недостаточно высокой, что приводило к их быстрой деградации. Кроме этого, такие покрытия имели недостаточно низкую поверхностную энергию и смачивались маслами.

На следующем этапе нашей научной группой был предложен новый подход к созданию омнифобных покрытий на волокнах текстильных материалов путем осаждения перфторированных акриловых сополимеров из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2) [76]. Было показано, что такие покрытия на основе сополимеров перфторалкилметакрилата/гидроксиалкилметакрилата имеют более однородную морфологию, обладают улучшенными антиадгезионными свойствами по отношению к жидкостям и повышенной износостойкостью по сравнению с аналогичными покрытиями, наносимыми из жидких полимерных растворов.

Механизмы растворимости CO_2 -фильных полимеров

Экспериментально было показано, что среди гидрофобных полимеров фторированные поли(мет)акрилаты, позволяющие на практике получать поверхности с наименьшей удельной поверхностной энергией, демонстрируют наилучшие показатели растворимости в среде сверхкритического диоксида углерода [77]. В связи с этим значительное

снижение доли фторированных акриловых звеньев при сохранении высокой растворимости сополимеров в CO₂ является нетривиальной задачей, решению которой, в том числе, посвящена настоящая работа. Для выполнения данной задачи важно подобрать в качестве сополимера вещество, хорошо растворимое в используемом сверхкритическом флюиде.

На данный момент не существует единой теории, способной точно предсказывать и объяснять растворимость тех или иных полимеров в сверхкритических флюидах, однако традиционно процесс взаимодействия молекул диоксида углерода с веществами принято рассматривать в рамках механизма кислот-оснований Льюиса. Атом кислорода в молекуле CO₂ несет на себе расчетный частичный заряд -0,36, а центральный атом углерода +0,72. За счет такого разнесения зарядов атомы кислорода можно рассматривать как слабые основания Льюиса (доноры электронов), тогда как атом углерода представляет собой кислоту Льюиса (акцептор) [78]. Благодаря этим Льюисовским областям, CO₂ может взаимодействовать с различными функциональными группами, либо как кислота, либо как основание Льюиса. На Рис. 13 представлены основные классы CO₂-фильных полимеров и параметры их растворимости при T=22°C.

- **PFA** – фторированные поли(мет)акрилаты,
 $\gamma \geq 6-7$ мН/м
- **PDMS** – поли(диметил силоксаны) и их производные,
 $\gamma \approx 20-23$ мН/м
- **PVAc** – поли(винил ацетат) и другие поли(виниловые эфиры),
 $\gamma \approx 36$ мН/м
- **PMA** – поли(метил ацетат),
 $\gamma \approx 42$ мН/м

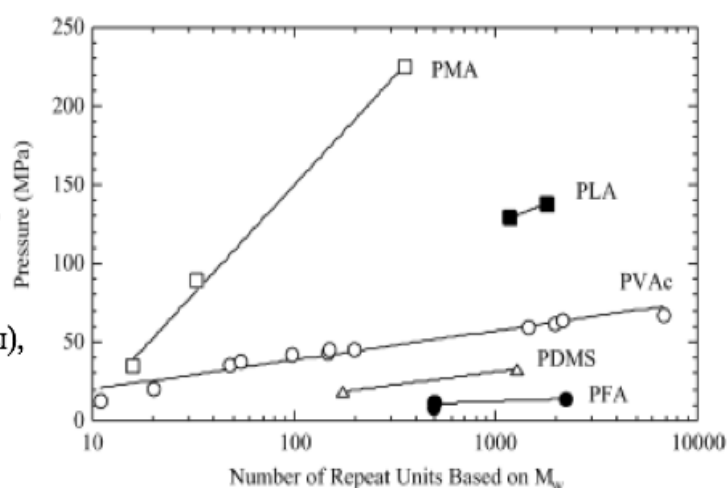


Рисунок 13. Справа: диаграммы зависимости давления от мономерных звеньев полимера (содержание полимера 5 мас.% при T=22 ° C) для бинарных смесей CO₂ и полиметилакрилата (PMA), полилактида (PLA), поливинилацетата (PVAc), полидиметилсилоксана (ПДМС) и фторированного полиакрилата (PFA); соответствующие им значения поверхностных натяжений [78].

Основным фактором, определяющим растворимость данных классов макромолекул в CO_2 , является низкая плотность энергии когезии, то есть слабые взаимодействия типа полимер-полимер, о чем свидетельствует хорошая растворимость фторированных полиакрилатов, полидиметилсилоксанов и поливинилацетата [78]. Другим важным фактором, являются взаимодействия типа полимер- CO_2 , которые способствуют повышению сродства полимеров с молекулами CO_2 . К примеру, несмотря на тот факт, что поверхностное натяжение полипропиленоксида ниже, чем у поливинилацетата, присутствие функциональных групп- оснований Льюиса в поливинилацетате (PVAc) значительно повышает растворимость PVAc в СК CO_2 по сравнению с полипропиленоксидом [78].

В качестве нефторированных сомономеров в работе были выбраны звенья винилпивалата, поскольку поливинилпивалат и другие поливиниловые сложные эфиры имеют низкую плотность энергии когезии и способны растворятся в неполярном CO_2 при умеренных значениях давления и температуры [78]. Такая высокая растворимость может быть объяснена образованием кооперативной водородной связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и взаимодействием между карбонильной группой и молекулой CO_2 с образованием комплекса, в котором кислород в карбонильной группе выступает в качестве слабого основания Льюиса. Образование кооперативной водородной связи между атомом кислорода в CO_2 и атомом водорода характерно для эфирных, карбонильных и сульфоксидных групп, при этом атом водорода располагается на атоме углерода в α -положении относительно $\text{C}=\text{O}$ связи (Рис. 14).

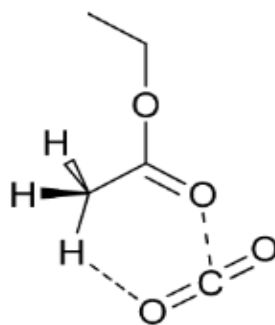


Рисунок 14. Иллюстрация механизма взаимодействия молекулы диоксида углерода с карбонильной группой на примере поли(винил ацетата) [79].

1.3. Выводы из обзора литературы и постановка задач

В приведённом обзоре литературы продемонстрирована актуальность проблем накопления в окружающей среде, биоаккумулятивности и токсичности продуктов разложения полиперфторакрилатов с длинными фторированными боковыми цепями, широко используемых на практике для омнифобизации. В связи с этим важной задачей видится поиск альтернатив, позволяющих добиться аналогичного антиадгезионного эффекта при сниженном содержании или отсутствии фтора в покрытиях. Значительного успеха в этом вопросе удалось добиться при использовании нефторированных SOCAL покрытий на основе привитых к подложке полимерных щеток или алкилсилановых монослоев: они демонстрируют низкие углы скольжения для различных органических жидкостей.

Тем не менее, из анализа литературы становится ясно, что для всех существующих подходов к синтезу омнифобных покрытий актуальной остается проблема стабильности и долговечности. Покрытия, работа которых основана на «эффекте лотоса», оказываются неустойчивыми к избыточному давлению тестовых жидкостей. SLIPS-покрытия, обладающие повышенной устойчивостью к такому давлению, могут быстро деградировать из-за вымывания лубриканта из матрицы при многократных контактах с тестовой жидкостью. Один из перспективных способов повышения долговечности SLIPS-покрытий заключается в химической пришивке гибких цепных молекул

лубликанта к матрице. Такой подход оказывается близок к концепции SOCAL-покрытий, из актуальных проблем для которых можно отметить неустойчивость к механическому воздействию.

В литературе хорошо изучены и предложены теоретические описания для гистерезиса КУС тестовых капель на поверхности тонкого слоя лубликанта (диссипации энергии за счет силы вязкого трения) и сухой матрицы (диссипации энергии за счет зацеплений за особенности поверхности), однако изменение силы зацепления при переходе от сухой полимерной матрицы к равновесно набухшему гелю с тонким слоем лубликанта на поверхности не изучено.

Показано, что СК CO_2 может успешно использоваться в задачах как синтеза фторполимеров, так и модификации подложек путем нанесения тонких полимерных пленок. Наряду с осаждением из газовой фазы, нанесение из сверхкритических растворов исключает возникновение капиллярных эффектов и связанной с ними неоднородности покрытий.

Таким образом, разработка новых стабильных омнифобных материалов с контролируемыми свойствами в экологичной и дешёвой среде СК CO_2 , а также фундаментальное исследование изменения их антиадгезионных свойств при варьировании параметров материала видится важной и актуальной экспериментальной задачей, решению которой посвящена данная работа. На основании изложенных и проанализированных литературных данных, задачи настоящей работы можно обобщить следующим образом: синтез омнифобных покрытий на основе тонких сшитых полимерных пленок на гладких подложках и тканях, а также исследование антиадгезионных свойств при варьировании параметров полученных пленок.

Цель и задачи работы

Итак, главной целью работы является разработка омнифобных покрытий на основе тонких полимерных плёнок в среде СК CO_2 и установление связи между свойствами и параметрами покрытий. Для

достижения заявленной в работе цели предлагается решить следующие задачи:

1. Синтезировать и изучить омнифобные свойства покрытий со сниженным содержанием линейных перфторалкильных фрагментов. Для этого синтезировать сополимеры на основе перфторгексилэтилметакрилата и винилпивалата (С6-ВП). Также синтезировать сополимеры с заменой линейных перфторалкильных фрагментов на разветвленную перфтортретгексильную боковую группу (хС6); получить на их основе покрытия на тканях в среде СК CO_2 .
2. Синтезировать покрытия на основе изученных фторметакрилатных пленок, импрегнированных лубрикантом (SLIPS-покрытия), в среде СК CO_2 . Исследовать зависимость силы зацепления тестовых капель от степени набухания пленок.
3. В целях повышения долговечности покрытий реализовать пришивку мобильных полимерных боковых цепей к матрице покрытия. Разработать методику одноэтапного синтеза ПДМС покрытий с привитыми боковыми цепями в среде CO_2 под давлением. Исследовать зависимость силы зацепления тестовых капель от содержания гибких привитых боковых цепей в покрытиях.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Эксперименты, проведенные в среде СК CO₂

Синтез полимеров радикальной полимеризацией в среде СК CO₂

Все эксперименты по синтезу полимеров проводились н.с. к.х.н. ИНЭОС РАН Стахановым А.И.

Таблица 1. Условия синтеза серий сополимеров, исследуемых в работе. Давление при накачивании реактора = 330 атм, время полимеризации в реакторе = 72 часа, загрузка инициатора АИБН = 1 масс. %, загрузка мономера = 3 г для всех серий образцов.

Серия образцов	Полимер	T, °C	Объем реактора, мл
На основе мономера 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил) октилметакрилата (хС6)	хС6	60	10
	хС6-ОН		
На основе мономера перфторгексилэтилметакрилата (С6)	С6-ВП	64	20
	С6		
	ВП		
	С6-ВП-ОН		

Радикальную полимеризацию мономеров всех серий проводили в среде СК CO₂ с использованием АИБН в качестве инициатора [72] согласно хорошо известной в литературе методике [73,76]. Для этого около 3 г мономера (либо смеси мономеров для получения сополимеров) и 1 масс. % инициатора помещали в реактор высокого давления из нержавеющей стали, который затем заполняли CO₂ с помощью генератора высокого давления (модель № 81-5.75-10, High Pressure Equipment Company, США). Полимеризацию проводили в течение времени при условиях температуры и давления, указанных в Таблице 1. Затем систему медленно декомпрессировали и собирали полученные твердые полимерные продукты.

Синтез тонких пленок полимерных покрытий в среде СК CO₂ на тканях

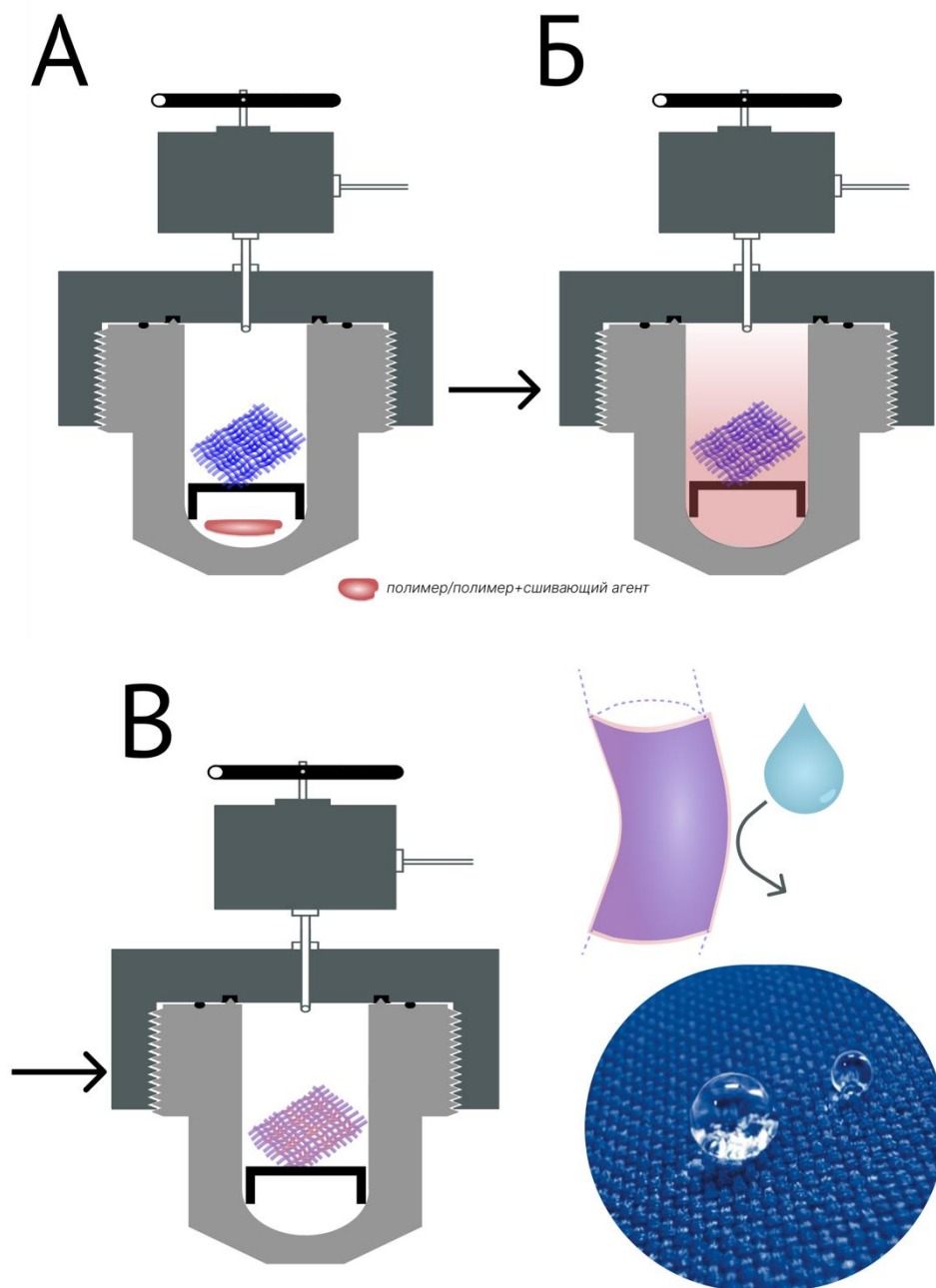


Рисунок 15. Схема нанесения тонких полимерных пленок на ткани из растворов СК CO₂.

Таблица 2. Условия нанесения полимерных пленок на ткани из растворов СК CO₂. Давление при накачивании реактора = 300 атм.

Полимер	Сшивающий агент ГМДИ	Температура, °С	Давление после нагрева реактора, атм
хС6	✗	40	420

хС6-ОН	✓		
С6-ВП	✗	50	630
С6	✗		
ВП	✗		
С6-ВП-ОН	✓		

Квадратный кусок ткани площадью $19 \times 19 \text{ см}^2$, и массой около 9 г из 30 масс.% хлопка и 70 масс.% полиэтилентерефталата и поверхностной плотностью 250 г м^{-2} помещали в цилиндрический реактор из нержавеющей стали объемом 50 мл вместе с полимером в количестве 2 масс.% от массы ткани (Рис. 15А). Из серии образцов на основе С6, сополимеры С6–ВП60, а также сополимеры С6-ВП-ОН45-45-10 и С6-ВП-ОН47-47-5, растворимые в сверхкритическом CO_2 в исследуемом диапазоне давлений и температур, были выбраны для нанесения тонких пленок на волокна текстильного материала из раствора в сверхкритическом CO_2 .

К образцам сополимеров, содержащих гидроксильные группы, в реактор также добавляли сшивающий агент гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) в количестве 20–25 мкл (смотрите Таблицу 2). После этого реактор закрывали, заполняли CO_2 и нагревали (значения давления и температуры указаны в Таблице 2). Итоговые давления смесей после нагрева были рассчитаны по уравнению состояния Вагнера-Спана для диоксида углерода [80]. При этих параметрах согласно фазовой диаграмме полимеры растворялись в CO_2 и равномерно распределялись на волокнах ткани благодаря высокой проникающей способности CO_2 (Рис. 15Б). Для обеспечения полного растворения сополимера и его равномерного распределения в реакторе СК раствор выдерживали при выбранных условиях в течение 3 ч. После 3-часовой экспозиции производили медленную декомпрессию со скоростью около 5 атм/мин при постоянной температуре, что приводило к снижению плотности

CO₂ и осаждению полимера на волокнах. При выбранной температуре выше критической точки СК CO₂ переходил сразу в газообразное состояние, не образуя жидкости, а на волокнах формировалось однородное полимерное покрытие за счет отсутствия границы раздела жидкость-газ и сопутствующих капиллярных сил (Рис. 15В). После декомпрессии ткань с нанесенным покрытием отжигали при 120 °С в течение 30 мин для обеспечения реакции ГМДИ с гидроксильными группами сополимера, содержащего ОН, с образованием сшитого покрытия.

Одностадийный синтез фторметакрилатных гелевых покрытий в среде СК CO₂

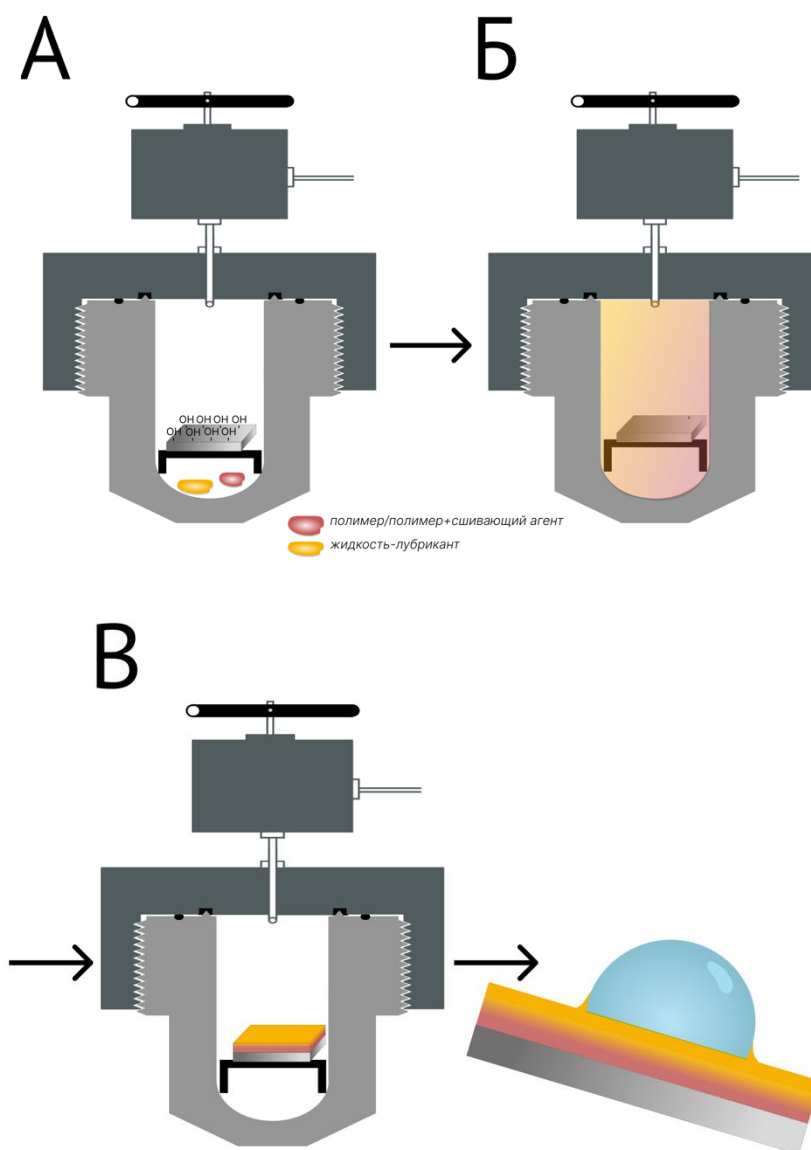


Рисунок 16. Схема одностадийного синтеза фторированных гелевых покрытий в среде СК CO₂.

Сополимеры перфторгексилэтилметакрилата и гидроксипропилметакрилата (С6-ОН) с 14% мольным содержанием гидроксилсодержащих звеньев использовали в качестве основы для создания матрицы покрытия. Подробно метод синтеза и характеристики данных сополимеров описаны в работе [76]. В качестве лубриканта использовали полиоксаперфторбутилбромид (ПОПФББ) с формулой: $(\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{F}_5)$, вязкостью 1,8

мПа×с и температурой кипения 250 °С. Синтез масла ПОПФББ подробно описан в патенте RU2497801C1.

Стеклянные подложки размером $1,8 \times 1,8 \text{ см}^2$ (Isolabs) в деионизованной воде помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин. Затем подложки обрабатывали окислительно-активной смесью ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1 об.) и грели смесь до 120 °С в течение 30 мин. После этого гидрофилизированное стекло промывали изопропанолом и свежеочищенной водой (установка Milli-Q) от остатков кислоты и сушили в вакуумной печи при 80°С в течение 1 часа.

Нанесение покрытия осуществлялось по следующей экспериментальной методике (см. Рис. 16). Подготовленные стеклянные подложки, 1 мг сополимера С6-ОН, 5 мкл сшивающего агента ГМДИ, 100, 30, 10 или 0 мкл лубриканта загружали в реактор из нержавеющей стали объемом 10 мл и заполняли CO_2 до давления 200 атм при комнатной температуре. Молярное количество сшивающего агента в два раза превышало содержание гидроксильных групп в полимерной загрузке. После этого автоклав помещали в печь Bruker при 50 °С. При этой температуре давление в реакторе достигало 390 атм. Систему выдерживали при 50 °С в течение 3 ч, после чего раствор медленно декомпрессировали при скорости потока около 5 атм/мин при той же температуре.

Сверхкритическая импрегнация фторметакрилатных полимерных пленок на кремниевых подложках

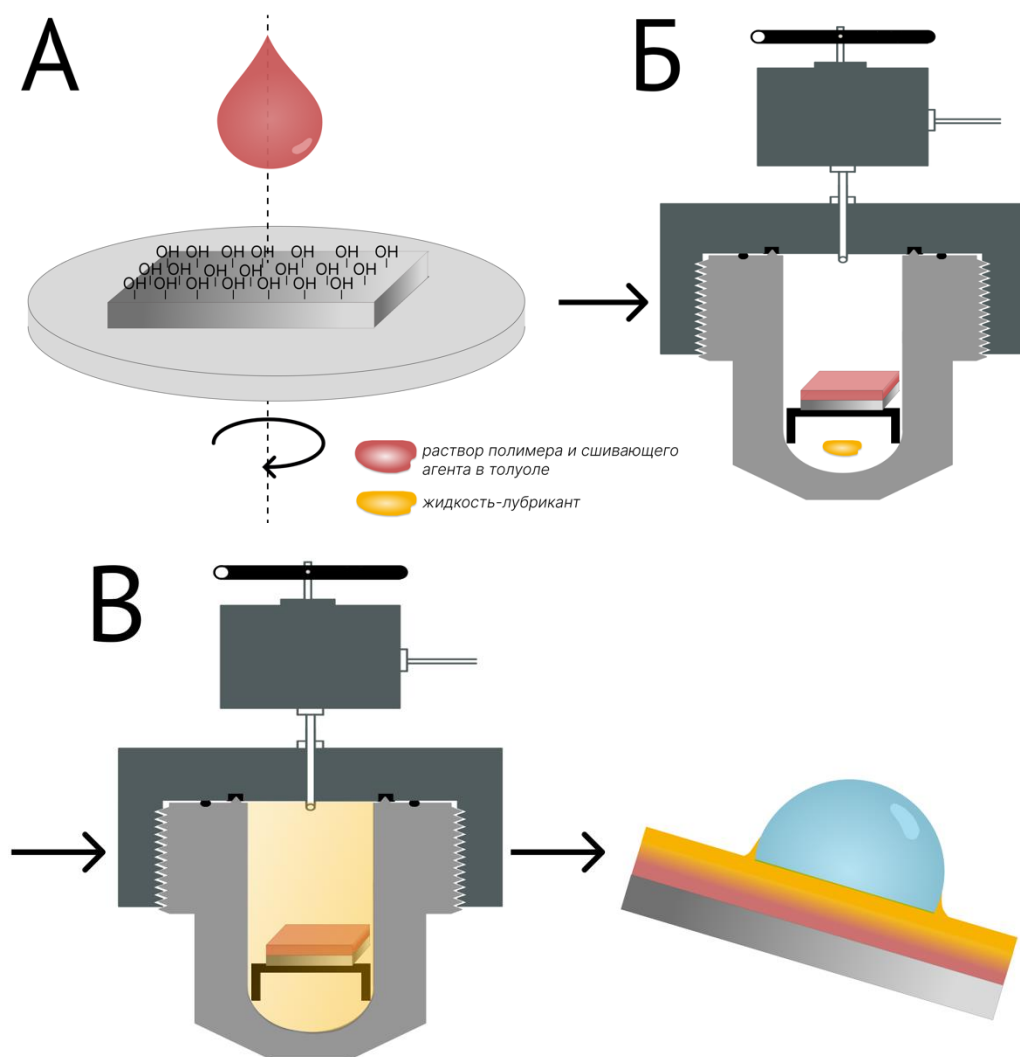


Рисунок 17. Иллюстрация двухэтапного синтеза гелевых покрытий на основе пленок фторированных акрилатов в среде СК CO_2 .

Для исследования перехода от сухой к равновесно набухшей полимерной пленке покрытия получали в два этапа: сначала методом spin-coating наносили тонкие фторированные пленки на кремниевые подложки (Рис. 17А), а затем пленки импрегнировали лубрикантом в среде сверхкритического CO_2 (Рис. 17Б,В).

Гидрофилизация кремниевых подложек размером $1,8 \times 1,8 \text{ см}^2$ проводилась аналогично подготовке стеклянных подложек, описанной в пункте выше. Осаждение полимерных пленок осуществляли из раствора С6-ОН в трифтортолуоле методом spin-coating. 1% об. сшивающего агента ГМДИ

добавляли к раствору концентрацией 100 мг мл^{-1} непосредственно перед осаждением пленки и перемешивали в течение 5 мин. После этого 50 мкл смеси капали на подложку, которая вращалась со скоростью 1100 об мин^{-1} . После осаждения полимерные пленки отжигали при 60°C в течение 2 ч для получения сшитых пленок.

Для импрегнации полимерную пленку на подложке и определенное количество лубриканта Krytox 1506 (Sigma-Aldrich) помещали в реактор из нержавеющей стали объемом 14 мл и заполняли CO_2 до достижения давления 200 атм при комнатной температуре. После этого автоклав помещали в печь Bruker при 50°C . При этой температуре давление в ячейке достигало 380 атм. В этих условиях была получена гомогенная смесь Krytox 1506/ CO_2 в соответствии с фазовой диаграммой (Рис. 18).

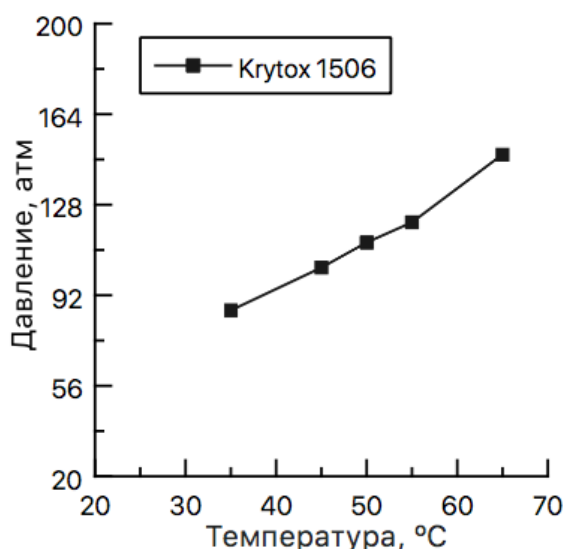


Рисунок 18. Фазовая диаграмма Krytox 1506 (40 масс. %) в CO_2 , полученная методикой визуального определения точек помутнения смеси (см. раздел *Исследование растворимости реагентов и полимеров в среде СК CO_2*).

Для исследования силы зацепления в предельном случае образования толстого слоя лубриканта, покрывающего всю полимерную матрицу, на равновесно набухшие образцы геля методом spin-coating также дополнительно наносился тонкий слой лубриканта. На поверхность геля наносили 10 мкл масла Krytox 1506, после чего подложку вращали со скоростями 1000 об мин^{-1} или 1300 об мин^{-1} в течение 30 с. В результате были получены образцы с двумя

различными толщинами масляного слоя на поверхности геля. Толщина слоя лубриканта на поверхности определялась гравиметрически.

Одностадийный синтез ПДМС покрытий с привитыми цепями в средах CO₂ под давлением на кремниевых подложках

ПДМС покрытия с привитыми боковыми цепями наносили как одноэтапно из растворов в СК флюиде (схема эксперимента аналогична Рис. 16), так и методом spin-coating (нанесение аналогично Рис. 17А) на кремниевые подложки и ткани.

Олигодиметилсилоксаны с винильными концевыми группами, необходимые для синтеза ПДМС покрытий, были любезно предоставлены для данного исследования группой академика А.М. Музафарова. Подробное описание их свойств и синтеза можно найти в статьях [81,82]. Принципиальная схема синтезированных пленок показана на Рис. 19. Цепи полиметилгидросилоксана (ПМГС) сшивались с помощью дивинил terminated полидиметилсилоксана (виПДМСви). Цепи моновинил terminated ПДМС (виПДМС) после пришивки выступали в роли гибких привитых боковых цепей покрытия.

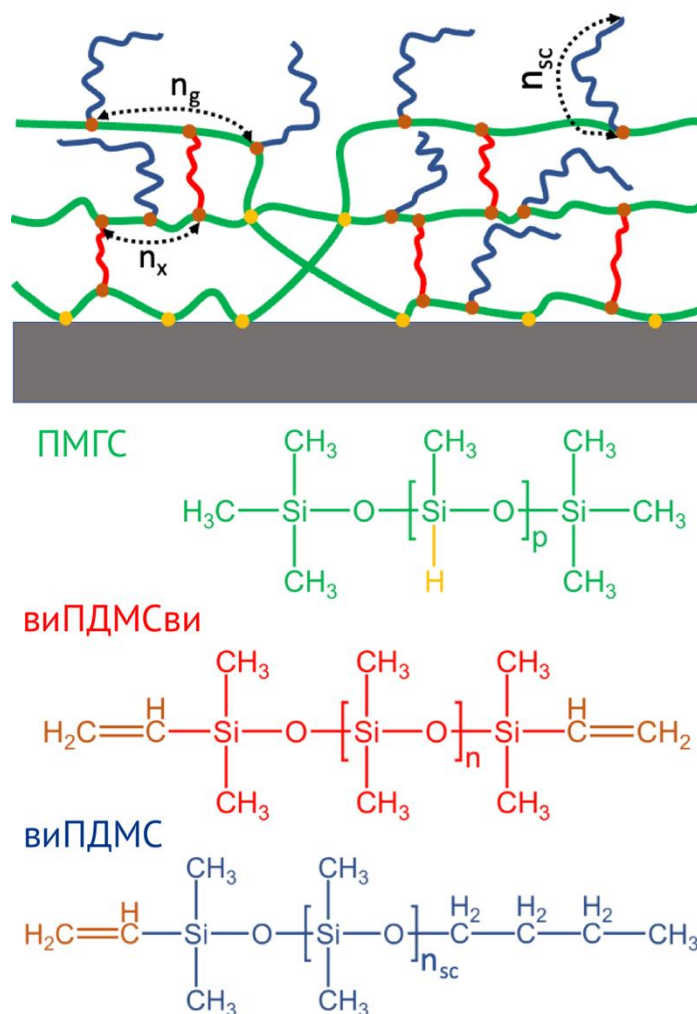


Рисунок 19. Структура серий ПМДх и спПМДх полученных полимерных ПДМС покрытий с привитыми боковыми цепями.

Количество цепей виПДМС варьировалось. Оно характеризуется параметром x , который соответствует молярному отношению загрузки виПДМС к сумме всех реагентов:

$$(10) \quad x = \frac{\nu_{\text{виПДМС}}}{\nu_{\text{виПДМС}} + \nu_{\text{виПДМСви}} + \nu_{\text{ПМГС}} + \nu_{Pt \text{ катализатор}}} = \frac{\nu_{\text{виПДМС}}}{\nu_{\text{все реагенты}}}, \text{ где } \nu = \frac{m}{M_n}.$$

Перед нанесением покрытия гладкие кремниевые подложки последовательно очищали согласно процедуре, описанной в пунктах выше.

Краткие характеристики всех исследованных в работе ПДМС покрытий с привитыми цепями представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Характеристики серий ПДМС покрытий с привитыми цепями. «✓» указывает на присутствие реагента в составе пленки. Реагент ПМГС используется при синтезе всех покрытий. Параметр *x* в названиях серий выражается в процентах.

Серия образцов	Метод синтеза покрытия	виПДМС	виПДМСви	Катализатор
ПМД x	CO ₂ нанесение	✓	✓	✓
спПМД x	spin-coating	✓	✓	✓
спПМД49 на ткани	spin-coating	✓	✓	✓
дипПМД49 на ткани	dip-coating	✓	✓	✓
ПМ42	CO ₂ нанесение	✓	✗	✓
ПМ42 на ткани	CO ₂ нанесение	✓	✗	✓
P	CO ₂ нанесение	✗	✗	✗
P на ткани	CO ₂ нанесение	✗	✗	✗
spP	spin-coating	✗	✗	✗
SLIPS	Покрытие ПМД0 + механически импрегнированный лубрикант	✓	✓	✓

Для синтеза покрытий серии ПМД x использовали ПМГС, виПДМС, виПДМСви и катализатор (1,5-циклооктадиен)диметилплатина(II) (Sigma-Aldrich). Здесь и далее во всех названиях серий параметр x выражается в процентах, например образец «ПМД44» соответствует пленке с 0,44 молярным количеством боковых цепей виПДМС. Очищенные кремниевые пластины, реагенты и магнитный перемешивающий элемент в форме стержня, покрытый политетрафторэтиленом, помещали в реактор из нержавеющей стали объемом 14 мл. Путем изменения количества ПДМС с моновиниловыми концевыми группами в реакторе (виПДМС) были получены покрытия с

различным содержания привитых цепей в покрытии. Кремниевые пластины помещали на специальную подставку, чтобы избежать контакта с реагентами на дне реактора. После этого автоклав заполняли CO_2 до достижения давления 320 атм при 24 °С и затем реактор устанавливали на магнитную мешалку для перемешивания реагентов. При выбранных условиях плотность CO_2 в реакторе составляла 0,98 г/мл (значения давления рассчитаны по уравнению состояния CO_2 с использованием NIST Chemistry WebBook). Суммарное количество реагентов при синтезе составляло 0,3–1,6 масс. % по отношению к количеству CO_2 . Давление и температурный режим (320 атм, 24 °С) были выбраны исходя из растворимости реагентов в CO_2 под давлением [78]. После 6-минутного перемешивания при 300 об мин⁻¹ реактор декомпрессировали и реагенты при потере растворимости равномерно наносились на кремниевую подложку. Реакция гидросилилирования между гидридами (Н) полиметилгидросилоксана и концевыми винильными группами (моно- и дивинилтерминированного ПДМС) происходила во время отжига в печи Bruker при 65 °С в течение 1 часа при атмосферном давлении (образующиеся при этом связи показаны на Рис. 19 оранжевыми точками).

В нормальных условиях вторичные реакции окисления/гидролиза групп Si-H в ПМГС при взаимодействии с влагой и O_2 могут приводить к образованию групп Si-OH в структуре ПМГС [83]. Образовавшиеся силанольные группы могут реагировать с группами Si-H, OH-группами гидрофилизированной поверхности кремния или друг с другом, образуя дополнительные сшивки Si-O-Si и сшивки с подложкой (такие сшивки показаны желтыми точками на Рис. 19).

В результате всех реакций после отжига на поверхности подложки формируется полимерная сетка с привитыми цепями. Для удаления непришитой фракции покрытие на кремниевой подложке помещали в тот же реактор высокого давления, накачивали CO_2 до давления 320 атм при комнатной температуре, а затем декомпрессировали. Такую процедуру повторяли трижды.

Для теста на стабильность классический SLIPS с жидким непривитым лубрикантом виПДМС был приготовлен из ПМДО. Для этого пленку импрегнировали 50 мкл виПДМС методом spin-coating со следующими параметрами: скорость вращения подложки 1500 об/мин, время осаждения 30 с.

Для изучения влияния толщины и шероховатости пленок на скользкие свойства, те же ПДМС покрытия были нанесены на кремниевые подложки методом spin-coating при скорости 1500 об/мин t осаждения = 30 с (серия спПМДх). Для этого готовили раствор реагентов (ПМГС, виПДМС, виПДМСви, катализатор) в толуоле в суммарной массовой концентрацией около 67%. После осаждения и отжига при 115 °С в течение 2 часов образцы промывали в толуоле и деионизированной воде.

Для синтеза референсной сшитой пленки из ПМГС в реактор в ходе синтеза по описанной выше методике добавляли только ПМГС и кремниевую подложку. Отжиг шел при 115 °С в течение 48 часов при атмосферном давлении [84]. Как упоминалось выше, силанольные группы могут реагировать с группами Si-H, образуя связи Si-O-Si.

Одностадийный синтез ПДМС покрытий с привитыми цепями в средах CO₂ под давлением на тканях

Для синтеза покрытия ПМ42 на ткани использовали только ПМГС, виПДМС и катализатор без добавления дополнительного сшивающего агента. Синтез проводили, как описано выше. Отжиг проводили в термошкафу Bruker при 115 °С в течение 48 часов при атмосферном давлении.

На ткань наносили покрытие ПМ42, а также сшитую пленку из чистого ПМГС. Для этого ткань (7 г, 20x20 см²), реагенты и магнитный перемешивающий элемент помещали в автоклав из нержавеющей стали объемом 50 мл. Синтез проводился, как описано выше. Отжиг проводили в печи Bruker при 115 °С в течение 48 часов при атмосферном давлении. Общее количество реагентов при синтезе составило 0,9 мас. % от CO₂.

Для сопоставления методики нанесения покрытий из растворов под давлением с традиционными подходами, покрытия ПМД49 также наносили на ткань двумя альтернативными способами:

- 1) по описанной выше методике spin-coating с отжигом при 65°C в течение 24 часов (спПМД49 на ткани);
- 2) методом dip-coating полным погружением ткани в раствор реагентов и отжигом при 65°C на воздухе в течение 24 часов (дипПМД49 на ткани).

Исследование растворимости реагентов и полимеров в среде СК CO₂

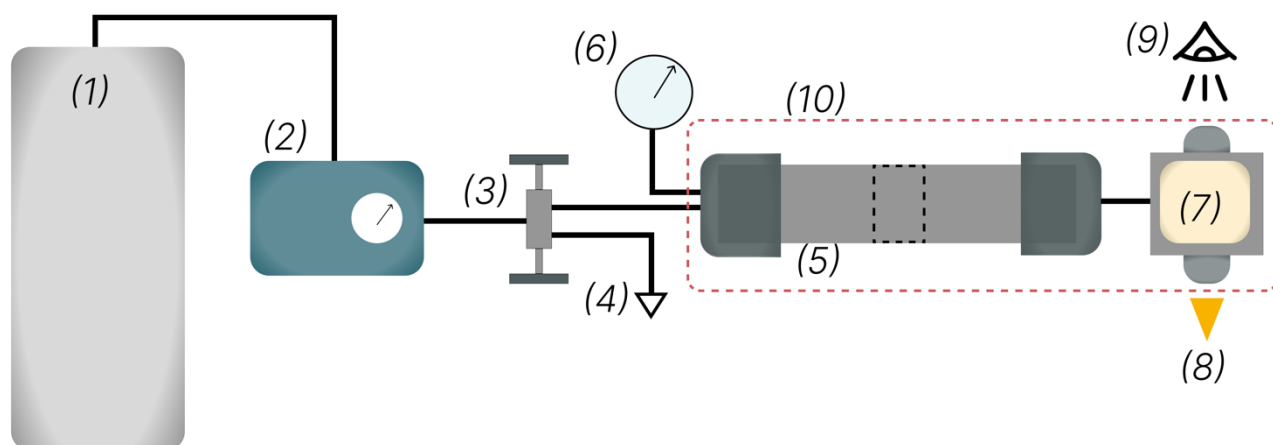


Рисунок 20. Схема установки для наблюдения фазовой сегрегации растворов веществ в CO₂. (1) баллон с CO₂; (2) насос высокого давления; (3) соединительный кран; (4) капилляр сброса давления; (5) реактор высокого давления с поршнем внутри (отмечен пунктиром черным); (6) манометр; (7) оптический реактор с сапфировыми окнами с раствором внутри; (8) светодиод; (9) наблюдатель (фотодетектор); (10) внешняя система нагрева с термопарами.

Фазовые диаграммы системы сополимер/CO₂ были получены путем наблюдения процесса фазового разделения (cloud point) в оптическом реакторе высокого давления с прозрачными сапфировыми смотровыми окнами на противоположных сторонах (7). Экспериментальная установка исследования фазового поведения представлена на Рис. 20.

Образец сополимера известной массы помещался в оптический реактор высокого давления (7), заполненный СК CO₂, с давлением $p = 650$ атм и температурой $T = 30$ °С. Под нижним смотровым окном оптического реактора устанавливался светодиод (8) для освещения оптического реактора. CO₂ также наполняли и реактор с поршнем (5) с помощью регулятора высокого давления (2). Всю установку оставляли на 1 час для установления термодинамического равновесия и растворения образца в оптическом реакторе. Затем давление со скоростью 1 атм с^{-1} сбрасывалось из реактора с поршнем (5) через выходной клапан (4). Скорость накачивания и давление внутри реактора контролировались манометром (6). При этом процесс фазовой сегрегации исследовали с помощью фотодетектора (9), который регистрировал световой поток, проходящий через оптический реактор от светодиода (8). Точка

помутнения (cloud point) – значение давления, при котором при данной температуре происходит фазовое расслоение в системе сополимер/CO₂ сопровождающееся потемнением смеси в оптической кювете. Момент максимального потемнения смеси соответствовал показаниям около 85 отн.ед. на фотодетекторе (случай e), Рис. 21). Именно это значение давления использовали для оценки момента фазового разделения при заданной температуре.

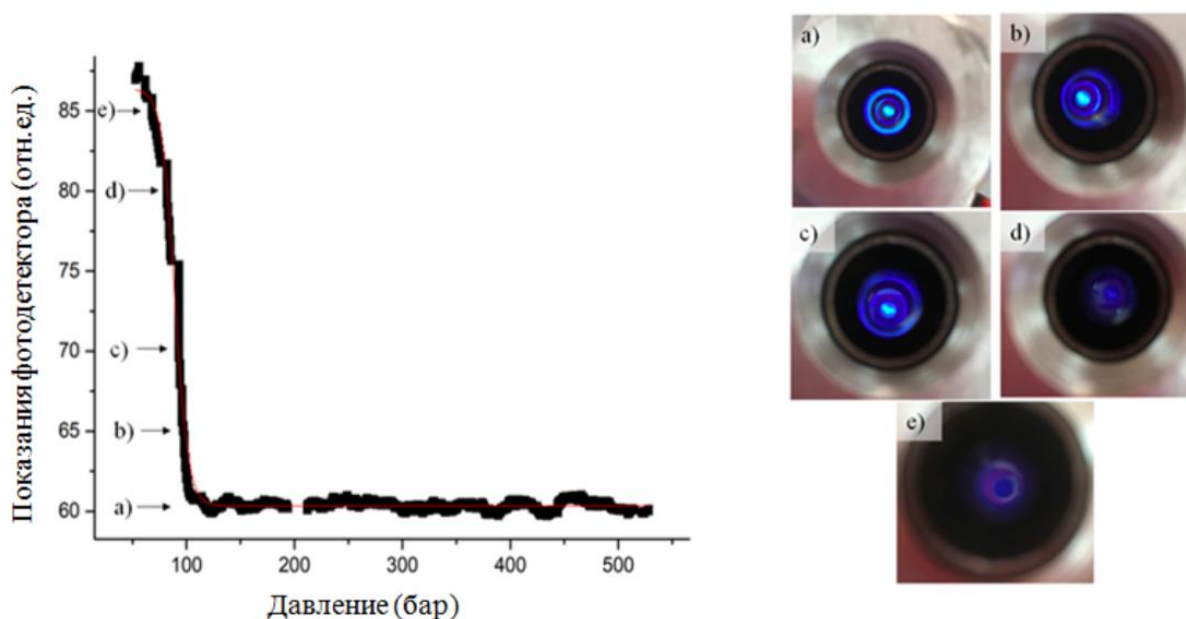


Рисунок 21. Пример зависимости показаний фоторезистора от давления для смеси полимер/CO₂ при 30°C. Справа от графика представлены фотографии оптической кюветы со смесью сополимер-CO₂ в разные моменты фазового разделения.

После определения точки помутнения при T=30°C давление в системе снова поднимали до 650 атм, при этом температуру в термостате (10) повышали на 10 градусов и установку дополнительно выдерживали в течение 45 минут для установления термодинамического равновесия в системе и растворения образца в оптическом реакторе. Затем измерения повторяли в вышеизложенном порядке. Диапазон исследованных температур составлял от 30 до 70°C, давление от 650 до 50 атм.

2.2. Характеризация свойств исходных полимеров

Спектроскопия

Состав гомо- и сополимеров анализировали методами ^1H ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии.

^1H ЯМР спектроскопия растворов полимеров в 1,1,2-трихлортрифторэтане (F-113) проводили на приборе Bruker AVANCE™ 400.

Измерения ИК-Фурье-спектроскопии проводились на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 70v (Bruker, Германия) в режиме нарушенного полного отражения с использованием модуля GladyATR (PIKE, США).

Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

Молекулярно-массовое распределение анализировали методом ГПХ с использованием хроматографической системы Agilent 1200, оснащенной изократическим насосом, детектором показателя преломления и колонкой PLgel 5 мкм MINImix-C 50 мм × 4,6 мм с колонкой PLgel 5 мкм MINImix-C Guard. В качестве элюента использовали трифтортолуол при температуре 25 °С и скорости потока 0,3 мл/м. Для калибровки использовали серию монодисперсных полистирольных стандартов (Merck).

Термогравиметрия

Термогравиметрический анализ проводили на установке TMA Q400 (TA Instruments) в диапазоне температур от (-50 до 200) °С (скорость нагрева 5°С мин⁻¹, диаметр зонда 2,54 мм, механическая нагрузка 1Н).

2.3. Характеризация морфологии, состава и свойств полученных материалов

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию полученных покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии. Изображения СЭМ получали с помощью электронного микроскопа Supra 40 (Carl Zeiss, Германия), в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении от 2 до 10 кВ. Все СЭМ изображения были получены совместно с м.н.с. лаборатории «Криоэлектроника» физического факультета МГУ Дагесяном С.А и сотрудником Института химической физики РАН кандидатом физико-математических наук Гулиным Александром Андреевичем.

Атомно-силовая микроскопия

Поверхность как сухих, так и гелевых полимерных пленок на гладких подложках дополнительно анализировали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (tapping mode) с использованием сканирующей головки ММАСМ-2 и контроллера NanoScope-IIIa (Digital Instruments, США) с кремниевыми кантилеверами NCH NanoWorld (Швейцария). Все АСМ исследования проводились совместно с научным руководителем, доцентом физического факультета МГУ Галлямовым М.О.

Термогравиметрический анализ гелевых покрытий

Содержание лубриканта в гелевых фторированных покрытиях, полученных одноэтапным методом, оценивали термогравиметрией с помощью прибора NETZSCH STA 449С (Германия). Измерения проводились в диапазоне от 30 до 600 °С в атмосфере азота. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин. Образцы помещались в алюминиевые тигли. Все данные получены совместно с доцентом кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ Харитоновой Е.П.

Оценка толщины и степени набухания гелевых покрытий

Изменение толщины фторированных гелевых покрытий при варьировании концентрации лубриканта в реакторе при синтезе контролировали спектроскопической эллипсометрией. Измерения проводились на спектроскопическом эллипсометре Angstrom Sun SE200BM.

Абсолютные значения толщины h определялись путем построения оптической модели системы по экспериментально измеренным параметрам (амплитуда, угол отношения скалярных коэффициентов отражения ψ , сдвиг фаз Δ) эллипса, полученного при поляризации света после взаимодействия со средой образца.

Для аппроксимации использовалась двухслойная оптическая модель полимерной гелевой пленки, где нижний слой соответствовал сплошному слою $h_{\text{нижний слой}}$, а верхний — поверхностным неоднородностям $h_{\text{шероховатости}}$. Двухслойная модель для описания процесса набухания полимерной матрицы была выбрана потому, что она давала наилучшее сходство с результатами других экспериментов и меньшую погрешность.

Все данные о толщинах фторированных гелевых пленок, представленные в этой работе, были получены с использованием модели аппроксимации Левенберга-Марквардта и аппроксимационными функциями:

$$\cos(2\psi)(\lambda), \sin(2\psi)\cos(\Delta)(\lambda).$$

Зависимости показателей преломления и экстинкции покрытий от длины волны света аппроксимировали распределением Коши. Диапазон длин волн для аппроксимации составлял 220–800 нм, угол падения света 55° . Измерения усреднялись по площади $7 \times 9 \text{ мм}^2$ (для каждого образца измеряли 9 точек с шагом 2 мм между ними). Эллипсометрические измерения толщины геля проводились для трех разных образцов с одинаковым содержанием лубриканта и усреднялись. Результаты эллипсометрии верифицировались совместными измерениями атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии сухих пленок без лубриканта.

Параметр кажущейся степени набухания рассчитывали по данным толщины, полученным методом эллипсометрии, по формуле:

$$Q = \frac{h}{h_0} = \frac{h_{top} + h_{bulk}}{h_{0\ top} + h_{0\ bulk}}$$

где h и h_0 — толщина полимерной матрицы после и до набухания соответственно. При этом предполагаем, что в сшитой тонкой пленке набухание происходит в основном в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, и относительным изменением латерального размера можно пренебречь.

Толщины и шероховатость покрытий с привитыми боковыми ПДМС цепями исследовали профилометрией с помощью профилометра Alpha-Step D500 (KLA Corporation, США) в комнатных условиях. Длина сканирования профиля варьировалась от 2 до 4 мм в зависимости от положения края кремниевой пластины, при этом скорость сканирования оставалась постоянной – 0,1 мм с⁻¹. Для каждого образца регистрировали не менее 3 профилей. Значения шероховатости поверхности усреднялись по каждому образцу, а затем между образцами с одинаковым составом пленки. Диапазон высот составлял 10 микрон с предустановленным шагом вверх/вниз. Усилие иглы было уменьшено до 2,0 мг, так как более высокие значения оставляли четко видимые следы на поверхности. Поверхности осматривали после окончания сканирования на стереомикроскопе SZM 18 (Nikon, Япония) с увеличением 7,5–200X. Параметр средней шероховатости поверхности (Ra), а также параметр эксцесса использовали для характеристики шероховатости образца. Ra – среднее арифметическое отклонений высоты профиля от средней линии:

$$Ra = \frac{\sum_{n=1}^N Z_n - \bar{Z}}{N},$$

где Z_n – индивидуальное значение высоты 1 точки измерения, \bar{Z} – среднее значение всех точек данных высоты, N – количество точек измерения. Параметр эксцесса представляет собой меру остроконечности профиля относительно средней линии. Кроме того, рассчитывали параметр Rq –

среднеквадратичное среднее отклонений высоты профиля от средней линии, как: $Rq = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N}}$. Параметры Ra, Rq и эксцесс рассчитывали по сканированным профилям с использованием программного обеспечения Gwyddion.

Спектроскопия

Для анализа химического состава получаемых покрытий, а также для доказательства полноты протекания реакции сшивания фторированных пленок использовали ИК-Фурье спектроскопию (ИК). Исследование проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nexus (Thermo Nicolet, США). Спектры пропускания были получены в диапазоне от 650 до 4000 см⁻¹. Каждый спектр представлял собой среднее значение 32 сканирований с разрешением 0,5 см⁻¹.

Пришивка боковых цепей, а также рост количества боковых цепей за счет увеличения загрузки виПДМС в процессе синтеза в ПДМС покрытиях были подтверждены ЯМР-спектроскопическим анализом вымытой фракции неприсоединенных олигомеров для образцов серии спПМДх.

Успешность протекания реакции сшивания, а также состав ПДМС покрытий определяли с помощью Рамановской спектроскопии на спектрометре Enspectr R532 с использованием аргонового лазера с длиной волны 532 нм. Мощность лазера в ходе измерений составляла 1 мВт, время облучения 150 с, площадь поверхности 1400 мкм².

Упругие свойства ПДМС пленок

Упругие свойства тонких пленок исследовали методом наноиндентирования с помощью кремниевого АСМ-кантилевера со стеклянной сферой радиусом 26 мкм. Все эксперименты проводились при 24 °С и относительной влажности 30% с использованием кантилеверов Bruker Nanoprobe TESP с коэффициентом

жесткости $k_N = 42 \text{ Н м}^{-1}$. Сферическая стеклянная частица закреплялась на конце кантилевера с помощью эпоксидного клея.

Поверхностная энергия пленок

Количественный тест на оценку поверхностной энергии покрытий проводили с помощью серии водно-спиртовых смесей согласно стандарту ААТСС 193. Метод Цисмана был использован для оценки удельной поверхностной энергии ПДМС пленок γ_{FILM} на кремниевых подложках [85]. Для этого водные растворы изопропанола в диапазоне от 0 до 40 спиртовом об. % были выбраны в качестве контактирующих жидкостей. Измеряли статический КУС θ_0 для каждой из жидкостей, после чего строили график зависимости $\cos \theta_0$ от поверхностного натяжения жидкости γ_L . Линейная аппроксимация данных и экстраполяция зависимости к значению $\cos \theta_0=1$ дает оценку для γ_{FILM} пленки.

Исследование гидрофобных свойств модифицированных подложек

Гидрофобные свойства оценивали путем измерения КУС в процессе испарения капли воды на покрытии. Каплю объемом 10 мкл с помощью микродозатора помещали на поверхность, после чего изображения фиксировали на цифровую камеру с частотой 1 снимок/мин на установке Femtoscan Radian. Испарение происходило при нормальных лабораторных условиях как правило в течение часа. КУС определяли путем обработки полученных снимков капель с использованием открытого программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США) и открытого дополнительного модуля LBADSA для него. Данный модуль позволяет аппроксимировать формы капли уравнением Юнга–Лапласа [86]. Зависимости КУС от времени нормировали на полное время испарения капли, что позволяло перейти к нормированному времени. Так как зависимость КУС от нормированного времени является инвариантом, не зависящим для конкретного образца от реальной скорости испарения капли [87], итоговые КУС усреднялись по результатам измерений на трёх различных участках

образца. Погрешность оценивали как стандартное отклонение от полученных средних арифметических значений КУС.

Стандартный тест 22 Американской ассоциации текстильных химиков и колористов (ААТСС 22) (спрей-тест) также использовали для оценки водоотталкивающих свойств тканей.

Углы скольжения и гистерезис КУС определяли гониометром (ThorLabs, США). Для этого на подставку помещали стекло с гелевым покрытием и каплю исследуемой жидкости. Для определения минимального угла, при котором капля начинала скользить по поверхности, наклон подставки гониометра регулировали микрометрическим винтом. Момент начала скольжения фиксировали с помощью цифровой камеры и ПО от прибора Kruss DSA25 (Германия). Наступающие и отступающие КУС тестовой капли определялись во время обработки цифровых изображений программой ImageJ с использованием метода DropSnake. Для каждого типа тестовой жидкости было выполнено усреднение по 5 измерениям. Исследованы угол скольжения и гистерезис КУС как функция содержания ПОПФББ в покрытии для воды (72.4 мН м^{-1}), *n*-тетрадекана (26.7 мН м^{-1}) и *n*-гексадекана (27.3 мН м^{-1}).

Устойчивость покрытий

Устойчивость покрытий на основе фторированных и ПДМС сополимеров на тканях изучали по итогам цикла стирок в стиральной машине Electrolux EWS 1477 FDW согласно процедуре, близкой к ISO 6330 6A (стирка в течение 30/50 мин при 40°C без отжима и без использования моющего средства). Процедура тестирования тканей сопоставима с предыдущими исследованиями [76,88]. После каждого цикла стирок образцы оставляли сушиться на воздухе при комнатной температуре. Измерения угла скольжения для капель воды, а также стандартный тест ААТСС 22 проводились до и после ряда циклов стирки.

Устойчивость покрытий на гладких подложках проводили методом измерения углов скольжения после циклов окунания покрытий в воду. Образцы

погружали в деионизированную воду перпендикулярно ее поверхности, а затем сразу извлекали. 100 погружений соответствовали одному циклу испытаний.

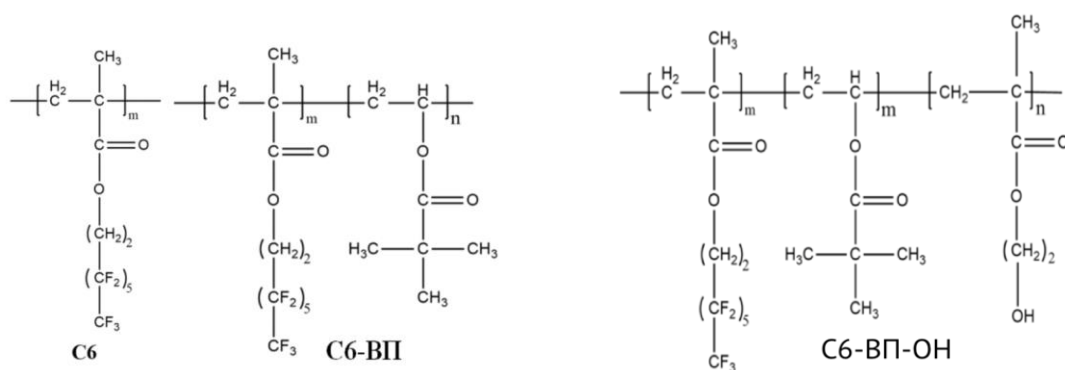
Глава 3. Синтез гидрофобных и омнифобных покрытий на основе тонких пленок фторированных метакрилатов в среде СК CO₂

В ходе работы были синтезированы и изучены свойства покрытий на основе сополимеров поливинилпивалата (ВП) и полиперфторгексилэтилметакрилата (С6) со сниженным содержанием фтора. Также в структуру покрытий добавляли звенья гидроксиэтилметакрилата (ОН) с гидроксильными группами для последующей сшивки пленки и повышения долговечности покрытий.

Также были синтезированы и исследованы свойства покрытий на основе полиперфтор-трет-гексилбутилметакрилата (хС6) и полигидроксиэтилметакрилата (ОН). Интерес представляло рассмотреть мономер хС6 с перфтортретгексильной группой в качестве альтернативы более дорогому мономеру перфторгексилбутилметакрилата (С6) с линейными боковыми группами.

3.1. Физико-химические свойства синтезированных гомо- и сополимеров

Химическая структура синтезированных и изученных гомо- и сополимеров представлена на Рис. 22.



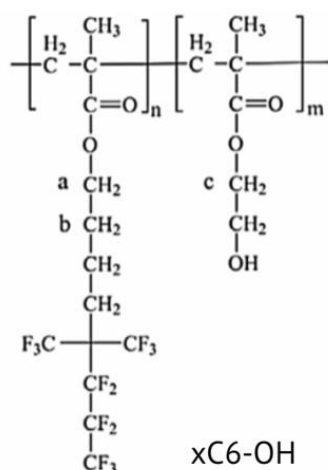


Рисунок 22. Химические структуры (со)полимеров: полиперфторгексилэтилметакрилат (С6) и поли(перфторгексилэтилметакрилат–винилпивалат) (С6-ВП), поли(перфторгексилэтилметакрилат–винилпивалат–гидроксиэтилметакрилат) (С6-ВП-ОН) и поли(перфтор-трет-гексилбутилметакрилат–перфторгексилэтилметакрилат) (xС6-ОН).

Для сополимеров серии С6-ВП было проварьировано содержание фторированной фракции в композиции сополимера (см. Таблицу 4). Также в структуру покрытий добавляли звенья гидроксиэтилметакрилата (ОН) с гидроксильными группами для последующей сшивки пленки и повышения долговечности покрытий. Ранее полученные нашей научной группой методом радикальной полимеризации в среде СК CO₂ фторированные акриловые сополимеры выдерживались в реакторе для синтеза в течение 48 часов со значениями конверсии мономеров около 40–70% [76]. Согласно литературе, большой выход реакции полимеризации для фторированных метакрилатных полимеров в СК CO₂ ожидался с увеличением времени полимеризации [89]. В связи с этим сополимеры поли(перфторгексилэтилметакрилата–винилпивалата) (С6-ВП) с мольными соотношениями звеньев 60-40, 50-50 и 40-60%, а также сополимеры С6-ВП-ОН были синтезированы при 72-часовой выдержке в реакторе.

Для сополимеров серии xС6-ОН было проварьировано мольное содержание гидроксильных звеньев в структуре полимеров (10 и 20 %), образцы xС6-ОН10 и xС6-ОН20 соответственно.

В результате получены твердые полимерные продукты с высоким выходом. В Таблицах 4 и 5 приведены физико-химические свойства гомополимеров С6, ВП и сополимеров С6-ВП, С6-ВП-ОН, хС6, хС6-ОН: данные о полимерной композиции, оцененные по спектрам ЯМР, молекулярные массы образцов, рассчитанные по данным ГПХ, и значения выходов радикальной полимеризации, оцененные из гравиметрического анализа.

Таблица 4. Свойства гомо- и сополимеров на основе С6, синтезированных в СК СО₂.

Обозначение серии	Загрузка ВП при полимеризации, мол. %	Содержание ВП в сополимере ¹ , мол. %	M_w^2 , кг/моль	M_w/M_n	Выход ³ , вес. %
С6	0	-	65	1,96	75
ВП	100	-	479	3,7	73
С6-ВП60-40	40	31	120	1,78	70
С6-ВП50-50	50	43	90	1,73	72
С6-ВП40-60	60	50	90	1,44	53
С6-ВП-ОН47-47-5	47	-	738	-	44
С6-ВП-ОН45-45-10	45	-	568	-	41

Таблица 5. Свойства гомо- и сополимеров на основе хС6, синтезированных в СК СО₂.

Обозначение серии	Выход ³ , вес. %	Загрузка ОН при полимеризации, мол. %	Содержание ОН в сополимере ¹ , мол. %	M_n^2 , кг/моль	M_w/M_n
хС6	65	-	-	35	1.7
хС6-ОН10	70	10	9	33	1.7
хС6-ОН20	73	20	14	-	-

¹ Оценено по данным ЯМР для поли(перфторэксилэтилметилметакрилата (С6)–винилпivalата (ВП)).

² Определены из молекулярно-массовых распределений, полученных методом ГПХ.

³ Оценены гравиметрически.

Типичные ЯМР-спектры сополимеров приведены на Рис. 23.

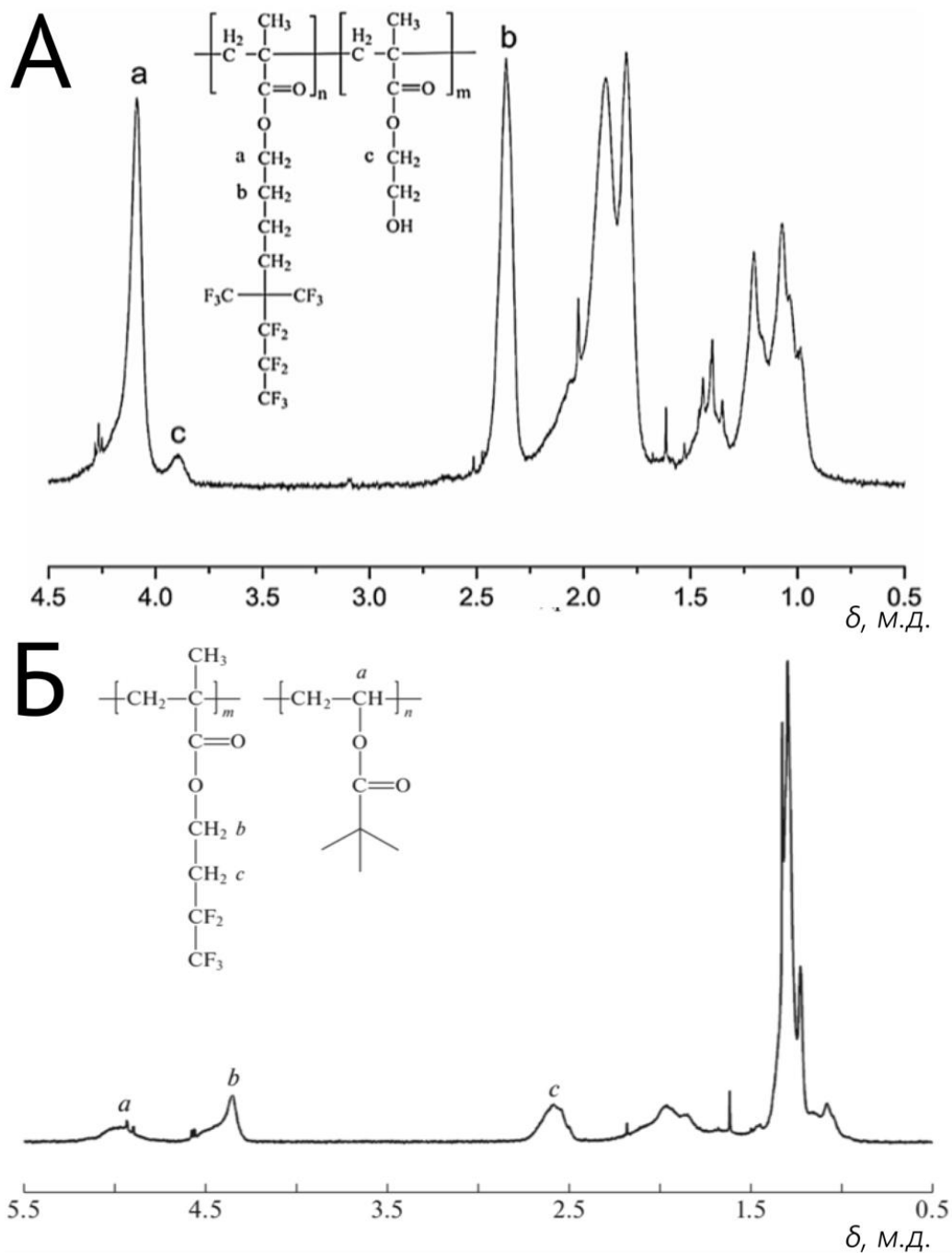


Рисунок 23. Примеры ЯМР-спектров для исследуемых образцов полимеров А) xС6-ОН; Б) С6-ВП. Во вставках изображены химические структуры полимеров.

ЯМР-анализ подтверждает наличие групп винилпивалата в образцах сополимера С6-ВП. При этом содержание звеньев ВП в полученных сополимерах росло пропорционально загрузке мономеров ВП в реактор перед началом полимеризации (смотрите Таблицу 4). Следует отметить, что при этом содержание звеньев ВП в полимере оказывается немного ниже исходной

загрузки соответствующего мономера, что может быть обусловлено разницей в скоростях полимеризации мономеров С6 и ВП.

Наличие мономеров ОН и хС6 в структуре сополимера хС6-ОН также подтверждается данными ЯМР ^1H спектроскопии. Из-за перекрытия пиков в спектрах ЯМР ^1H трудно рассчитать соотношение мономерных звеньев n:m со значительной степенью точности. Тем не менее, поскольку пик обозначенный как «с» на Рис. 23А присутствует только в спектрах сополимера и отсутствует в спектрах гомополимера хС6, синтезированный сополимер действительно содержит гидроксиэтильные группы. Фактическое количество звеньев ОН в сополимере соответствует количеству мономера, загруженного в реактор для хС6-ОН10 (Таблица 5). Однако оно значительно ниже для хС6-ОН20, что может быть связано с неоднородной полимеризацией в случае 20% загрузки ОН.

Молекулярные массы полученных сополимеров выше, чем молекулярная масса гомополимера С6, но ниже молекулярной массы гомополимера ВП, что также может свидетельствовать о разнице в скоростях полимеризации мономеров С6 и ВП.

В процессе исследования образцов методом ГПХ была обнаружена разница в знаках инкремента показателя преломления для чистых полимеров С6 и ВП (положительный для ВП и отрицательный для С6), в связи с чем достоверная интерпретация результатов ГПХ оказывается затруднительной. Наблюдаемое сходство молекулярных масс при варьировании молярных соотношений мономеров и времени полимеризации может указывать на неоднородность состава полученных сополимеров.

Добавление сомономера гидроксиэтилметакрилата приводит к снижению конверсии С6-ВП-ОН (определяли гравиметрически), что может быть обусловлено гетерогенным характером полимеризации. Действительно, введение полярных гидроксильных групп снижает растворимость сополимеров в CO_2 , и они могут выпадать в осадок в процессе полимеризации.

Радикальная полимеризация в СК CO_2 позволила получить полимерные продукты как для гомополимеризации хС6, так и для сополимеризации хС6 с ОН с приемлемыми выходами (Таблица 5). Добавление ОН привело к небольшому увеличению выхода с 65 мас.% для гомополимера хС6 до 70% для хС6-ОН10 и 73% для хС6-ОН20. Молекулярные массы и полидисперсность полученных полимеров типичны для радикальной полимеризации фторированных метакрилатов в СК CO_2 в аналогичных условиях [76]. Молекулярно-массовое распределение для полимера хС6-ОН20 не измеряли с помощью ГПХ, так как этот сополимер оказался нерастворимым в α, α, α -трифтортолуоле, используемом в качестве элюента. Наблюдаемое ухудшение растворимости с увеличением содержания гидроксильных групп в сополимере может быть связано с более сильным взаимодействием между полимерными цепями и увеличением плотности энергии когезии.

Анализ ИК-спектров образцов сополимеров дает следующие результаты (Рис. 24 и Рис. 25).

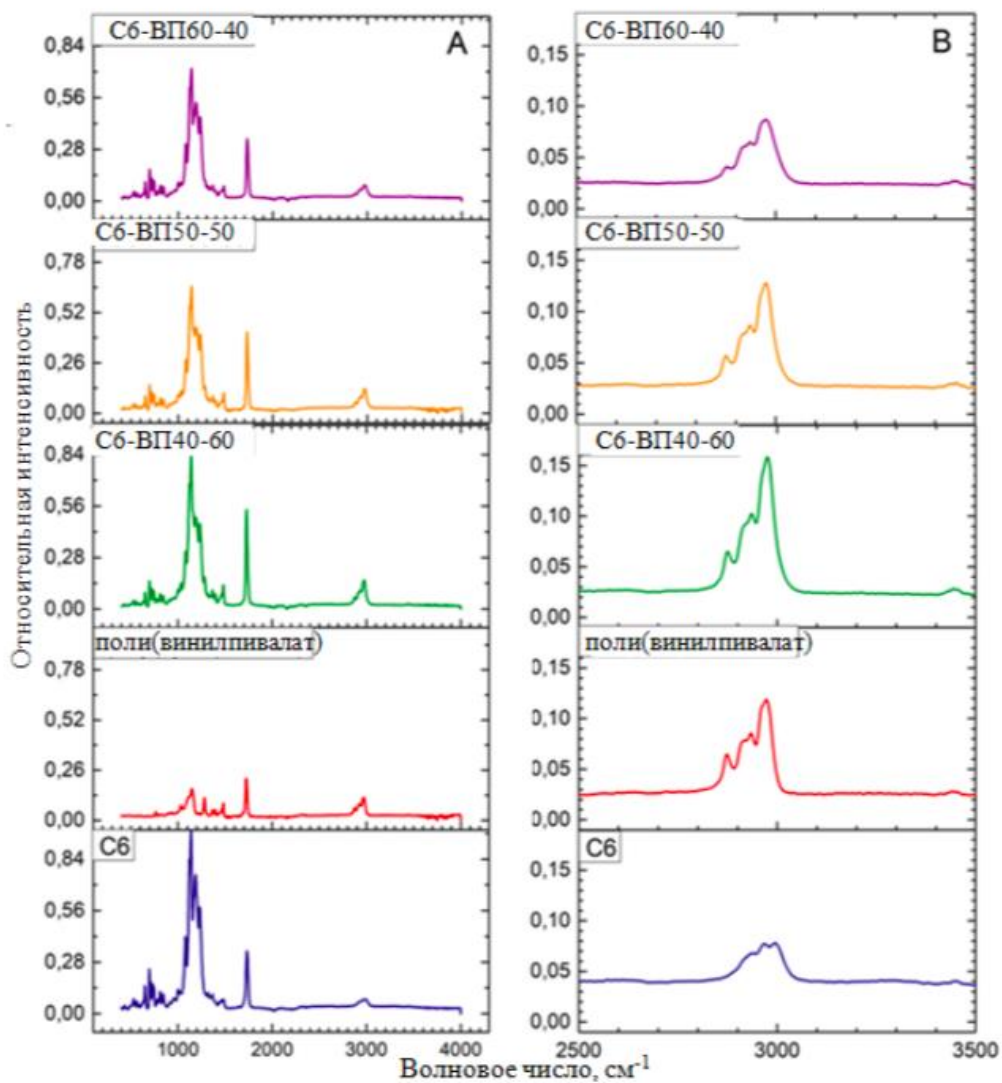


Рисунок 24. А) ИК-спектры полиперфторгексилэтилметакрилата (С6), поливинилпивалата (ВП) и их сополимеров с различным содержанием групп винилпивалата С6-ВП40-60, С6-ВП50-50, С6-ВП60-40. В) Те же ИК- спектры, увеличение в диапазоне частот 2500–3500 см⁻¹.

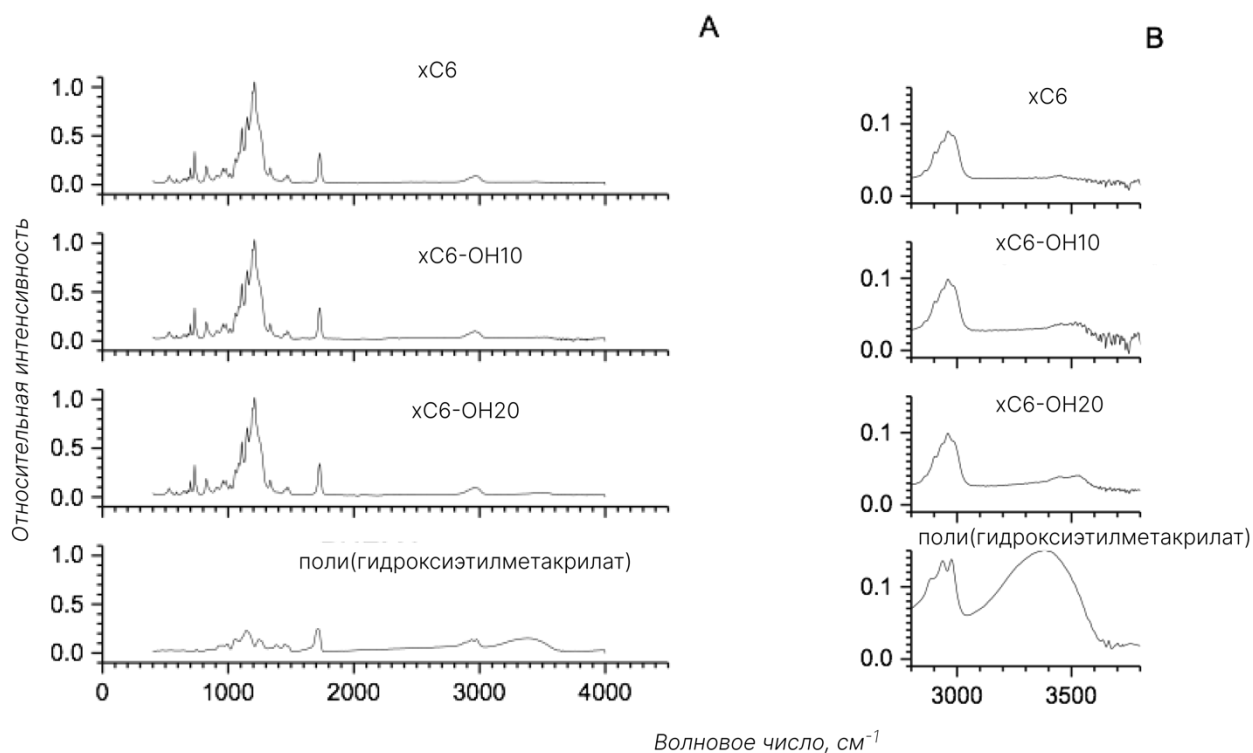


Рисунок 25. А) ИК-спектры сополимеров xC6-OH и гомополимера xC6, В) Те же ИК-спектры, увеличение в диапазоне частот 2800–3800 см⁻¹. Количество OH-групп оценивали по сравнению относительных пиков интенсивностей пика вибраций OH-групп в районе 3000–3700 см⁻¹.

Наличие звеньев винилпивалата в сополимерах может быть идентифицировано по величине относительной интенсивности пиков валентных антисимметричных (2950–2975 см⁻¹) и симметричных (2860–2885 см⁻¹) колебаний СН₃ групп. Эти пики практически отсутствуют в спектре чистого С6, что можно объяснить его химической структурой. Пики валентных колебаний СН₃ групп присутствуют в спектрах каждого сополимера, что указывает на наличие в них групп винилпивалата, причем высота пиков закономерно увеличивается в соответствии с увеличением расчетного содержания винилпивалата (см. Рис. 24В). Наличие фторсодержащих звеньев С6 в сополимерах можно оценить путем сравнения относительной интенсивности пиков колебаний CF₃-CF₂ групп в диапазоне 745–730 см⁻¹, 1325–1365 см⁻¹ (валентные) и пиков полизамещенных валентных колебаний CF групп в диапазоне 1100–1400 см⁻¹ в ИК-спектрах С6, ВП и С6-ВП.

Наличие ОН-групп в структуре сополимера хС6-ОН также подтверждается данными ИК по наличию пиков интенсивностей от колебаний связей ОН-групп в районе 3000–3700 см⁻¹ (Рис. 25). Данный пик отсутствует в спектре гомополимера хС6.

Был проведен сравнительный анализ образцов полученных сополимеров методами ДСК и ТГА (Таблица 6).

Таблица 6. Результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов полученных сополимеров.

Образец	Пик плавления/кристаллизации, °С	Температура разложения, °С
С6-ВП-ОН47-47-5	85	279
	102–115	
С6-ВП-ОН45-45-10	85	287
	105–118	
С6-ВП40-60	85	-
ОН	115	204
хС6	18	-
хС6-ОН10	30	-
	63	
хС6-ОН20	31	-
	68	

Согласно данным ТГА для серии на основе хС6, температура плавления увеличивается при добавлении звеньев с ОН группами в структуру полимера. Кроме того, для сополимеров наблюдается второй пик при более высоких температурах (при 63°С и 68°С для хС6-ОН10 и хС6-ОН20 соответственно). Этот пик отсутствует для гомополимерных образцов и, вероятно, связан с плавлением частично закристаллизованных сополимеров.

На кривых ДСК для тройных сополимеров С6-ВП-ОН наблюдаются две области фазового перехода I рода (плавления/кристаллизации): при 85 °С и

при 100–120 °С. Первый пик при 85 °С соответствует кристаллизации фрагментов перфторгексила в боковых цепях сополимера, аналогичный пик наблюдается и в двойных сополимерах С6-ВП40-60. Пик в области 100–120 °С соответствует кристаллизации, обусловленной взаимодействием гидроксильных групп. Действительно, аналогичный пик наблюдается для гомополимера гидроксиэтилметакрилата (ОН) при 115 °С.

3.2. Исследование фазового поведения смесей полимер/CO₂

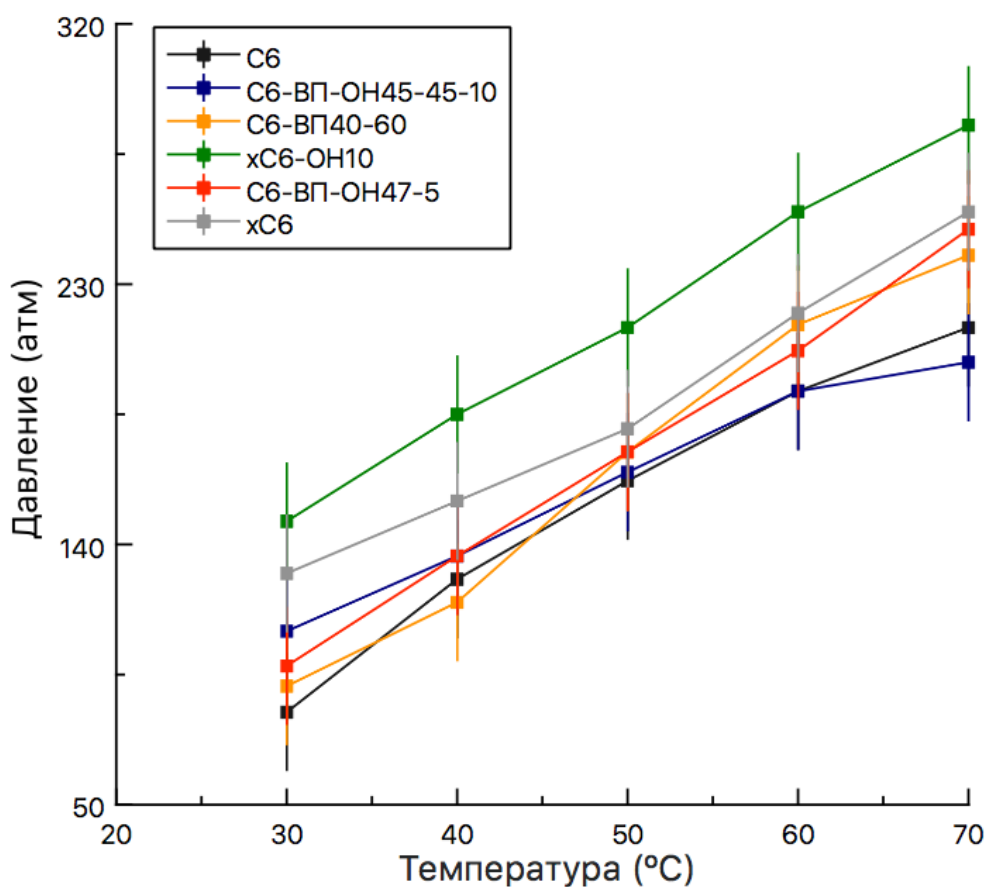


Рисунок 26. Примеры фазовых диаграмм для систем CO₂ и полимеров С6, С6-ВП-ОН45-10, С6-ВП60 и хС6-ОН10. Время полимеризации 72 часа, концентрация полимера 0,5% относительно массы CO₂.

Для всех исследуемых полимеров давление фазового расслоения растет с температурой, $dP/dT > 0$. Такой тип фазового поведения характерен для систем полимер+СК флюид с нижней критической температурой растворения [90–92]. Повышение температуры выше температуры помутнения при заданном давлении или понижение давления ниже давления помутнения при данной

температуре приводит к выделению CO_2 в новую фазу. Однородный раствор сегрегирует на фазу с высоким содержанием полимера и фазу с высоким содержанием CO_2 .

Образцы гомополимера ВП не растворялись в CO_2 во всем диапазоне исследуемых температур и давлений ($30\text{--}70^\circ\text{C}$, <650 атм). При этом сополимеры С6-ВП обладают хорошей растворимостью в CO_2 в исследуемом интервале давлений и температур (в качестве примера на Рис. 26 приведена диаграмма для сополимера С6-ВП40-60). Наклоны графиков для серии сополимеров С6-ВП60-40, С6-ВП50-50 и С6-ВП40-60 были равны соответственно 3,4, 3,2 и 3,7 атм/ $^\circ\text{C}$, и сопоставимы со значениями наклона фазовых диаграмм для гомополимера С6 (3,2 атм/ $^\circ\text{C}$), а также со значениями наклона для сополимеров поли(винилацетата-винилпивалата) (3,5 атм/ $^\circ\text{C}$) [93]. Взаимодействия типа слабое основание Льюиса \leftrightarrow кислота Льюиса между карбонильными группами винилпивалата и атомом углерода в CO_2 , образование кооперативной водородной связи, а также присутствие боковых перфторалкильных цепей в сополимерах в совокупности обеспечивают их наблюдаемую хорошую растворимость в CO_2 [94,95]. Таким образом, несмотря на значительное снижение доли фторированных цепей, сополимер С6-ВП40-60 растворяется в СК CO_2 при сравнительно мягких параметрах давления и температуры. В связи с этим серия С6-ВП40-60 была выбрана для дальнейшего нанесения тонких пленок на волокна текстильного материала из раствора в СК CO_2 .

Гомополимер хС6 также оказался растворим в сверхкритическом CO_2 . При более низкой критической температуре раствора и фиксированном давлении наблюдается разделение фаз: давление точки помутнения увеличивается с температурой (Рис. 26). Наклон кривой точки помутнения 3,2 атм/ $^\circ\text{C}$ наблюдается как для хС6, так и для гомополимера С6 с линейными фторированными цепями. Это значение находится в диапазоне 3,01–3,21 атм/ $^\circ\text{C}$, о котором сообщалось ранее для поли(1,1,2,2-

тетрагидроперфтордецилакрилата) [90]. Значения точек помутнения для гомополимера хС6 примерно на 40 атм выше, чем у гомополимера С6 с близкой молекулярной массой (Рис. 26). Это увеличение требуемого для растворения давления может быть связано с увеличением длины углеводородного спейсера гомополимера хС6 по сравнению с полимером С6, что должно понижать сродство полимерных звеньев к CO_2 .

Добавление полярных гидроксильных групп в структуру полимера закономерно приводит к росту давления фазовой сегрегации. Действительно, кривая давление-температура для хС6-ОН10 лежит примерно на 20 атм выше, чем у чистого полимера хС6. Наклон кривой точки помутнения, в свою очередь, увеличивается с 3,2 атм/°С до 3,6 атм/°С. Дальнейшее увеличение содержания гидроксилсодержащих звеньев резко влияет на растворимость. Образец полимера хС6-ОН20 оставался нерастворенным вплоть до температуры 70°С и давления 680 атм. Вероятно, это связано с увеличением энергии взаимодействия типа полимер-полимер с увеличением содержания полярных групп и хорошо согласуется с наблюдениями ТГА, обсуждавшимися выше. Нерастворимость хС6-ОН20 в СК CO_2 свидетельствует о неоднородной полимеризации последнего, что может быть причиной разницы между содержанием мономера ОН (20 мол. % по отношению к хС6) и фактическим содержанием звеньев ОН в полученном сополимере (14 мол. % по данным ЯМР).

3.3. Морфология полученных покрытий

После нанесения полученных полимеров на ткани из СК растворов морфологию полученных покрытий анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Как можно видеть, покрытия на основе сополимеров С6-ВП40-60 и С6-ВП-ОН являются существенно более однородными и равномерными по сравнению с покрытием на основе гомополимера С6 (Рис. 27). По-видимому, добавление звеньев ВП и

гидроксиэтилметакрилата в композицию позволяет улучшить адгезию сополимера к поверхности ткани.

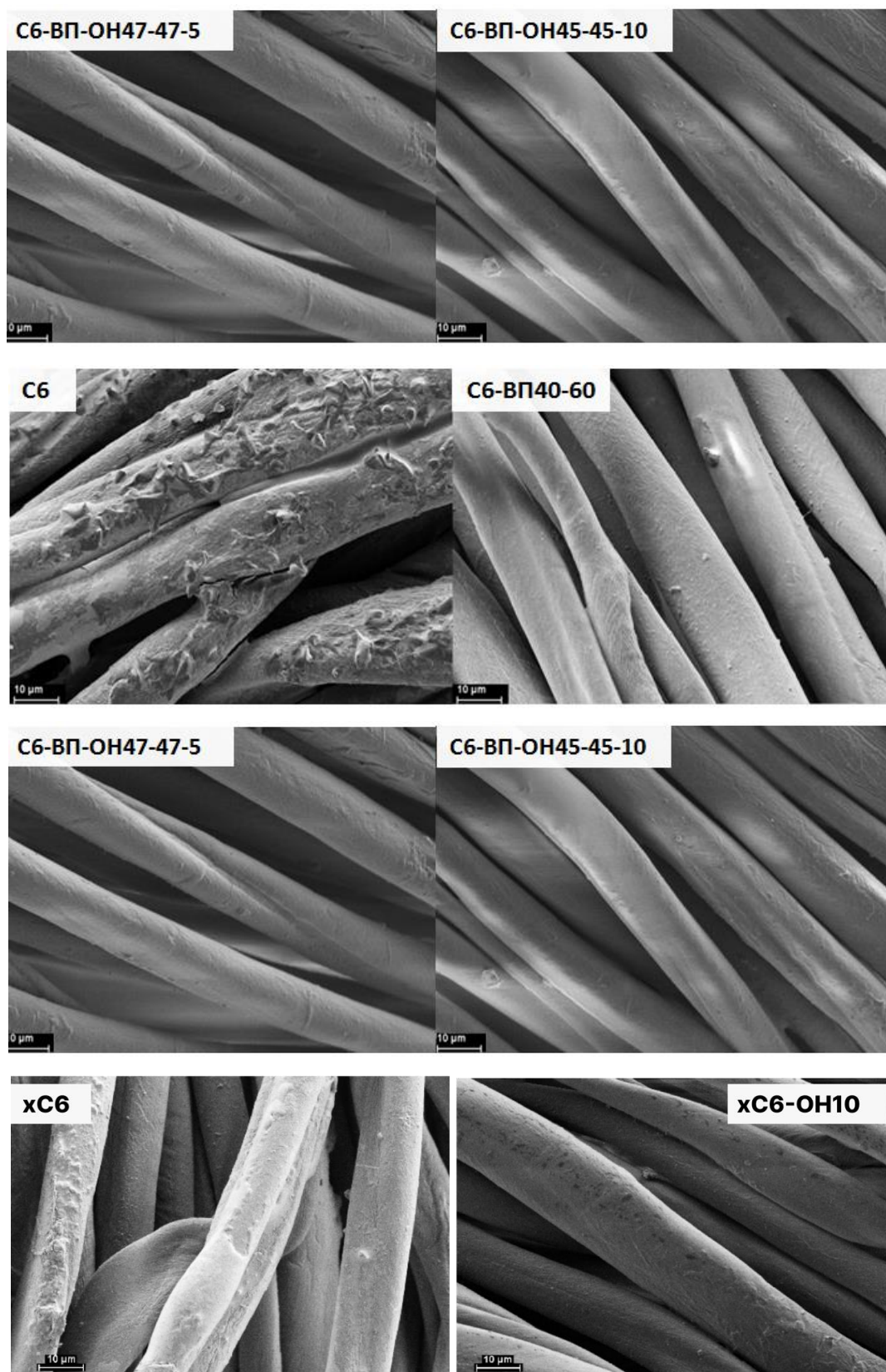


Рисунок 27. Микрофотографии СЭМ полимерных покрытий С6, С6-ВП40-60, С6-ВП-ОН47-47-5, С6-ВП-ОН45-45-10, xС6 и xС6-ОН10 на ткани хлопок-полиэстер.

Отсутствие межфазной границы жидкость/газ/твердое тело и соответствующих капиллярных эффектов в сверхкритическом флюидном растворе полимера, а также высокая диффузионная способность раствора позволяют добиться равномерного распределения полимера по обрабатываемому материалу. Однако гомополимерные покрытия хС6 и С6, нанесенные на ткани смеси хлопка и полиэтилентерефталата, демонстрируют значительное количество дефектов и неравномерностей (Рис. 27). Это связано с низкой плотностью когезионной энергии этих полимеров, что приводит к слабой адгезии полимера к поверхности волокон. С другой стороны, введение звеньев ОН в структуру сополимера хС6-ОН10 с последующей сшивкой с помощью ГМДИ позволяют улучшить адгезию покрытия к поверхности волокна и получить равномерное покрытие отдельных текстильных волокон.

3.4. Омнифобные свойства полученных покрытий

Гидрофобные свойства полимерных покрытий были изучены при исследовании динамики краевых углов смачивания (КУС) в процессе испарения капли воды с поверхности обработанных тканей согласно методике описанной в экспериментальном разделе.

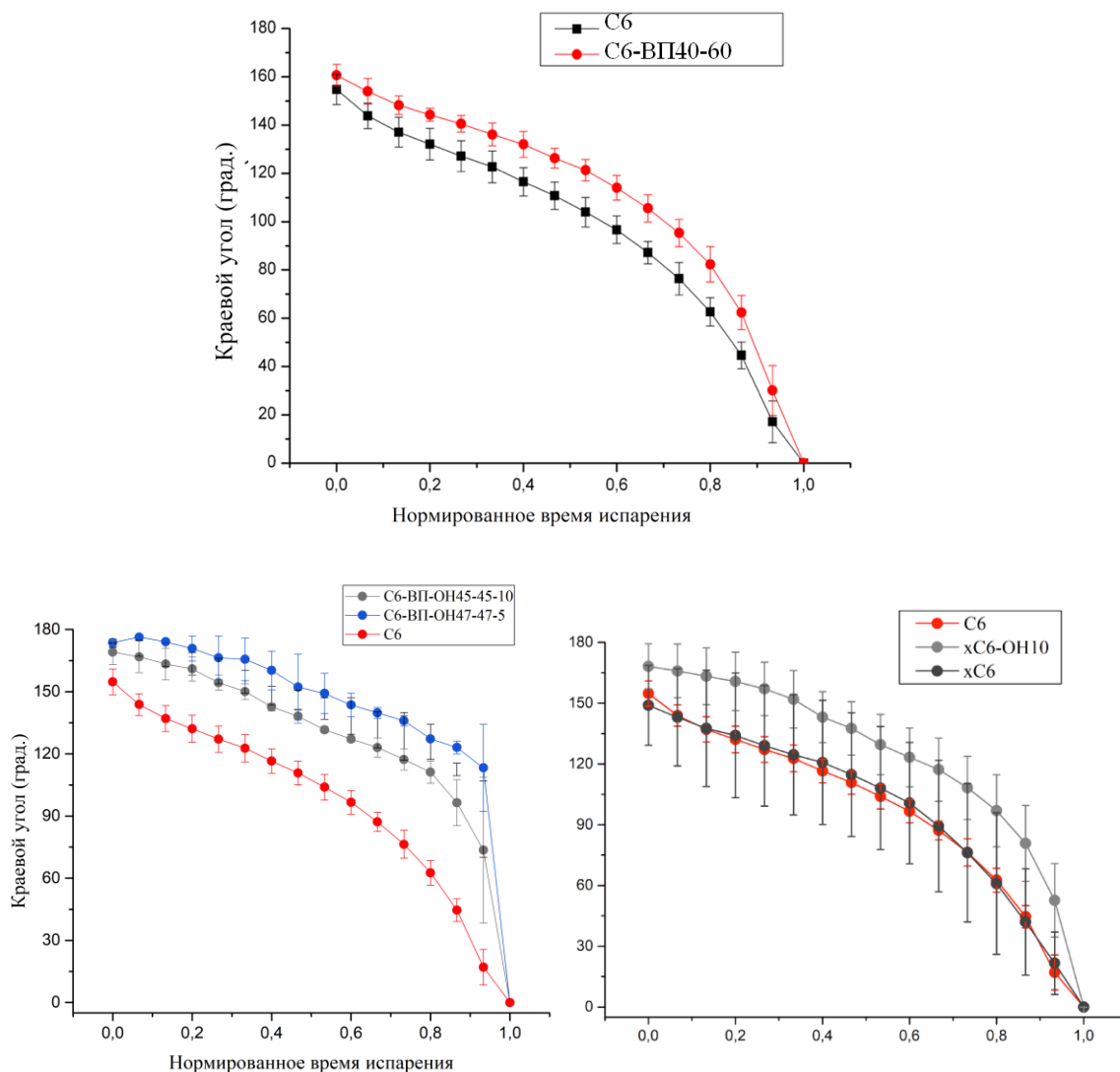


Рисунок 28. Зависимость квазистатически отступающего КУС от времени испарения для капле воды на ткани хлопок–полиэтилентерефталат с покрытиями на основе синтезированных полимеров. Сверху: покрытия на основе сополимеров С6–ВП. Снизу слева: покрытия на основе сополимеров С6–ВП–ОН, снизу справа: на основе xС6 и xС6–ОН10. В качестве референса везде на графиках отмечены результаты для покрытий на основе гомополимера С6.

Наблюдаемое различие в морфологии покрытий согласуется с результатами исследования динамики КУС (Рис. 28). Как гомо-, так и сополимерные покрытия демонстрируют супергидрофобные свойства: начальные КУС оказываются выше 150° , при этом капли легко скатываются с подложки даже при ее незначительном наклоне. Наблюдаемые высокие значения КУС обусловлены реализацией состояния Касси–Бакстера: жидкость не вытесняет воздух из пространства между волокнами, и линия контакта между каплей и подложкой является прерывистой. Затем в процессе испарения капле их

размер уменьшается, что сопровождается переходом в состояние Венцеля, при котором жидкость заполняет пространство между волокнами. Этот переход сопровождается уменьшением КУС воды и переходом к режиму испарения с постоянной площадью контакта капли/подложка. Зависимость характера смачивания от размера капли и связанное с этим переключение с режима Касси-Бакстера на режим Венцеля при испарении капель воды на микроструктурированных супергидрофобных поверхностях хорошо известны [96,97]. Резкий переход с быстрым изменением значений КУС наблюдался для подложек с регулярной структурой.

Для покрытий С6 и С6–ВП40-60 в начальный момент значения КУС составляли $155^\circ \pm 6^\circ$ для С6 и $161^\circ \pm 4^\circ$ для С6–ВП, соответственно. Полученные значения КУС в целом согласуются со значениями для покрытий из поли(перфтороктилэтилметакрилата–гидроксипропилметакрилата) (С8-ОН) из работы [76]. Следует отметить, что ткани с покрытием С6–ВП40-60 и С6-ВП-ОН демонстрируют более высокие значения КУС по сравнению с покрытием С6 на протяжении всего времени испарения капли, что связано с более однородной морфологией покрытий и следовательно, с более низкой удельной свободной поверхностной энергией волокон.

Для покрытий хС6-ОН область перехода между состояниями Касси-Бакстера и Венцеля широкая, а сам переход более плавный из-за случайного расстояния между волокнами в тканях. Для гомополимерного покрытия хС6 переход начинается в течение первых 20 мин после испарения. Переход от сферической формы капли к капле, прилипшей к поверхности, отчетливо виден на Рис. 29 при $t/\tau = 0,33$.

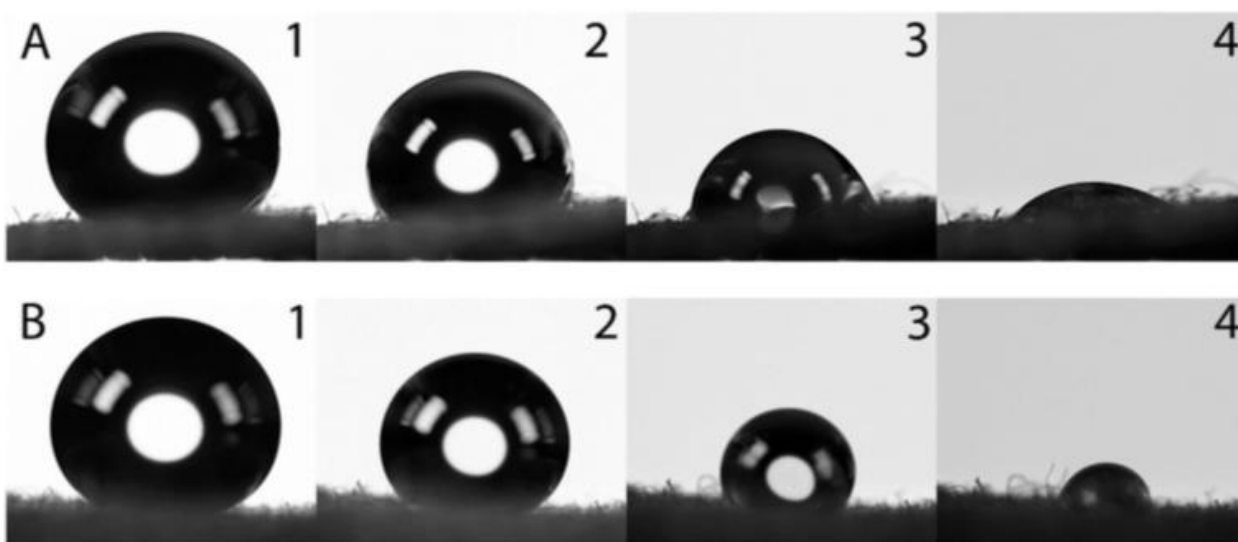


Рисунок 29. Снимки капль воды при испарении на тканях из смеси хлопок+полиэтилентерефталат с покрытием хС6 (А) и хС6-ОН10 (В). Изображения слева направо соответствуют разным моментам времени: 1 – $t/\tau = 0$, 2 – $t/\tau = 0.33$, 3 – $t/\tau = 0.66$, 4 – $t/\tau = 0.9$. Время испарения τ составляло около 100 мин. Начальный объем капли 10 мкл. Размер каждого изображения $3,7 \times 3$ мм.

Для сополимерного покрытия хС6-ОН10 этот переход происходит значительно позже, через 40–50 мин после начала испарения. Действительно, при $t/\tau = 0,33$ (Рис. 29В2) капля все еще находится в состоянии Касси-Бакстера и имеет сферическую форму. Переход к режиму Венцеля становится заметным при $t/\tau = 0,66$ Рис. 29В3.

Такое улучшение стабильности состояния Касси-Бакстера для композитного покрытия хС6-ОН10 объясняется повышенной равномерностью нанесения покрытия по сравнению с рассмотренными выше гомополимерными покрытиями хС6 и С6, что должно приводить к более низкой средней поверхностной свободной энергии тканей с покрытием хС6-ОН10 и, следовательно, улучшенной водоотталкивающей способности.

Качественный тест на смачивание предельными углеводородами, показал, что образцы С6 и С6-ВП, С6-ВП-ОН47-47-5, С6-ВП-ОН45-45-10 смачиваются *n*-октаном (поверхностное натяжение 20.8 мДж/м^2), но не смачиваются *n*-деканом (поверхностное натяжение 22.97 мДж/м^2): капли *n*-декана не растекаются и не впитываются обработанной тканью в течение времени наблюдения (1 мин). Таким образом, введение ВП звеньев в состав полимера

не приводит к снижению олеофобных свойств, несмотря на малое содержание групп CF_3 , что также может быть обусловлено более однородной морфологией покрытий. Покрытия С6-ВП-ОН47-47-5, С6-ВП-ОН45-45-10, С6-ВП40-60 не смачивались 60% водным раствором изопропанола (пов. натяжение 24 мДж/м²) (тест ААТСС 193).

Покрытия хС6-ОН10 оказались неустойчивыми к смачиванию предельными углеводородами. Согласно тесту на устойчивость к смачиванию водно-спиртовыми растворами изопропилового спирта ААТСС 19, покрытия демонстрируют 5,5 баллов, что соответствует не смачиванию 30 об.% водным раствором изопропанола, имеющим поверхностное натяжение 27,5 мДж/м², и смачиванию 50 об.% раствором изопропанола (поверхностное натяжение 24,5 мДж/м²). Стоит отметить, что результаты данного теста оказываются хуже, чем у покрытий на основе сополимеров перфторалкилэтилметакрилата/гидроксиалкилметакрилата с линейными фторированными боковыми цепями, нанесенными из СК CO_2 на нейлоновые волокна вместе с тем же сшивающим агентом ГМДИ, полученными ранее в работе [76]. Последние не смачивались 60 об.% раствором изопропанола (соответствующая оценка 8 по шкале ААТСС 193). Такая разница может быть связана с различием в структуре волокон тканей, а также с упаковкой групп CF_3 на границе раздела твердое тело/воздух. В то время как линейные фторированные боковые цепи способны образовывать домены из плотно упакованных групп CF_3 со свободной поверхностной энергией всего 7 мН/м, такая упаковка недоступна для крестообразных перфтор-трет-гексильных боковых цепей хС6 из-за стерических ограничений.

3.5. Долговечность покрытий

Стабильность покрытий к стиркам изучали согласно процедуре, описанной в главе 2. Для тестов на стабильность сополимер серии С6-ВП40-60 был синтезирован вновь со сниженным до 48 часов временем полимеризации (вместо 72 ч). По данным ГПХ это не привело к снижению молекулярных

масс, что свидетельствует о том, что все времена полимеризации: и 48, и 72 часа, были взяты с избытком.

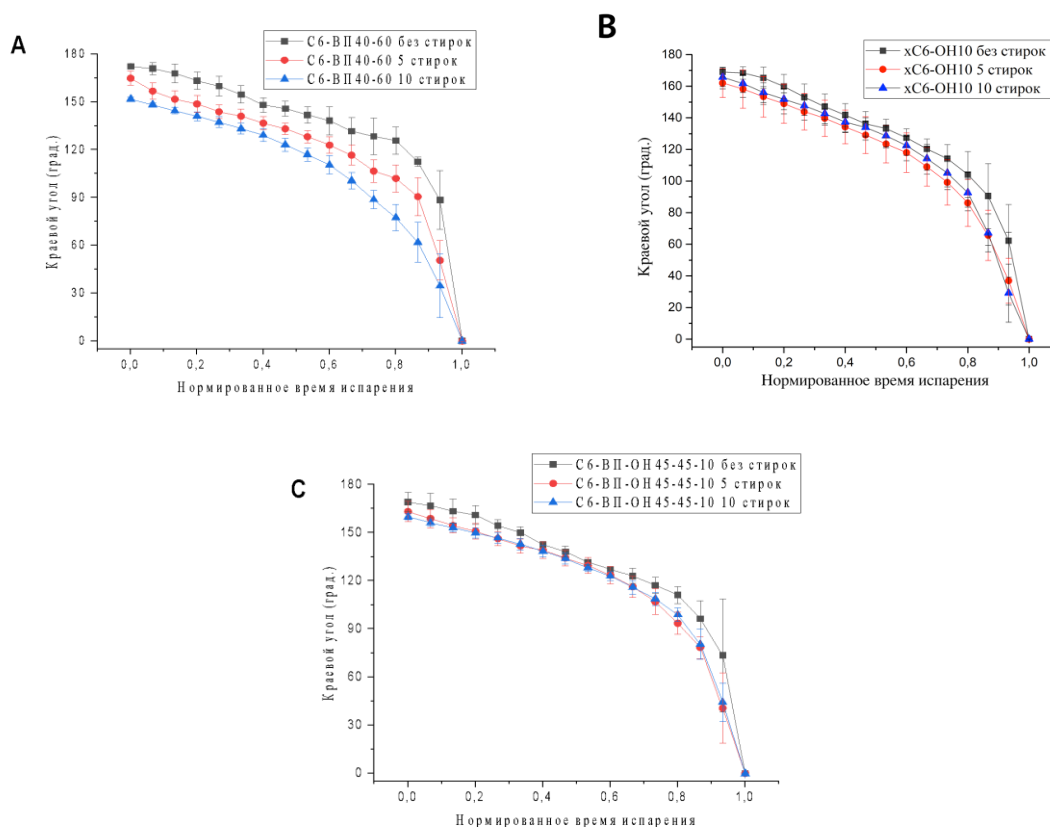


Рисунок 30. Результаты устойчивости покрытий на основе сополимеров С6-ВП (А), xС6-ОН10 (В) и С6-ВП-ОН (С) к циклам ресурсных испытаний стирками. Шкала времени нормирована на время испарения τ , которое составляло около 100 мин для исходных капель объемом 10 мкл.

Разница между гидрофобными свойствами сополимерных покрытий С6-ВП и С6-ВП-ОН становится заметной после проведения ресурсных испытаний (Рис. 30А,С). Наилучшую устойчивость в ходе ресурсных испытаний демонстрирует покрытие С6-ВП-ОН45-45-10, начальный КУС для которого даже спустя 10 стирок составляет около 160° , что является очень хорошим показателем. В целом, после 5 и 10 стирок все покрытия сохраняют свои гидрофобные свойства. Значения КУС для С6-ВП и С6-ВП-ОН47-47-5 снижаются сильнее чем для С6-ВП-ОН45-45-10 примерно на 20° .

Полученные покрытия xС6-ОН10 со сшивающим агентом ГМДИ демонстрируют хорошую устойчивость к стирке. Исходные значения КУС остаются высокими (более 150°) даже после 10 циклов стирки (Рис. 30В).

Следует отметить, что средний КУС водой при испарении капель на покрытии хС6-ОН10 даже после 10 циклов оказывается выше, чем у свежесаженных гомополимерных покрытий С6 и хС6 (Рис. 30). Этот результат можно объяснить образованием ковалентно-сшитого покрытия в присутствии сшивающего агента ГМДИ, который реагирует с гидроксильными группами в структуре звеньев ОН сополимера и в волокнах ткани.

Краткие выводы к главе 3

- 1) Введение ВП групп в состав полимеров на основе перфторалкилметакрилатов позволяет уменьшить удельное содержание фтора в полимере при сохранении высокой растворимости в сверхкритическом CO_2 . Покрытия на основе полученных сополимеров, нанесенные из растворов в сверхкритическом CO_2 на текстильные материалы, демонстрируют улучшенные гидрофобные свойства при сохранении олеофобных свойств на уровне покрытий на основе гомополимеров перфторалкилметакрилата. Это может быть связано с улучшенной адгезией к волокнам и более однородной морфологией получаемых сополимерных покрытий.
- 2) Из доступного и недорогого перфтор-2-метил-2-пентена был синтезирован новый мономер 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)октилметакрилат, содержащий перфтор-трет-гексильную группу, методом радикальной полимеризации в среде СК CO_2 удалось получить полимеры на его основе (хС6 и хС6-ОН) с выходом более 65 мас.%. Осаждение полученных полимеров из СК растворов позволяет придавать текстильным материалам супергидрофобные свойства. Введение звеньев гидроксиэтилметакрилата в структуру полимера и использование диизоцианатного сшивающего агента в процессе осаждения приводит к улучшению адгезии и морфологии, а также обеспечивает достаточную устойчивость покрытий на текстильных волокнах. Это приводит к

выраженному увеличению КУС воды и более позднему переходу из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля при испарении капель по сравнению с гомополимерными хС6 или С6 покрытиями.

Глава 4. Синтез тонких фторметакрилатных пленок, импрегнированных жидкостью с низким натяжением, в среде СК CO₂

Следующим этапом исследований, после получения тонких фторированных пленок метакрилатов в среде СК CO₂, стала реализация одностадийного синтеза тонких пленок гелевых покрытий на их основе.

В качестве матрицы для синтеза таких покрытий нами был выбран сополимер перфторгексилэтилметакрилата-гидроксипропилметакрилата (С6-ОН), хорошо изученный нашей научной группой ранее [76]. В качестве лубриканта использовали полиоксаперфторбутилбромид (ПОПФББ) с формулой: (BrCF₂CF₂O (CF(CF₃)CF₂O)₄C₂F₅).

Согласно методике одноэтапного синтеза, подробно изложенной в Главе 2, на гладких стеклянных подложках было приготовлено два типа покрытий:

- 1) полимерные пленки, пропитанные разным содержанием лубриканта (образцы «SLIPSy» где параметр «у» соответствовал загрузке лубриканта в реакторе при синтезе, мкл)
- 2) пленки С6-ОН без лубриканта ПОПФББ (образцы «полимерная пленка»).

Поскольку сополимер С6-ОН оказался растворимым в ПОПФББ, добавление сшивающего агента ГМДИ при синтезе пленок было необходимо для получения стабильной сшитой полимерной матрицы. Изоцианатные группы ГМДИ реагируют с гидроксильными группами сополимера С6-ОН и гидрофилизированной поверхности стекла, образуя ковалентные связи между полимерными цепями и связывая полимерные пленки с подложкой.

4.1. Исследование фазового поведения смесей полимер/CO₂ и лубрикант/CO₂

Растворимость сополимера С6-ОН в CO₂ была изучена ранее в работе [76]; было обнаружено, что С6-ОН хорошо растворим в СК CO₂ при выбранных для

синтеза покрытий температуре и давлении. Фазовая диаграмма системы ПОПФББ/CO₂ представлена на Рис. 31.

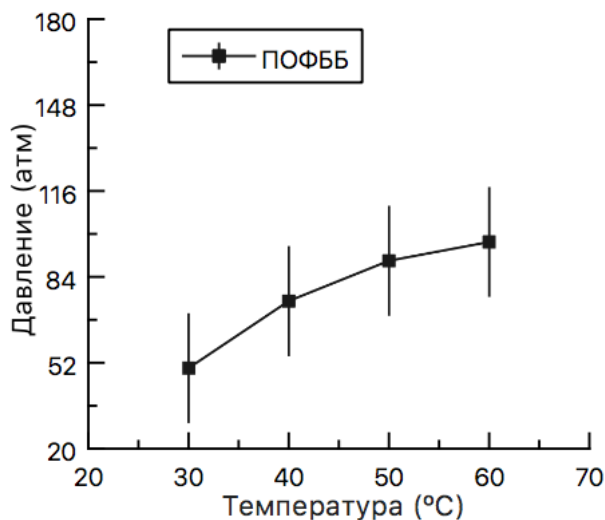


Рисунок 31. Фазовая диаграмма ПОПФББ (3 масс. %) в CO₂, полученная методикой визуального определения точек помутнения смеси (см. раздел 3.2.).

Установлено, что ПОПФББ хорошо растворяется в CO₂, гомогенная смесь наблюдается при относительно низких плотностях CO₂. При температуре 30 °C (чуть ниже критической температуры CO₂) фазовое разделение смеси наблюдается при давлении чуть ниже 50 атм, что, скорее всего, соответствует кипению жидкого CO₂. При более высоких температурах снижение давления приводит к образованию капель жидкой фазы, богатой лубрикантом. Разделение фаз наблюдается при относительно низких давлениях, соответствующих плотности CO₂ около 0,3 г/мл.

Тот факт, что выбранное масло хорошо смешивается с CO₂ даже при низких значениях температуры и давления (низкой плотности флюида), а также химическая афинность ПОПФББ к фторированному сополимеру С6-ОН, позволили использовать данную жидкость в качестве лубриканта для синтеза гелевых покрытий в среде СК CO₂.

4.2. Морфология полученных гелевых покрытий

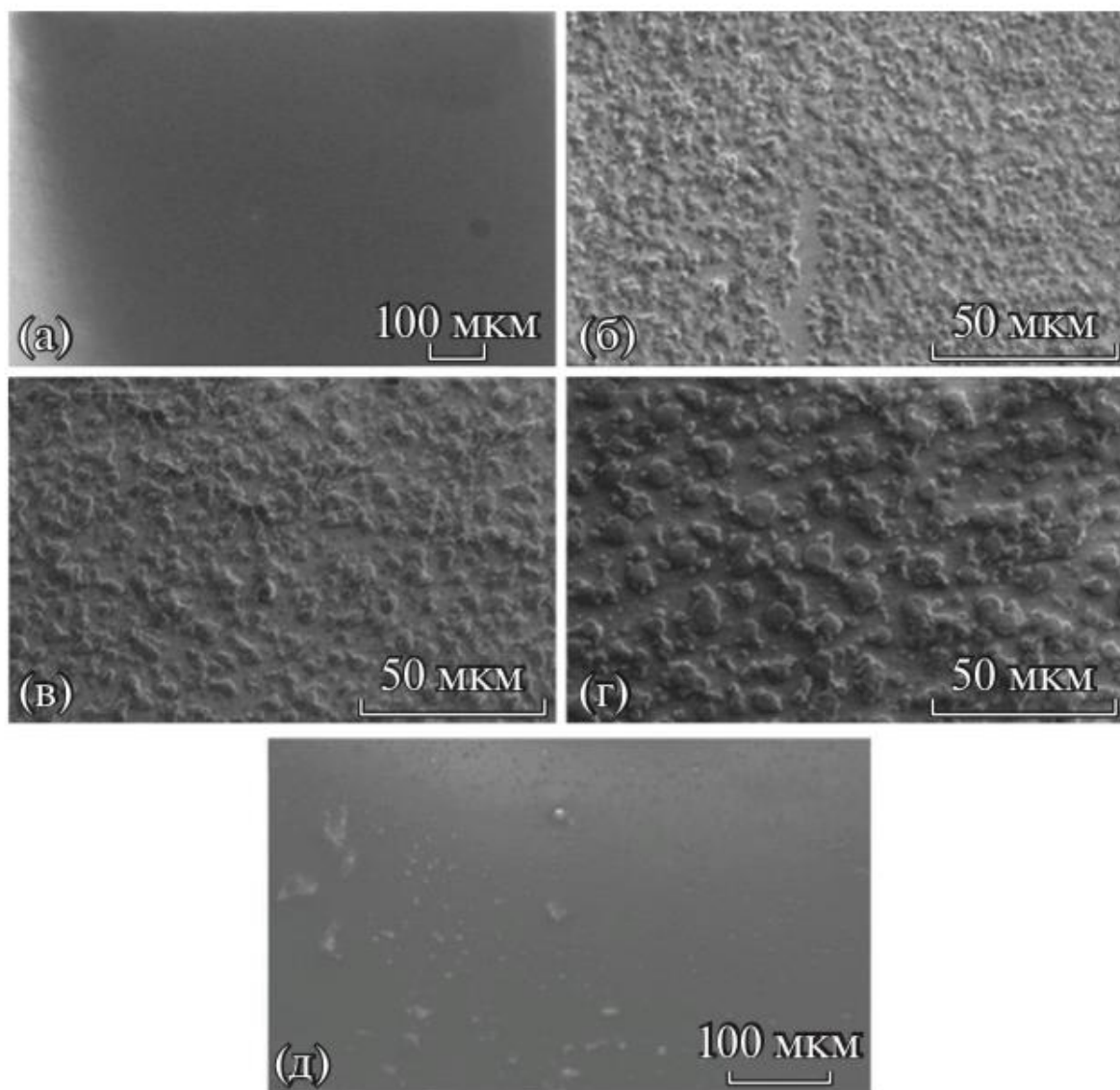


Рисунок 32. СЭМ микрофотографии: (а) общий, характерный для всех SLIPS-образцов, вид пленки; поверхность высушенных образцов гелей (б) SLIPS10, (в) SLIPS30, (г) SLIPS100 при большем масштабе; (д) полимерная матрица без лубриканта.

В результате были получены тонкие, равномерно распределенные по подложке полимерные пленки (Рис. 32). На поверхности всех образцов полимерных пленок наблюдаются равномерно распределенные, вытянутые неоднородности размером порядка нескольких микрон.

Появление этих дефектов можно связать со способом нанесения покрытия. В процессе синтеза концентрация растворенного полимера невысокая, и в объеме реактора происходит лишь частичное сшивание отдельных полимерных цепей, не приводящее к образованию осадка. При декомпрессии

растворимость полимера постепенно снижается, и основная масса полимера осаждается на подложку и стенки по всему объему реактора. Снижение растворимости ведет к фазовой сегрегации, и в объеме реактора появляется фаза, обогащенная исследуемым полимером. Капли этой фазы высаживаются на поверхности подложки, формируя неоднородности на поверхности покрытия. Добавление лубриканта привело к более равномерному распределению неоднородностей на поверхности (см. Рис. 32А,Д), уменьшило размер дефектов. Это может быть связано с тем, что масло ПОПФББ имеет химическое сродство к матрице С6-ОН и действует как пластификатор: полимерные цепи в микрокаплях богатой полимером фазы сохраняют подвижность при более низких давлениях CO_2 , что приводит к релаксации микрокапель после их осаждения на поверхность стекла. При этом форма неоднородностей зависела от содержания лубриканта (Рис. 32Б,В,Г).

4.3. Анализ степени набухания полученных покрытий методами ТГА и эллипсометрии. Сопоставление с теорией Флори-Ренера

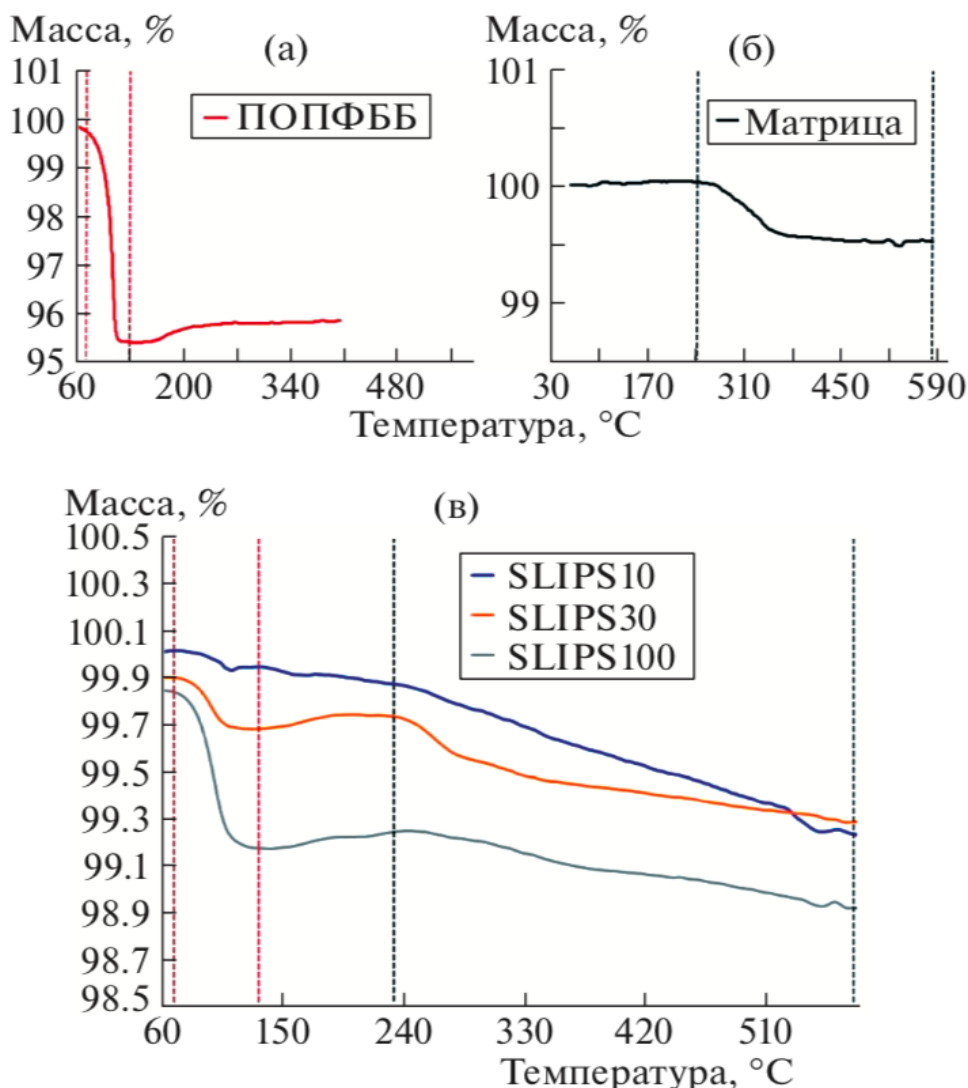


Рисунок 33. Термограммы образцов на стекле: (а) слоя масла ПОПФББ; (б) полимерной пленки, нанесенной из раствора СК СО₂; (в) гелей, нанесенных из растворов СК СО₂ с варьированной загрузкой ПОПФББ (10, 30 и 100 мкл) в реактор.

Степень набухания гелевого покрытия оценивали по результатам ТГА как

$$\alpha_{\text{ТГА}} = \frac{V_p + V_l}{V_p},$$

где V_p – объем полимерной матрицы, V_l – объем лубриканта,

принимая плотность сшитой полимерной пленки за 1.2 г см^{-3} (плотность ПММА пленки с аналогичной степенью сшитости [98]) и плотность ПОПФББ за 1.8 г см^{-3} (патент RU2497801C1). Ковалентное сшивание полимерных цепей друг с другом и с гидрофилизированной поверхностью стекла при добавлении ГМДИ происходит за счет наличия гидроксильных звеньев в структуре

полимера. В такой сшитой тонкой пленке относительным изменением латеральных размеров геля можно пренебречь и считать, что набухание происходит только в направлении, перпендикулярном поверхности стекла, и степень набухания может быть записана, как $\alpha = \frac{h}{h_0}$ (h_0 – толщина полимерной пленки без лубриканта). Для оценки h_0 лубрикант удаляли из полимерных матриц путем выдерживания образцов в вакуумной камере в течение 24 часов при давлении 10^{-4} Па. Зависимость толщины получаемого гелевого покрытия и степени набухания $\alpha_{\text{эллипс.}} = \frac{h}{h_0}$ от загрузки масла ПОПФББ при одноэтапном синтезе SLIPS-покрытий на стекле контролировали с помощью метода спектроскопической эллипсометрии.

Образцы полимерной матрицы без лубриканта и пленки масла ПОПФББ, нанесенной дозатором на стекло, были подготовлены для соотнесения областей потери массы с фазой геля методом ТГА (Рис. 33А,Б).

На термограммах гелевых покрытий на стекле можно выделить две области потери массы (Рис. 33В). Область потери массы в диапазоне от 70 до 129 °С соответствует ПОПФББ, а область в диапазоне от 238 до 590 °С – полимерной матрице (Таблица 7).

Таблица 7. Результаты термогравиметрического анализа для образцов пленки ПОПФББ, полимерной матрицы и образцов гелей на поверхности стекла.

Образец	Содержание ПОПФББ в геле, мкл/см ²	Потери массы ¹ , %	Потери массы ² , %
ПОПФББ	-	4.5	-
Матрица	0	-	0.5
SLIPS10	0.02	0.07	0.64
SLIPS30	0.06	0.22	0.44
SLIPS100	0.17	0.66	0.34

1 – потери массы в диапазоне от 70 до 129 °С.

2 – потери массы в диапазоне от 238 до 590 °С.

Для образцов SLIPS10, SLIPS30 и SLIPS100 масса полимерной матрицы составила $0.5 \pm 0.1\%$ от массы всего образца на стеклянной подложке. Это свидетельствует о воспроизводимости содержания полимера в геле независимо от загрузки ПОПФББ. В то же время при увеличении загрузки масла в реакторе наблюдается характерный рост содержания лубриканта в полученном покрытии.

Значения коэффициента набухания гелей, полученные на основании данных эллипсометрии и термогравиметрии, коррелируют друг с другом (Таблица 8).

Таблица 8. Сопоставление значений степени набухания полученных покрытий, определенные по результатам термогравиметрического и эллипсометрического анализа при одноэтапном синтезе покрытий в СК CO₂.

Образец	Степень набухания, $\alpha_{TGA} = \frac{V}{V_0}$	Степень набухания, $\alpha_{\text{эллипс.}} = \frac{h}{h_0}$	Толщина геля ³ , нм
Матрица	-	-	180
SLIPS10	1.07	1.04	187
SLIPS30	1.33	1.22	220
SLIPS100	2.3	2.5	451

3 – по результатам эллипсометрии

Степень равновесного набухания покрытия $\alpha_{\text{равн.}}$ в хорошем растворителе можно оценить из теории Флори-Ренера [99]. Изменение свободной энергии геля ΔF при импрегнации лубриканта можно записать как:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{mix}} + \Delta F_{\text{el}},$$

$$\Delta F_{\text{mix}} = N_l kT (\ln \ln (1 - \varphi) + \chi \varphi)$$

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{kT\nu}{2} (\alpha^2 - \ln \alpha - 1),$$

где N_l – число молекул лубриканта, k – постоянная Больцмана, φ – объемная доля полимера в геле, χ – параметр взаимодействия растворитель-полимер Флори и ν – фиксированное число сшивок в полимерной сетке. Минимизируя ΔF и учитывая линейность набухания (для пленки ковалентно пришитой к стеклянной подложке), Тоомеу и др. получили зависимость степени

набухания α от длины субцепей между сшивками N_c в случае хорошего растворителя:

$$\alpha_{\text{равн.}} \approx (\varphi_0 N_c)^{\frac{1}{3}}$$

(φ_0 – объемная доля сшитой полимерной матрицы в начальном состоянии, N_c – число сегментов между сшивками в матрице) [97].

Предполагая для сильно сшитой полимерной матрицы С6-ОН $\varphi_0 \approx 1$ и рассчитывая N_c с учетом 14% молярного содержания сшивок (соответствует количеству гидроксильных звеньев в полимере), $\alpha_{\text{равн.}} \approx 1.9$.

При загрузке 10 и 30 мкл ПОПФББ в реактор количества лубриканта в матрице оказывается недостаточно, чтобы достигнуть равновесного набухания. В случае образца SLIPS100 завышенное значение α может свидетельствовать об избытке лубриканта: гель достиг равновесного состояния, при этом избыток ПОПФББ будет образовывать тонкий слой на поверхности геля. В этом случае толщину слоя ПОПФББ на геле можно оценить как $h_{\text{ПОПФББ}} = h_{\text{SLIPS100}} - \alpha_{\text{равн.}} h_0 \approx 110 \text{ нм}$.

4.4. Омнифобные свойства полученных покрытий

Результаты исследования омнифобных свойств одноэтапно полученных покрытий SLIPS100 и полимерной матрицы С6-ОН приведены в Таблице 9, а также на Рис. 34.

Таблица 9. Качественные результаты устойчивости к смачиванию образцов SLIPS100 и матрицы С6-ОН на стеклянных подложках. «✓» соответствует выполнению 2 условий: 1) нерастекание капли тестовой жидкости и формирование конечного значения КУС тройной линией, 2) сохранение стабильности омнифобного покрытия.

Тестовая жидкость	SLIPS100	Матрица
Вода	✓	✓ Тестовые капли не скатываются при любом наклоне покрытия.
Гексадекан	✓	✓
Тетрадекан	✓	✓
Додекан	✓	✓
Декан	✓	✓
Октан	× Лубрикант вытесняется тестовой каплей в стационарном случае, но капля скатывается с изначально наклоненной поверхности.	✓

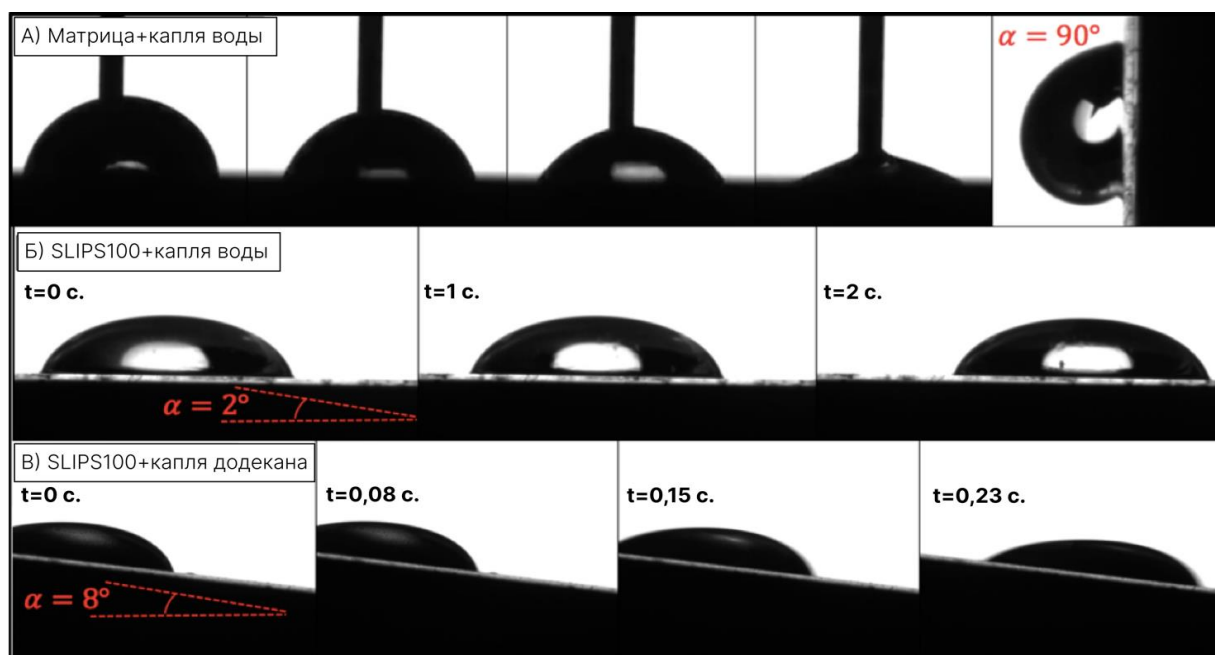


Рисунок 34. Верхний ряд (А): измерение квазистатического гистерезиса КУС при надувании и сдувании капли объемом 10 ± 4 мкл; капля воды не скатывается с полимерного покрытия С6-ОН даже при наклоне $\alpha = 90^\circ$ (угол скольжения не может быть

определен). Средний ряд (Б): капля воды объемом 10 мкл скатывается при небольшом наклоне SLIPS покрытия. Нижний ряд (В): скатывание капли додекана объемом 10 мкл со SLIPS покрытия при наклоне в 8° . При достижении достаточного наклона подложки гониометра капля начинает быстро соскальзывать с покрытия.

Образцы SLIPS100 и матрицы без лубриканта демонстрируют устойчивость к смачиванию широким набором тестовых жидкостей (Таблица 9). В случае октана, капля локально вытесняет лубрикант ПОПФББ из полимерной матрицы, но скользит по изначально наклоненному гелевому покрытию. Этот результат может быть объяснен тем, что в случае скользящей капли появляются гидродинамические силы, которые стабилизируют слой ПОПФББ и препятствуют его вытеснению каплей. При этом минимизируется влияние на адгезию капли зацеплений тройной линии за дефекты поверхности, а толщина слоя лубриканта под каплей может определяться законом Ландау-Левича-Дерягина (см. раздел Скольжение тестовой капли по слою жидкости) [39].

Омнифобные свойства покрытий изучали путем измерения углов скольжения и динамического гистерезиса КУС как разности между отступающим и наступающим кажущимися краевыми углами смачивания θ_{app} . Как обсуждалось выше в литературном обзоре, определение КУС в области контакта капля/лубрикант $\theta_{drop/oil}$ осложняется наличием смачивающего гребня (т.н. «wetting ridge») вокруг капли (см. раздел Скольжение тестовой капли по слою жидкости и Рис. 5Б3).

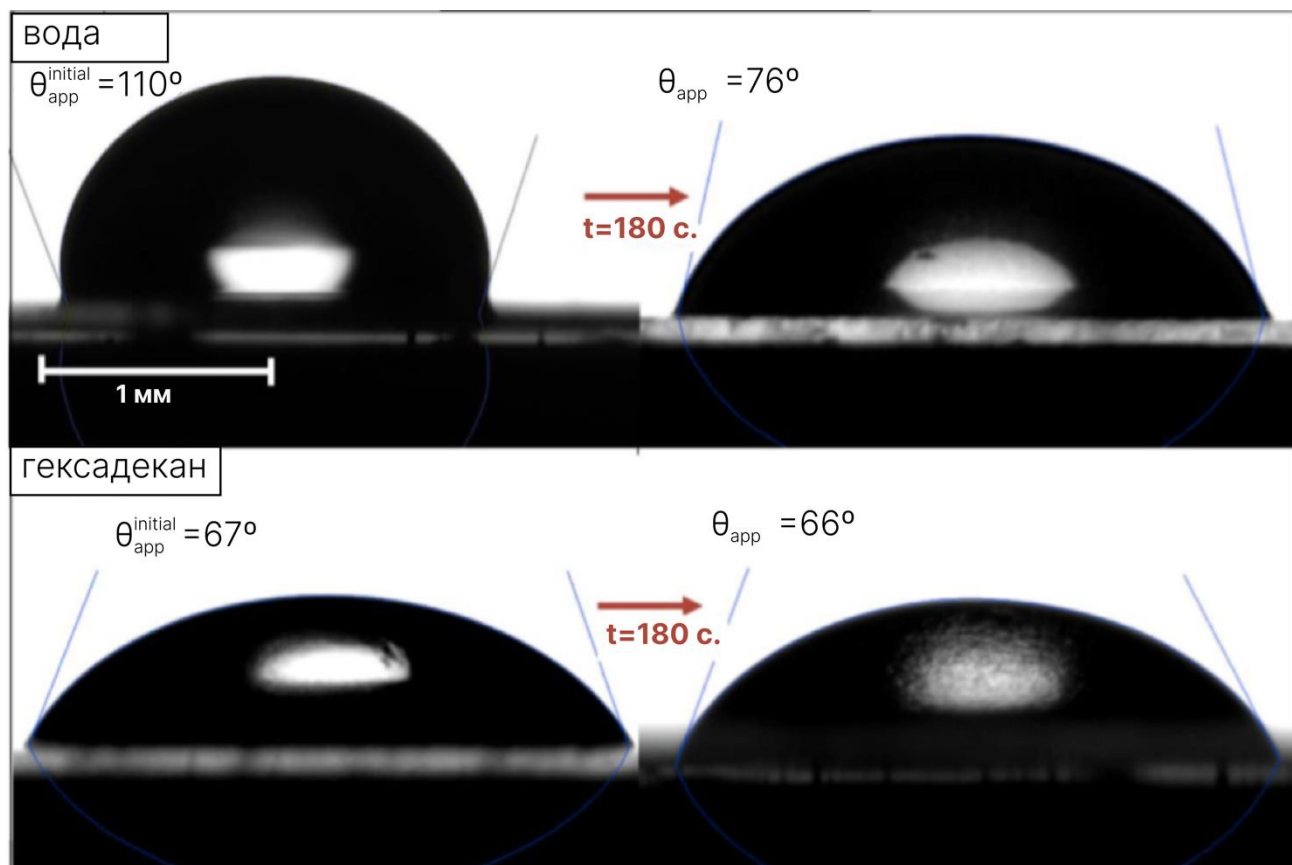


Рисунок 35. Снимки каплей воды и гексадекана объемом 10 мкл на покрытии SLIPS100. Синяя линия соответствует аппроксимации формы каплей уравнением Лапласа-Юнга.

Наличие смачивающего гребня вокруг капли визуально наблюдается в случае только что помещенной на поверхность капли воды (Рис. 35). Когда капля воды только помещается на поверхность покрытия SLIPS100, смачивающий гребень довольно явно выражен, а начальное значение $\theta_{app}^{initial}$ кажется относительно высоким (около 110°). Однако, если оставить каплю на поверхности геля, форма капли отрелаксирует и придет в стационарное состояние примерно через 3 мин. При этом наблюдается значительное снижение кажущегося КУС (до 76°), что может быть связано с образованием покрывающего слоя лубриканта на поверхности капли (т.н. wrapping layer, наблюдается в виде масляных разводов на поверхности капли) и снижением давления смачивающего гребня в области тройной линии капли [60]. После достижения стационарного режима смачивающий гребень становится менее выраженным и практически не виден на снимках. Когда капля помещается на поверхность SLIPS и сразу же приводится в движение, перераспределение

ПОПФББ по поверхности капли происходит значительно быстрее, примерно в течение минуты. Более быстрое распределение может быть связано с тем, что в реальности капля не скользит, а как бы перекачивается по поверхности SLIPS-покрытия, увлекая за собой лубрикант [39]. Наблюдаемый эффект изменения формы капли, возможно, также может быть связан с возмущением, создаваемым далекодействующими силами и дестабилизирующими пленку ПОПФББ на поверхности геля [100]. Наблюдаемые кажущиеся КУС менее 90° свидетельствуют о реализации так называемого «режима разрыва тонкой пленки» («thin film rupture regime»): статическая капля воды будет постепенно вытеснять слой ПОПФББ и смачивать полимерную матрицу, при этом время возникновения разрыва в пленке лубриканта будет определяться его вязкостью, межфазным натяжением на границе вода-лубрикант и начальной толщиной слоя лубриканта. Этот эффект может налагать временные ограничения на устойчивость получаемых покрытий SLIPS к смачиванию статическими каплями воды. Стоит отметить, что для приведенной в движение капли воды в исходном и стационарном состояниях угол скольжения одинаков и равен $\alpha = 3 \pm 1^\circ$. Капли предельных углеводородов сразу же приобретают устойчивую форму при попадании на поверхность SLIPS, никаких изменений формы не наблюдается, и кажущееся значение КУС не изменяется (к примеру, для гексадекана наблюдается устойчивое значение около 66° , Рис. 35). Для определения динамического гистерезиса КУС капли выдерживали на поверхности в течение 3 мин перед началом измерений до перераспределения лубриканта и достижения установившихся значений КУС, θ_{app} . В процессе движения капля после перераспределения лубриканта форма смачивающего гребня становилась практически неразличимой (см. Рис. 35), что позволяло по форме капли определить θ_{app} . Так как кажущиеся КУС, определяемые контуром капли, могут сильно отличаться от истинных КУС на границе лубрикант-капля θ_{ld} , результаты измерения углов скольжения являются более однозначными для характеристики скользких свойств покрытия. Однако, как

будет показано ниже (Рис. 37), проверка соотношения Фурмиджа показала, что кажущиеся КУС могут быть использованы для достоверной оценки скользких свойств гелевых SLIPS покрытий.

Результаты количественного исследования омнифобных свойств покрытий представлены на Рис. 36. Были исследованы углы скольжения, гистерезис КУС в зависимости от поверхностного натяжения.

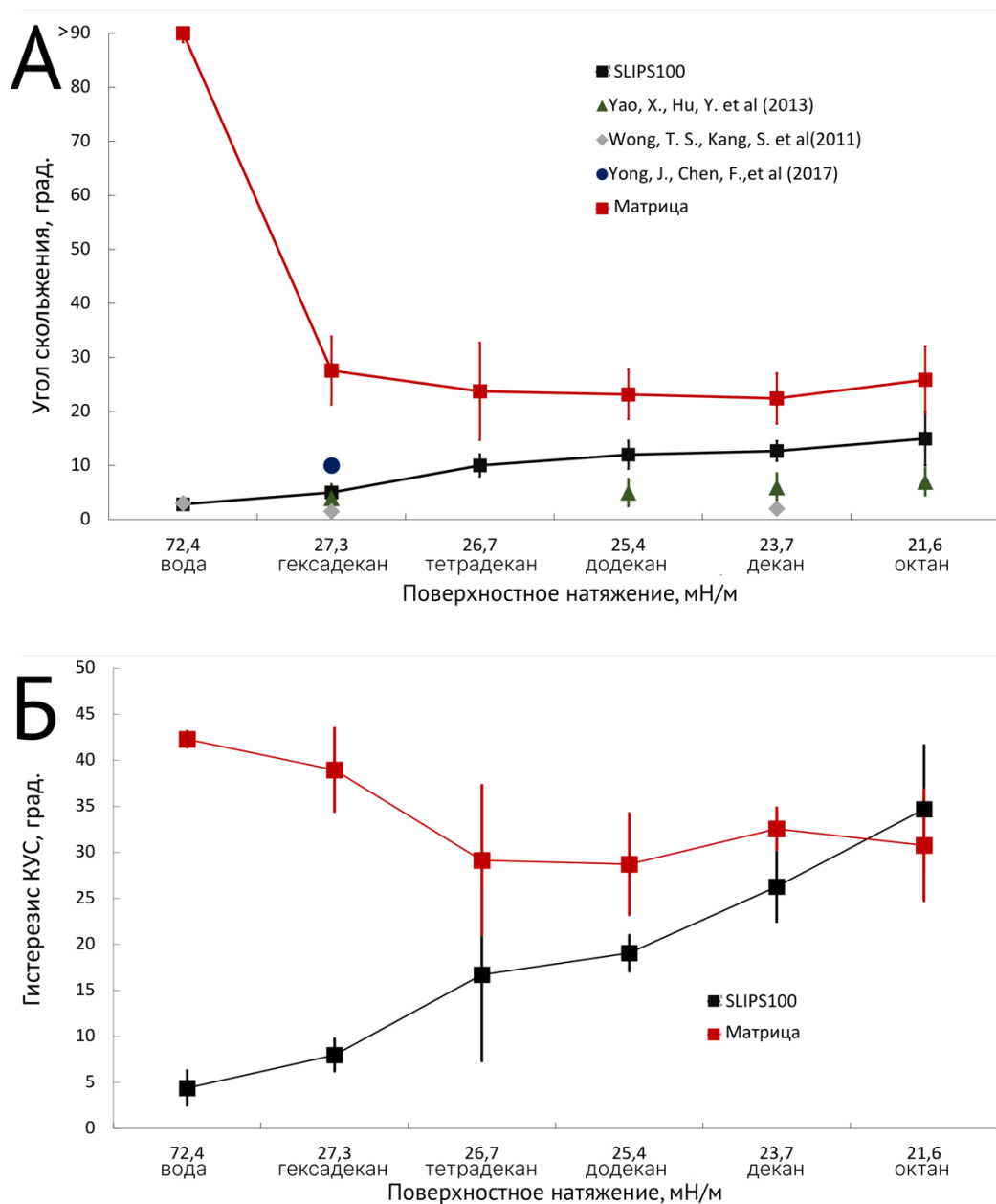


Рисунок 36. Исследование скользких свойств SLIPS100 и образца сухой полимерной матрицы. Зависимости угла скольжения (А) и гистерезиса КУС (Б) капель объемом 10 мкл от поверхностной энергии тестовой жидкости.

Пропитка полимерной матрицы лубрикантом позволяет значительно уменьшить гистерезис КУС и углы скольжения. Капли воды скатываются с поверхности SLIPS с небольшим наклоном в 2–3°, в то время как те же капли остаются на поверхности чистой полимерной пленки даже при наклоне 90° (Рис. 36). Поскольку капли воды не соскальзывали с полимерного покрытия, квазистатический гистерезис КУС определяли методом измерения наступающего и отступающего КУС при надувании и сдувании капли (изменение объема капли 10 ± 4 мкл). На поверхности SLIPS, в сравнении со значениями на сухой матрице, для капель воды и гексадекана наблюдается десятикратное и пятикратное уменьшение гистерезиса КУС, соответственно, а также двукратное для тетрадекана и додекана (Рис. 36Б). Углы скольжения для капель октана в случае гелевого SLIPS покрытия и полимерной пленки совпадают в пределах погрешности. Это может быть связано с вытеснением каплей лубриканта ПОПФББ в полимерной матрице. При этом олеофобные свойства покрытия определяются силой зацепления капли за полимерную матрицу, одинаковой в обоих случаях. Полученные экспериментальные значения углов скольжения для покрытий SLIPS согласуются с ранее опубликованными в литературе (отмечены красными, синими и серыми квадратами на Рис. 36А) [28,101,102].

С уменьшением поверхностной энергии предельных углеводородов наблюдается увеличение значений гистерезиса КУС и угла скольжения для образца SLIPS. Гелевые покрытия оказываются устойчивыми к смачиванию насыщенными углеводородами вплоть до октана: капли октана могут скользить по наклонному покрытию, но уже через несколько секунд октан вытесняет ПОПФББ из полимерной матрицы на ненаклонной поверхности. На наблюдаемое ухудшение скользких свойств и растекание пробных капель по поверхности геля может влиять уменьшение коэффициента $S = \gamma_{\text{капля/матрица}} - (\gamma_{\text{капля/лубрикант}} + \gamma_{\text{лубрикант/матрица}})$ при снижении удельной поверхностной энергии капель [103]. Если данный параметр положительный, то лубриканту предпочтительнее растечься по границе раздела капля-матрица, создавая

прослойку между ними, нежели вытесняться тестовой каплей (см. раздел Стабильность SLIPS-покрытий в Литературном обзоре) [39]. Более того, зависимость постоянной Гамакера от показателей преломления, диэлектрических проницаемостей матрицы/лубриканта/тестовой жидкости может привести к тому, что для некоторых типов тестовых жидкостей расклинивающее давление Π в тонком слое лубриканта под каплей может перестать удовлетворять условию устойчивости, что также может привести к дестабилизации тонкой прослойки [103].

Обратный эффект наблюдается для полимерного покрытия из С6-ОН, для которого гистерезис КУС уменьшается при снижении поверхностной энергии тестовой жидкости (Рис. 36Б). Капли насыщенных углеводородов могут скатываться с полимерной пленки при наклоне около 30° , а капли воды остаются на поверхности при наклоне 90° . Этот противоречивый результат можно объяснить резким уменьшением полярной составляющей поверхностной энергии при переходе от воды к предельным углеводородам (к примеру, полярные вклады в поверхностное натяжение воды и октана равны $\gamma_{water}^{polar} = 50,8 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$ и $\gamma_{octane}^{polar} = 0 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$, соответственно). Диполь-дипольное взаимодействие между гидроксильными группами полимера и молекулами воды вносит дополнительный вклад в адгезию капли воды к подложке. В то же время поверхностная энергия капель предельных углеводородов в основном определяется дисперсионной составляющей. Уменьшение гистерезиса при переходе от полярных исследуемых жидкостей к неполярным согласуется с литературными данными. Так, Е. Л. Брэнтли и др. показали, что пленки модифицированного фторированного поли-2-гидроксиэтилметакрилата характеризуются четырехкратным уменьшением гистерезиса при переходе от воды к гексадекану [104].

Низкое значение гистерезиса КУС соответствует слабой адгезии капли к подложке $F_{||}$, которая определяется соотношением Фурмиджа:

$$(11) F_{||} = w\gamma\Delta\cos\theta,$$

где $\Delta\cos\theta = \cos\theta_r - \cos\theta_a$, w и γ соответствуют разности косинусов наступающего и отступающего КУС, ширине и удельной поверхностной энергии капли, соответственно.

Связь силы адгезии с углом скольжения капли задается вторым законом Ньютона:

$$(12) \quad mg\sin\alpha = F_{||}.$$

Результаты проверки соотношения Фурмиджа для образцов SLIPS100 и матрицы приведены на Рис. 37А и Б соответственно.

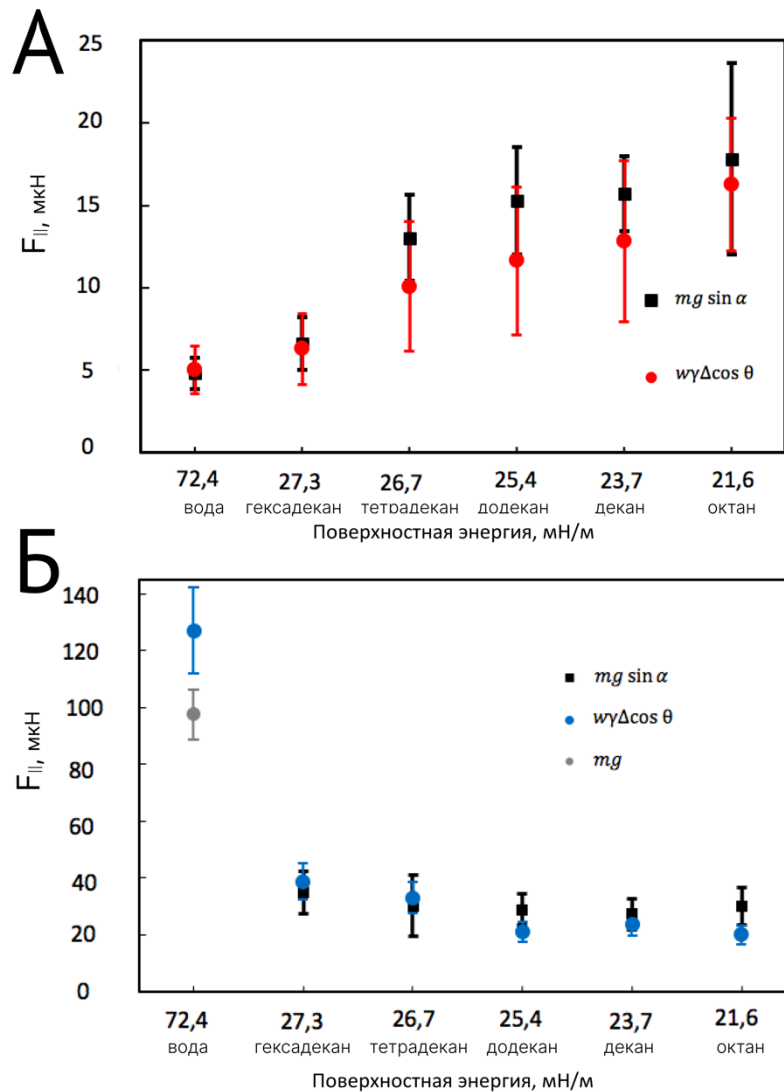


Рисунок 37. Проверка выполнения соотношения Фурмиджа $w\gamma\Delta\cos\theta = mg\sin\alpha$ для SLIPS100 (А) и Матрицы (Б) для различных капель полярных и неполярных тестовых жидкостей объемом 10 мкл.

Классическое соотношение Фурмиджа выполняется в пределах погрешности для каждой тестовой жидкости в случае SLIPS покрытия и только для предельных углеводородов в случае полимерной пленки. В случае SLIPS при уменьшении поверхностной энергии исследуемой жидкости наблюдается увеличение силы зацепления, которую необходимо преодолеть, чтобы капля начала скатываться с поверхности (Рис. 37А). Для SLIPS покрытий проекция силы тяжести на плоскость скольжения $mg \sin \alpha$ в среднем оказывается выше рассчитанной силы адгезии F_d для тетрадекана и более коротких алканов. Это может быть связано с тем, что рассчитанная проекция силы тяжести соответствует углу скольжения начала движения капли: она уравнивает силу адгезии капли, определяемую статическим гистерезисом КУС. В момент начала движения капли происходит увлечение лубриканта тестовой жидкостью, что ведёт к снижению количества поверхностных дефектов, с которыми взаимодействует капля, и более низкому значению измеренного динамического гистерезиса КУС. Взаимодействие капли с неоднородностями матрицы можно рассматривать как наличие некоторого потенциального барьера, который необходимо преодолеть для начала скольжения. Данное рассуждение согласуется с наблюдаемым характером скольжения капли по SLIPS покрытию: при наклоне подложки гониометра капля начинает резко (с некоторым ускорением) соскальзывать с покрытия, что указывает на несколько завышенный определенный угол скольжения (Рис. 34В).

Кроме того, отклонения от соотношения Фурмиджа могут наблюдаться, если лубрикант покрывает каплю тестовой жидкости тонким обволакивающим слоем (wrapping layer). О наличии данного слоя лубриканта на капле можно судить по масляным пятнам на поверхности капли (Рис. 35). Такой режим смачивания может наблюдаться при выполнении следующего условия:

$$(13) \gamma_{\text{капля}} > \gamma_{\text{лубрикант}} + \gamma_{\text{капля/лубрикант}}$$

В этом случае, вероятно, вместо $\gamma_{\text{капля}}$ в формуле Фурмиджа должна быть указана полная удельная поверхностная энергия $\gamma_{\text{лубрикант}} + \gamma_{\text{капля/лубрикант}}$.

Помимо вышесказанного, наблюдаемые небольшие отклонения средних также могут быть вызваны:

- 1) потерей массы лубриканта, уносимого каплей;
- 2) известно, что капли, скользящие по SLIPS покрытию, могут быть сильно вытянуты, поэтому в (11) можно добавить дополнительный множитель k для учета особенностей формы области контакта покрытие/капля (как в формуле (4)) [61].

Для полимерного покрытия при снижении поверхностной энергии наблюдается резкое уменьшение $F_{||}$ (Рис. 37Б). Как упоминалось выше, это может быть связано с исчезновением полярной составляющей поверхностной энергии при переходе от воды к предельным углеводородам. На каплю воды, висящую на подложке под углом 90° , действует максимально возможное значение силы тяжести $mg \sin \alpha = mg$. Как можно видеть, этого значения оказывается недостаточно для скатывания капли воды с покрытия; сила адгезии $F_{||} = w\gamma \Delta \cos \theta$, рассчитанная на основе квазистатического гистерезиса КУС, превышает модуль силы тяжести.

4.5. Зависимость гистерезиса КУС от степени набухания пленок геля

Результаты исследования омнифобных свойств одноэтапно полученных покрытий в зависимости от содержания ПОПФББ в матрице геля показаны на Рис. 38.

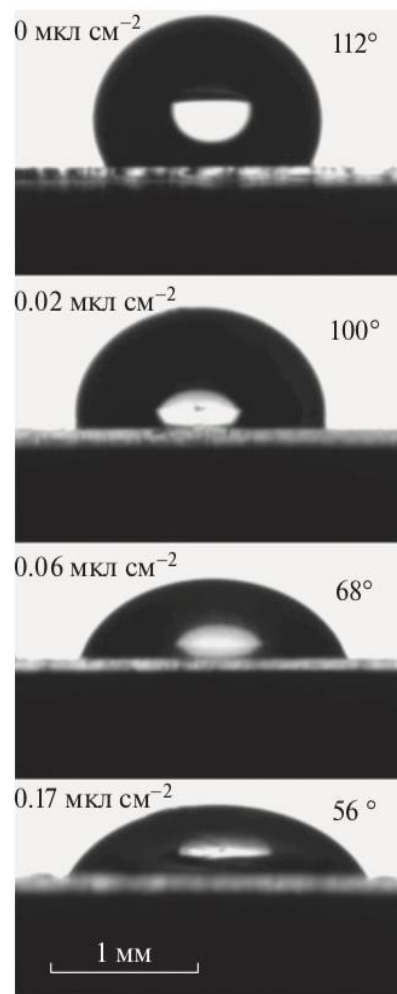
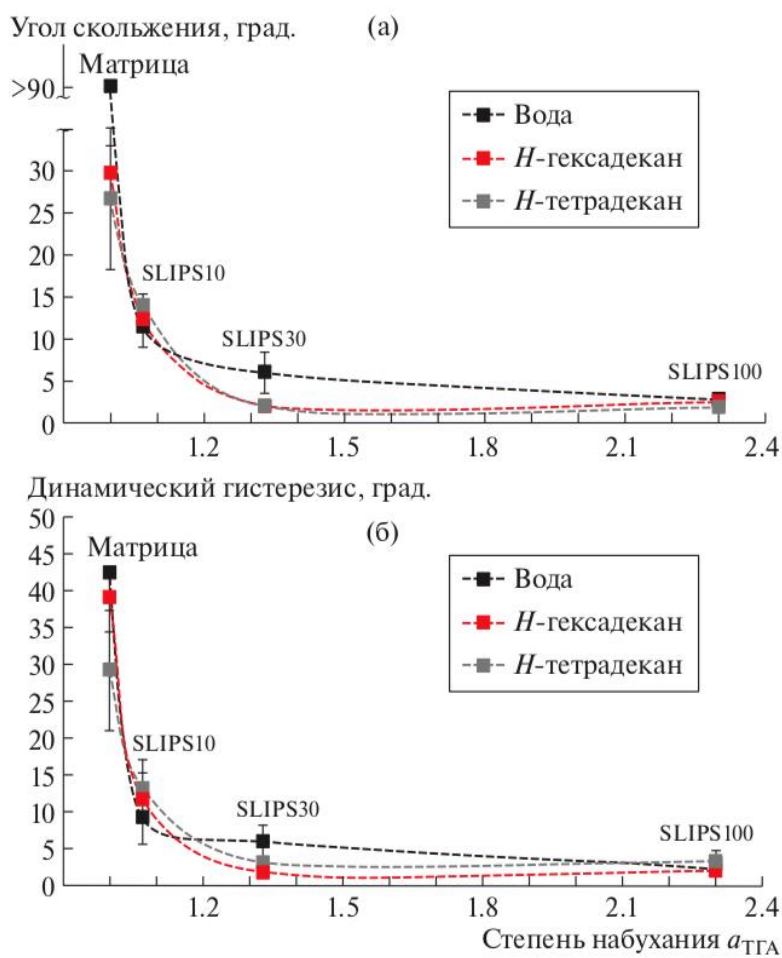


Рисунок 38. Графики зависимости угла скольжения (а) и гистерезиса КУС (б) от степени набухания гелевых SLIPS-покрытий для капель воды, гексадекана и тетрадекана. Справа на фотографиях сверху вниз: значения КУС для капли воды на покрытиях с разным содержанием ПОПФББ в геле. Объем капли 10 мкл.

Варьирование микросодержаний лубриканта в полимерной матрице позволило проследить зависимость гистерезиса КУС от степени набухания геля. Повышение содержания ПОПФББ в матрице значительно улучшало скользкие свойства покрытия. Добавление всего лишь 10 мкл ПОПФББ в реактор при синтезе пленок (SLIPS10) снизило значение угла скольжения более чем в 9 и более чем в 2 раза для капель воды и гекса-/тетрадекана. Гистерезис КУС снизился в 5 раз для капель воды и более чем в 3 раза для гекса- и тетрадекана. Гистерезис КУС тестовой капли на поверхности изучаемых гелей может определяться двумя факторами. Во-первых, это диссипация энергии из-за вязкого взаимодействия ПОПФББ с каплей вдоль границы области контакта “капля–лубрикант”. Во-вторых, значительный

вклад вносит взаимодействие трехфазной линии с дефектами поверхности, выступающими над слоем лубриканта. Повышение загрузки лубриканта ведет к росту содержания ПОПФББ в матрице, что выражается в увеличении степени набухания тонких пленок. В случае 10 и 30 мкл загрузки ПОПФББ в реактор гелевое покрытие не достигает равновесной степени набухания и на его поверхности не образуется стационарного слоя лубриканта, скрывающего дефекты поверхности. Однако при скольжении капли по такому покрытию поверхность тестовой жидкости увлекает за собой капли ПОПФББ, в результате чего образуется прослойка лубриканта между гелем и каплей (эффективное снижение площади контакта “тестовая капля–дефекты”). В случае SLIPS100 на поверхности образца изначально присутствует слой лубриканта, сильно снижающий долю дефектов на поверхности, $\alpha_{SLIPS100} > \alpha_{равн}$. При дальнейшем увеличении содержания лубриканта ключевым фактором, влияющим на гистерезис КУС, оказываются силы вязкого трения на границе раздела “ПОПФББ–капля”. Уменьшение площади контакта на границе “тестовая капля–дефекты матрицы” сопровождается растеканием капли, как видно на фотографиях Рис. 38. Минимальные полученные значения гистерезиса КУС и угла скольжения для *n*-гексадекана, *n*-тетрадекана и воды составили около 2°–3°.

4.6. Стабильность гелевых покрытий

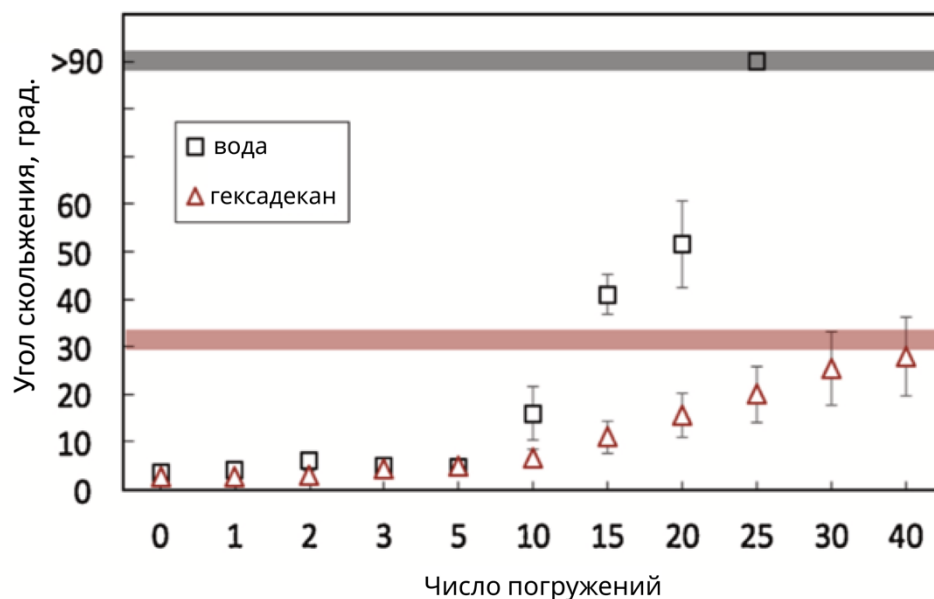


Рисунок 39. Динамика изменения угла скольжения для капель воды (черные квадраты) и гексадекана (красные треугольники) после погружения образцов SLIPS100 в воду. Результаты усреднялись по 4 образцам покрытия. Черная и красная сплошные линии представляют диапазон значений угла скольжения соответственно для капель воды и гексадекана на сухой полимерной матрице.

Устойчивость покрытий к вымыванию лубриканта была протестирована для капель воды и гексадекана (Рис. 39) на образцах, предварительно погружаемых в воду. Пока число погружений не превышает десяти, углы скольжения изменяются незначительно, и покрытие сохраняет свои скользкие свойства, после чего наблюдается постепенная деградация покрытий с дальнейшим ростом числа погружений. После 40 циклов испытаний скользкие свойства образцов SLIPS100 теряются и наблюдается поведение, аналогичное непропитанной полимерной пленке С6-ОН. Это можно объяснить частичным вымыванием лубриканта из матрицы. При этом для воды рост углов скольжения оказывается более быстрым: это также может быть связано с доминирующим влиянием полярного взаимодействия между каплей воды и полимерной матрицей, о котором упоминалось ранее. Устойчивость полученного покрытия к циклическому погружению в воду сравнима со значениями, приведенными в литературе для SLIPS покрытий на основе

полимерных гелей (например, [30]), и требует дальнейшей оптимизации для практических применений.

Краткие выводы к главе 4

1) Предложен новый одностадийный подход к созданию SLIPS-покрытий на основе тонких сшитых полимерных пленок, допированных фторированным маслом, в сверхкритическом диоксиде углерода. Показано, что добавление масла ПОПФББ при синтезе полимерных пленок Сб–ОН в СК CO₂ позволяет получать более гладкие и более скользкие покрытия. Полученные покрытия демонстрируют омнифобные свойства для широкого спектра испытательных жидкостей, от воды до предельных углеводородов. Разработанная методика представляется перспективной с точки зрения эффективного создания однородных SLIPS-покрытий не только на плоских, но и на более сложных, пористых структурах, что оказывается невозможным с традиционными методами пропитки.

2) Установлена зависимость омнифобных свойств (гистерезиса КУС и угла скольжения для воды и предельных углеводородов) SLIPS-покрытий на основе тонких пленок полимерных гелей от степени набухания гелей в процессе их синтеза СК CO₂. Синтез в СК CO₂ позволил получить тонкие, однородные полимерные пленки с малым содержанием лубриканта, что затруднительно реализовать традиционными жидкофазными методами получения тонких пленок. Впервые получена экспериментальная зависимость динамического КУС и угла скольжения от степени набухания тонких пленок полимерных гелей в лубриканте. Показано, что увеличение количества жидкой фазы в геле ведет к резкому снижению значений угла скольжения и динамического гистерезиса КУС за счет преобладания сил вязкого трения и снижения вклада зацеплений за дефекты матрицы в адгезию тестовой капли. Полученные данные могут быть полезными для построения теоретической модели зависимости гистерезиса КУС тонких пленок полимерных гелей от степени набухания.

Глава 5. Сила зацепления при переходе от сухой к равновесно набухшей тонкой пленке на основе фторированных метакрилатов

В главе 4 было показано, что морфология, а как следствие и омнифобные свойства гелевых покрытий выражено зависят от содержания добавленного при одноэтапном синтезе лубриканта. Для того, чтобы исключить влияние лубриканта на морфологию и шероховатости и изучить влияние только степени набухания на скользкие свойства, была разработана двухэтапная методика синтеза фторированных гелевых покрытий. При этом на первом этапе синтезировали на поверхности кремниевой подложки одинаковые пленки С6-ОН методом spin-coating, а затем с помощью сверхкритической импрегнации контролируемо варьировали итоговое содержание фторированного полиэфирного масла Krytox 1506 в покрытии. Подробнее методика двухэтапного синтеза изложена в Главе 2.

Все полученные покрытия характеризовали параметром «кажущейся» степени набухания Q исходя из толщин, полученных методом эллипсометрии:

$$(14) Q = \frac{h}{h_0} = \frac{h_{\text{шероховатости}} + h_{\text{нижний слой}}}{h_0 \text{ шероховатости} + h_0 \text{ нижний слой}},$$

где h и h_0 соответствуют толщине полимерной матрицы после и до набухания. Мы предполагаем, что в сильно сшитой тонкой пленке набухание происходит преимущественно нормально к подложке и относительным изменением латерального размера можно пренебречь. Равновесная степень набухания $Q_{\text{равн}}$ была оценена из классической теории Флори-Ренера. При $Q < Q_{\text{равн}}$ кажущаяся степень набухания совпадает с обычной степенью набухания полимера. Случай $Q > Q_{\text{равн}}$ соответствует наличию дополнительного слоя жидкого лубриканта на поверхности равновесно набухшего геля.

5.1. Морфология и толщина исходной сухой полимерной матрицы С6-ОН

Методом spin-coating были получены тонкие фторполимерные пленки на кремниевых подложках (Рис. 40).

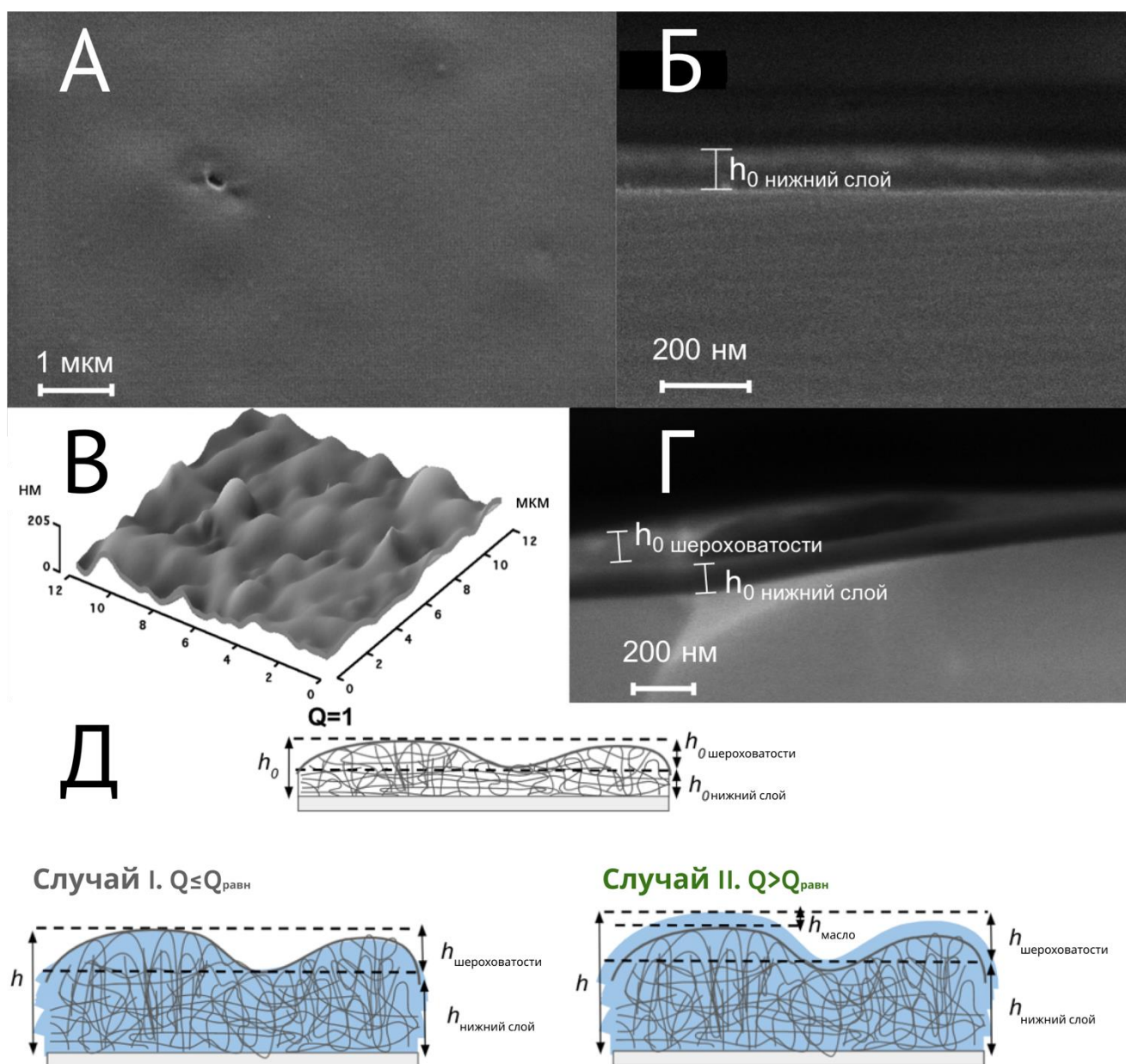


Рисунок 40. СЭМ изображения поверхности (А) и поперечных сечений (Б,Г) тонких пленок сополимера С6-ОН. Толщина пленки h_0 нижний слой и высота неоднородностей h_0 шероховатости отмечены белой линией. (В) Трехмерная визуализация поверхности полимерной матрицы, сделанная с помощью атомно-силового микроскопа. Средняя высота поверхностных особенностей составляет 80 ± 30 нм. (Д) Два случая набухания полученных полимерных пленок. $h_{шероховатости}$ и $h_{нижний\ слой}$ соответствуют неоднородностям и толщине сплошного слоя пленки соответственно. Случай I соответствует набуханию полимерного геля ниже равновесного состояния $Q_{равн} \sim 1,9$ (в этом случае Q равно степени набухания геля). Случай II соответствует появлению тонкого слоя масла на поверхности равновесно набухшего геля (параметр Q в этом случае выше, чем степень набухания полимерного геля $Q_{равн}$).

Структура матриц схематично изображена на Рис. 40Г: сухая полимерная матрица ($Q=1$) состоит из сплошного тонкого слоя $h_{0\text{нижний слой}}$ и слоя повторяющихся волнообразных особенностей поверхности со средней толщиной $h_{0\text{шероховатости}}$. Общая толщина полимерной матрицы $h_0 = h_{0\text{шероховатости}} + h_{0\text{нижний слой}}$. Наличие особенностей поверхности может быть связано с быстрым испарением трифтортолуола в процессе нанесения пленок. Согласно результатам АСМ, особенности поверхности имеют периодичность около 2 мкм. С помощью СЭМ определяли толщину сплошного слоя (Рис. 40Б,Г), высоту поверхностных неоднородностей исследовали методом АСМ (Рис. 40В). Измерения АСМ и СЭМ хорошо согласуются с данными эллипсометрии (Таблица 10).

Таблица 10. Сравнение толщины и высоты неоднородностей полимерной матрицы Сб-ОН методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и эллипсометрии.

Высота неоднородностей h_0 шероховатости, нм		Толщина сплошного слоя h_0 нижний слой, нм		Общая толщина образца h_0 , нм	
АСМ	Эллипсометрия	СЭМ	Эллипсометрия	АСМ+СЭМ	Эллипсометрия
80 ±30	92±15	90±20	90±17	170±40	180±20

Стоит отметить, что поверхность полученных сухих полимерных пленок можно считать относительно гладкой, так как параметр шероховатости R , определяемый как отношение реальной площади поверхности пленки к геометрической, согласно АСМ равен 1,01, а среднее отклонение профиля от базовой линии $Ra=35$ нм и средняя периодичность неоднородностей $L=2$ мкм, $Ra \ll L$.

5.2. Набухание тонких полимерных пленок в СК растворе лубриканта в CO₂

Была получена серия образцов с разным содержанием масла в матрице покрытия (Таблица 11).

Таблица 11. Значения толщин и степени набухания полимерных гелей, набухших в сверхкритических растворах с различной концентрацией масла.

Состояние геля	Концентрация масла в реакторе, г/мл	Толщина геля h^1 , нм	Q, кажущаяся степень набухания	Толщина слоя масла h_{oil} [нм]	Методика импрегнации лубриканта
Случай I	0.003	203±5	1.12±0.11	~0	³⁾
	0.040	246±12	1.35±0.14		³⁾
	0.081	268±13	1.48±0.14		³⁾
	0.107	277±15	1.52±0.15		³⁾
	0.134	290±20	1.61±0.17		³⁾
	0.403	360±30	2.0±0.2		³⁾
Случай II	0.806	410±40	2.3±0.3	~50	³⁾
	0.81	7600±300 ²⁾	41.7±1.8	~7400	³⁾ + ⁴⁾
	0.81	16000±300 ²⁾	87.9±1.9	~15600	³⁾ + ⁴⁾

¹⁾ определено из эллипсометрии; ²⁾ определено гравиметрически; ³⁾ из СК раствора; ⁴⁾ импрегнация методом spin-coating.

При этом несколько образцов с равновесной степенью набухания дополнительно импрегнировали методом spin-coating для исследования предельного случая образования толстого слоя масла на поверхности геля (последние две строки в Таблице 11).

Диффузия масла в полимерную пленку происходит из СК раствора, в котором лубрикант оказывается полностью растворим (Рис. 18). Фторированное масло химически аффинно к фторированным боковым группам полимерной сетки. Можно предположить, что набухание в СК растворе будет определяться в основном диффузией молекул масла в пленку, и толщина пленки в растворе будет близка к толщине, измеренной после извлечения пленки из реактора. При достаточном времени экспозиции масло будет проникать в полимерную матрицу из раствора до момента достижения термодинамического равновесия между пленкой и объемом реактора. Работа по извлечению 1 моля масла из

геля в раствор равна ΠV_m , где Π — расклинивающее давление в тонкой пленке геля, а V_m — молярный объем масла. С другой стороны, эта работа пропорциональна изменению химического потенциала масла:

$$(15) \Pi V_m = -\Delta\mu = -RT \ln \frac{\rho}{\rho_0},$$

где $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала между раствором и чистым маслом, $\rho = \frac{m_{\text{загрузка масла в реактор}}}{V_{\text{реактора}}}$ и ρ_0 — плотность масла в СК растворе и плотность жидкого масла, «конденсированного» в набухающей полимерной матрице [105–107].

С учетом $\rho_0 = 1,82 \text{ г см}^{-3}$ при $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ и $V_m = 0,0011 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, можно оценить расклинивающее давление Π из уравнения (15). Зависимость оцененного таким образом Π от толщины геля h представлена на Рис. 41.

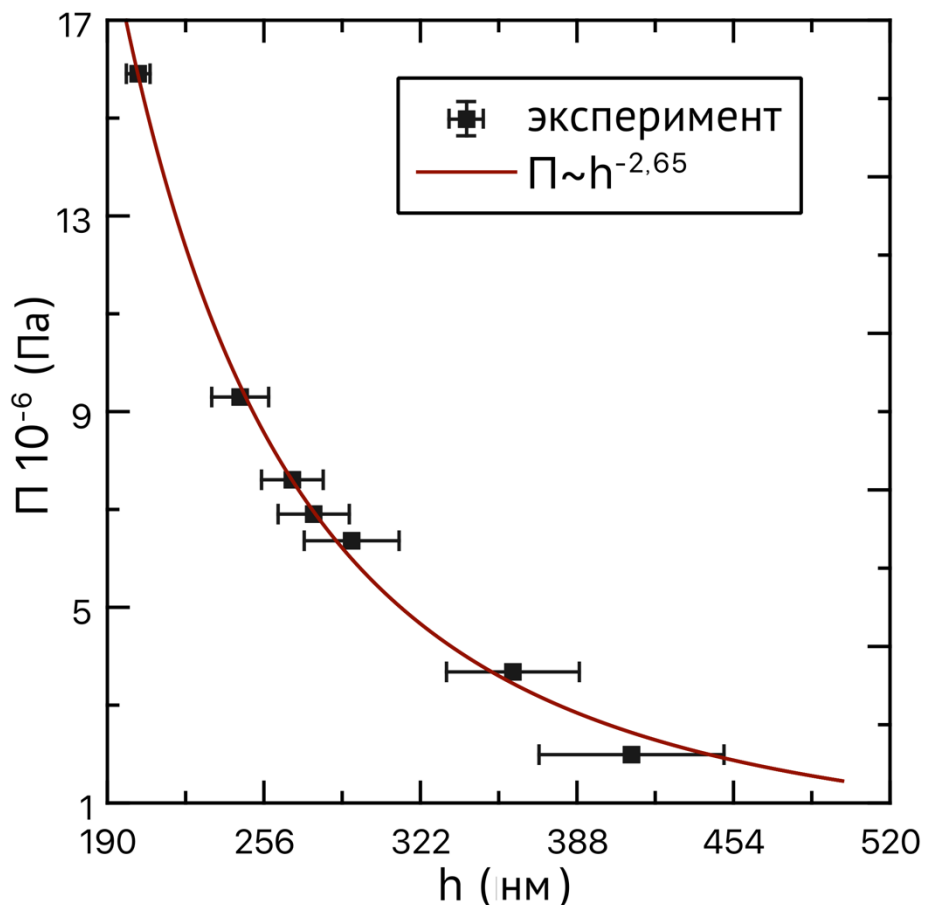


Рисунок 41. Зависимость расклинивающего давления Π , возникающего в тонкой набухшей полимерной пленке, от толщины геля h . Красная линия соответствует аппроксимации данных показателем степени $\Pi \sim h^{-2,65}$.

Наблюдаемое степенное уменьшение расклинивающего давления с увеличением толщины геля характерно для тонких пленок различной природы [41,108]. Показатель степени, рассчитанный по экспериментальным данным, равен $-2,65$. Это значение близко к -3 , что должно наблюдаться, когда Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия дают основной вклад в расклинивающее давление. Однако оценка Ван-ден-Ваальсовой составляющей Π по известному уравнению $\Pi_w = -A_H/6lh^3$ (здесь A_H — константа Гамакера) дает значения ниже 1 Па для наблюдаемого диапазона толщин. Эта оценка оказывается намного ниже расчетных значений Π , которые приведены на Рис. 41. С другой стороны, полимер-индуцированные силы должны давать показатель степени -2 в соответствии с теорией Флори-Хаггинса и могут влиять на наблюдаемую зависимость Π от толщины [108].

Как уже говорилось выше в Главе 4, предполагая, что количество ОН-групп в полимерной сетке эквивалентно количеству сшивок, можно оценить равновесную степень набухания пленок в хорошем растворителе на основе теории Флори-Ренера как $Q_{\text{равн}} \sim (\phi_0 N_c)^{1/3} = 1,9$, где $\phi_0 \sim 1$ — объемная доля сшитой полимерной матрицы до импрегнации, N_c — длина субцепи в матрице [109]. Количество ОН-групп в полимерных пленках со сшивкой и без нее оценивали с помощью ИК-спектроскопии, результаты представлены на Рис. 42. Мольная доля ОН-групп была оценена как $14 \pm 2\%$.

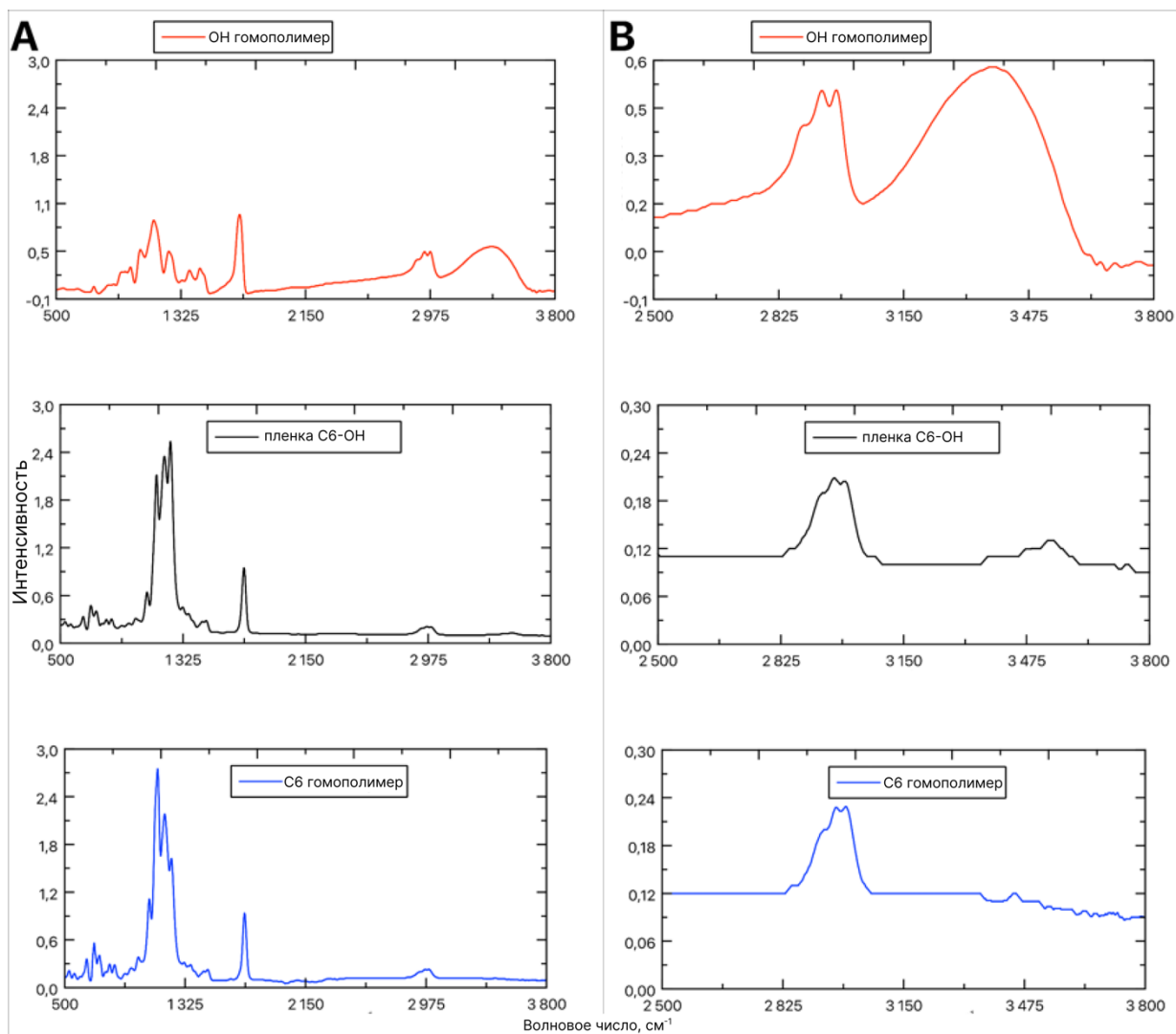


Рисунок 42. ИК спектры гомополимера гидроксипропилметакрилата (ОН), полимерной пленки С6-ОН и гомополимера перфторгексилэтилметакрилата (С6) В) Те же спектры, увеличение в диапазоне 2500–3800 cm^{-1}

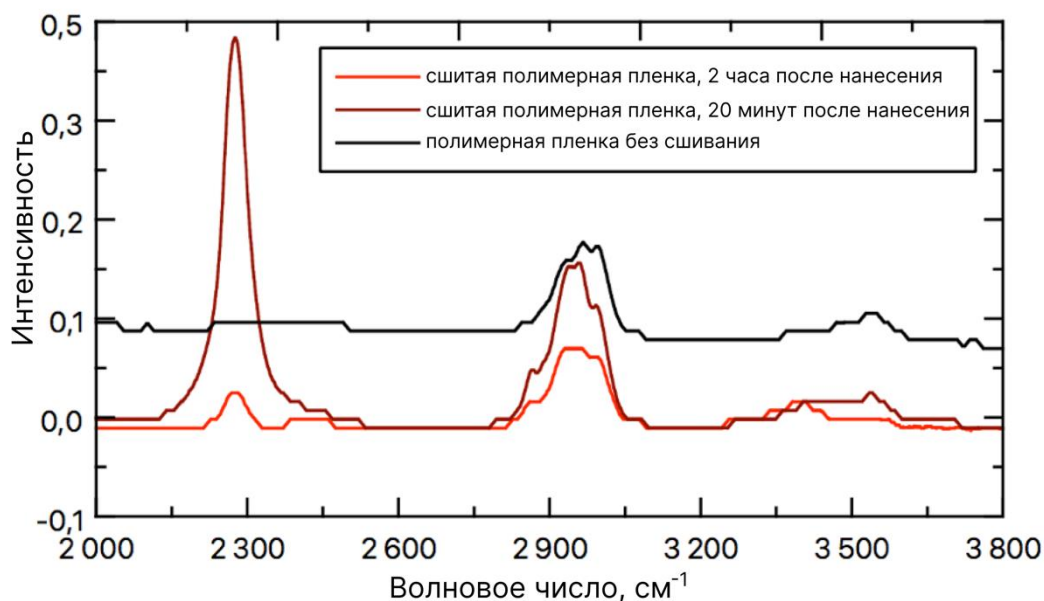


Рисунок 43. ИК-спектры полимерной пленки без (черный) и со сшивкой через 20 минут (темно-красный) и 2 часа (красный) после осаждения и отжига в вакуумной печи при 60°C.

По результатам ИК-спектроскопии сшитых пленок пики валентных колебаний ОН в диапазоне 3000–3700 см⁻¹ исчезают, что свидетельствует о том, что все гидроксильные группы в полимере прореагировали и образовали сшивки в матрице (Рис. 43).

Таким образом, среди всех полученных образцов можно выделить два характерных состояния геля (Таблица 11). Сначала в результате СК импрегнации была получена серия образцов с параметром Q от 1 до Q_{равн} (Случай I). В этом случае Q соответствует реальной степени набухания геля. В Случае II расчетные значения Q > Q_{равн} указывают на наличие масляного слоя на поверхности равновесно набухшего геля (Q выше реальной степени набухания). На основании этих данных толщину масляного слоя можно оценить как $h_{\text{масло}} = h - Q_{\text{равн}}(h_0 \text{ шероховатости} + h_0 \text{ нижний слой})$.

5.3. Зависимость силы зацепления от кажущейся степени набухания тонких полимерных гелей

Сила зацепления определялась путем измерения углов скольжения как:

$F_{\parallel} = mg \sin \alpha$, где m — масса капли, α — угол наклона, при котором капля начинает двигаться вдоль покрытия, g — ускорение свободного падения. Эта

сила оказалась разной для капель, только что помещенных на подложку (черные квадраты — новая капля), и для капель, которые уже двигались по поверхности геля (синие и красные квадраты — «старая» капля) (Рис. 44А).

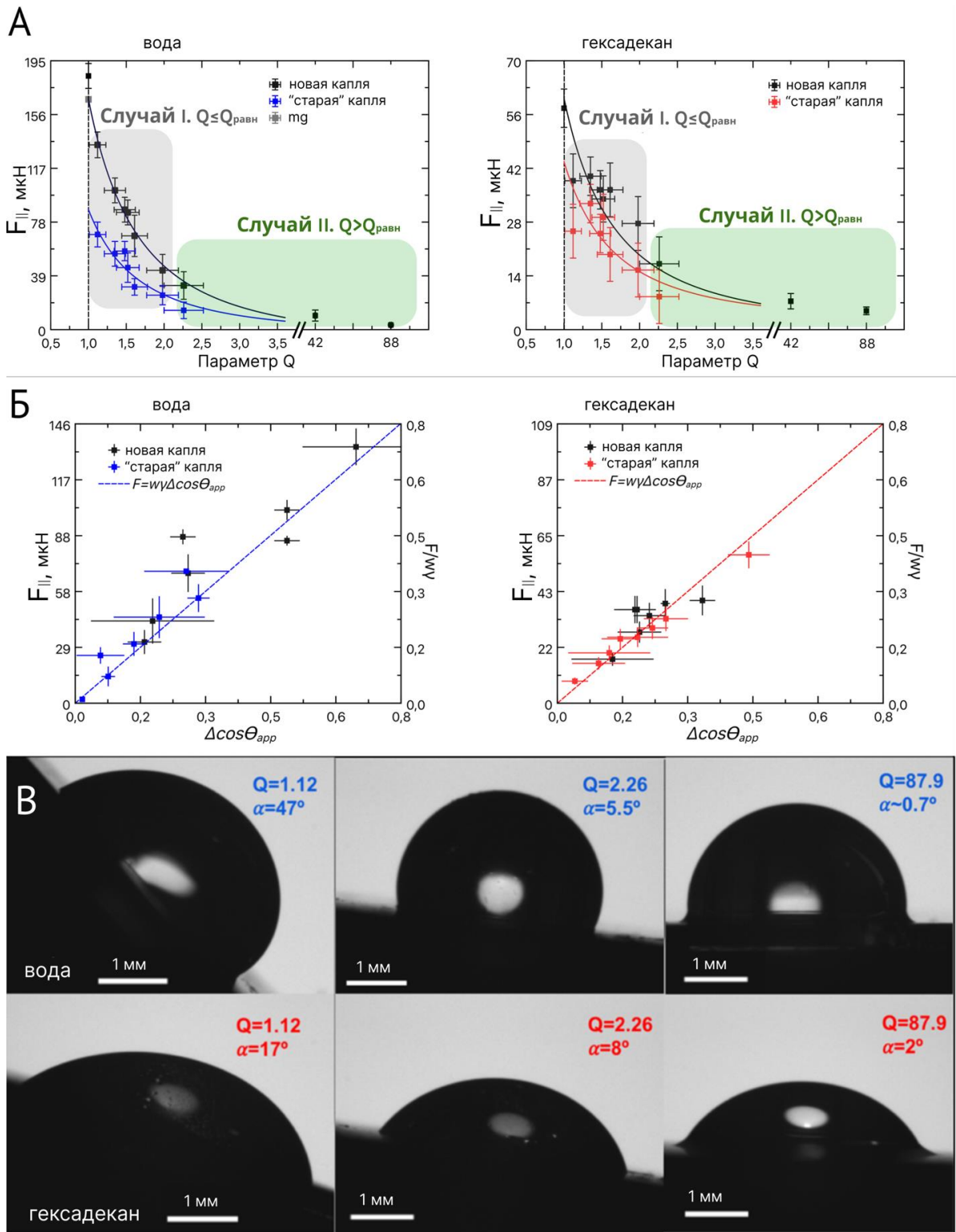


Рисунок 44. А) Полученные экспериментальные зависимости силы зацепления капли от степени набухания покрытия Q для воды (слева) и гексадекана (справа). Б) Зависимость силы зацепления от гистерезиса кажущегося угла смачивания. Пунктирные линии соответствуют аппроксимации $F = k\Delta\cos\theta_{app}$. В) Фотографии капель воды и гексадекана

объемом 17 мкл, начинающих движение по полимерным гелям с разным содержанием смазки; α соответствует углу скольжения.

Значения силы зацепления для гелей с $Q = 42$ и 88 (равновесно набухшие пленки, дополнительно пропитанные маслом) для новой и «старой» капли совпадали. Как уже говорилось ранее в главе 4, значение силы зацепления капли воды для сухой пленки ($Q = 1$) не может быть определено путем измерения углов скольжения, поскольку даже при наклоне на 90° капля не скатывается с полимерной матрицы. Сила зацепления в этом случае определялась путем измерения скорости вращения, при которой капля начинает двигаться на вращающейся платформе.

Ниже рассмотрены два вышеописанных состояния геля Случаи I и II.

Случай I. $Q \leq Q_{\text{равн}}$

Как видно на Рис. 44А, сила резко уменьшается с увеличением степени набухания пленки. Даже небольшое добавление масла в сухую матрицу ($Q = 1,11$) позволяет заметно снизить силу зацепления примерно в 1,4 раза как для воды, так и для гексадекана. Такое снижение может быть связано с менее выраженным зацеплением тройной линии контакта за полимерные цепи из-за снижения доли полимера на поверхности при увеличении Q , и подробно обсуждается в разделе «Моделирование силы зацепления» ниже.

В случае воды параметр растекания $S = \gamma_{\text{вода}} - (\gamma_{\text{вода/масло}} + \gamma_{\text{масло}}) = 30,8$ мН/м больше нуля, что свидетельствует о наличии смачивающего гребня или покрывающего слоя масла на поверхности капли; для гексадекана это условие не выполняется (см. Таблицу ниже).

Таблица 12. Параметры используемых жидкостей.

Жидкость	Плотность, г/мл	$\gamma_{\text{капля}}$, мН/м	$\gamma_{\text{масло/вода}}$, мН/м	$\gamma_{\text{масло/гексадекан}}$, мН/м
вода	1.00	72.7	24.1	-

гексадекан	0.77	27.3	-	23.1
Krytox 1506	1.88	17.0	24.1	23.1

Соотношение между вкладами поверхностного натяжения, сил вязкости и сил инерции в растекающейся масляной пленке определяется числом Онзорге (the Ohnesorge number):

$$Oh = \mu_o(\rho_o R \gamma_o)^{-1/2},$$

где μ_o , ρ_o , γ_o – вязкость, плотность и поверхностное натяжение масла; R – радиус капли [110].

В нашем случае, $\mu_o = 0,116$ Па с, $\rho = 1880$ кг/м³, $R(\text{воды}) = 1,5$ мм, $\gamma = 17$ мН/м и $Oh = 0,34 < 1$. В этом случае можно оценить время образования сплошного слоя лубриканта на поверхности капли воды, как:

$$\tau = (\rho R^3 / \gamma) = 0,4 \text{ мс [100]},$$

где R , ρ и γ — радиус капли, плотность масла и поверхностное натяжение соответственно. Поскольку это время формирования сплошного слоя масла на поверхности капли $\tau = (\rho R^3 / \gamma) \sim 0,4$ мс [100] значительно меньше времени пребывания капли на покрытии (около 1 мин), образование сплошного слоя может уменьшить количество масла в геле и, следовательно, степень набухания геля при измерении силы зацепления. Для того, чтобы оценить данный эффект, воспользуемся оценкой толщины покрывающего слоя B , предложенной Schellenberger et al.:

$$B = \left(\frac{AR}{12\pi\gamma_o a}\right)^{1/3} \text{ [59]}.$$

Следуя данному подходу и оценке константы Гамакера для слоя фторированного масла между воздухом и водой ($\sim 6 \cdot 10^{-21}$ Дж), толщина сплошного слоя оказывается порядка 24 нм. Затем, предполагая для простоты оценки сферическую форму для капли воды, объем покрывающего слоя можно оценить как:

$$V_{\text{слой}} = \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi ((R + B)^3 - R^3) \right] = 340 \times 10^{-6} \text{ мкл}.$$

Рассмотрим случай равновесно набухшего геля:

$$Q_{\text{равн}} = \frac{V}{V_0} = \frac{V_{\text{пол}} + V_{\text{масло}}}{V_{\text{пол}}} = 1.9.$$

С учетом наличия сплошного слоя масла параметр Q может быть переопределен как:

$$Q' = \frac{V}{V_0} = \frac{V_{\text{пол}} + V_{\text{масло}} - V_{\text{слой}}}{V_{\text{пол}}} = 1 + \frac{V_{\text{масло}} - V_{\text{слой}}}{V_{\text{пол}}} = 1.89.$$

Данные вычисления справедливы и для других значений параметра Q . Как можно видеть, отличие Q' , учитывающего потери масла на образование сплошного слоя, от рассчитанного Q для случая равновесного геля $dQ = Q - Q' = 0,01$ лежит в пределах погрешности определения степени набухания. Таким образом, эффект оказывается пренебрежимо мал, и наличие покрывающего слоя не влияет на результаты расчетов.

Силы инерции и силы тяжести в образующихся пленках лубриканта на каплях оказываются чрезвычайно малыми, скорость лубриканта в пленке постоянна, а вязкая диссипация в этой области незначительна и не дает вклада в силу зацепления капель.

Визуально на снимках четко наблюдалось наличие смачивающего гребня вокруг основания капель воды (Рис. 44В). При этом высота смачивающего гребня увеличивается с увеличением Q . Для гексадекана $S < 0$, и смачивающий гребень оказывается незначительным по сравнению с наблюдаемым вокруг капель воды. Однако в предельном случае образования толстого масляного слоя на геле отчетливо наблюдались смачивающие гребни и для воды, и для гексадекана из-за выдавливания масла из-под капли (Рис. 44В). Поверхностное натяжение тестовой жидкости стремится «тянуть» полимерную сетку вверх нормально к подложке, и вытеснить масло на поверхность из матрицы, однако этот процесс уравнивается упругой энергией и энергией смешивания между матрицей и маслом. В результате такого «выдавливания» лубриканта из полимерной сетки частично снижается общая площадь взаимодействия тройной линии с полимерной матрицей.

Сила зацепления будет разной для новых капель, которые только что были помещены на покрытие, и для капель, которые ранее скользили по покрытию (красные и синие квадраты на Рис. 44А). Это можно объяснить тем, что движущаяся капля увлекает за собой масло, что позволяет частично минимизировать контакт капли с полимерной матрицей и снизить силу зацепления.

Случай II. $Q > Q_{\text{равн}}$

С увеличением Q наблюдается дальнейшее небольшое снижение силы зацепления (зеленая область на Рис. 44А). В этой области кажущаяся степень набухания Q оказалась больше равновесной $Q_{\text{равн}} \sim 1,9$ (Таблица 11). После достижения равновесного набухания дальнейшее увеличение содержания масла в покрытии приводит к росту слоя лубриканта на поверхности. Такие тонкие пленки на поверхности геля могут быть стабилизированы при равенстве осмотического давления в геле и расклинивающего давления в тонкой масляной пленке. После достижения $Q_{\text{равн}}$ и появления масляного слоя происходит снижение поверхностной доли полимера ϕ за счет «затопления» поверхности маслом (Рис. 40Д, Случай II). В предельном случае заполнения всего геля слоем масла толщиной 12 мкм сила зацепления снижается до 3 мкН для воды и 5 мкН для гексадекана (Рис. 44А). Основной вклад в силу в этом случае будет давать вязкое трение, возникающее в области контакта капли со слоем лубриканта [58].

Снижение поверхностной доли полимера приводит к снижению силы зацепления, при этом соотношение Фурмиджа $F \sim w\gamma\Delta\cos\theta_{\text{app}}$ остается справедливым (Рис. 44Б). Синие и красные пунктирные линии соответствуют аппроксимации данных зависимостью $F = w\gamma\Delta\cos\theta_{\text{app}}$, где $w\gamma = 136 \pm 8$ мкН для гексадекана и $w\gamma = 183 \pm 9$ мкН для воды. Зависимость силы зацепления от гистерезиса КУС хорошо аппроксимируются линейной зависимостью. Полученные из графика значения поверхностного натяжения для воды и гексадекана, $\gamma_{\text{exp}} = 70 \pm 6$ мН/м и $\gamma_{\text{exp}} = 27 \pm 4$ мН/м соответствуют табличным

значениям для воды и гексадекана (72,7 и 27,3 мН/м соответственно). Ширина капли w определялась по снимкам. Выражение $F/w\gamma$ является безразмерным параметром силы на единицу длины и оказывается близким к значениям $\cos\theta_{\text{app}}$.

5.4. Моделирование силы зацепления

Согласно де Жену, гистерезис является следствием зацепления тройной линии контакта за области на покрытии, создающие энергетический барьер [54]. При таком подходе взаимодействие тройной линии с полимерными цепями можно рассматривать как взаимодействие с дефектами. Количество таких дефектов будет уменьшаться с увеличением содержания масла в покрытии. Мы предполагаем, что преобладающий вклад в зацепления вносит взаимодействие с полимерными звеньями, а малая шероховатость пленки не дает вклада в гистерезис КУС.

При условии, что гель набухает равномерно, поверхностная доля полимера равна его объемной доле φ , которая в свою очередь обратно пропорциональна степени набухания Q [108,109].

Зависимость между поверхностной долей полимера $\varphi_{\text{пов}}$, объемной долей полимера φ и степенью набухания геля Q в случае I

Рассмотрим набухший полимерный гель, ковалентно иммобилизованный на кремниевой подложке. Для исследуемого геля, $\frac{h}{S^{1/2}} \ll 1$, где S площадь поверхности геля ($\sim 3 \text{ см}^2$), h толщина геля ($\sim 200 \text{ нм}$). Исходя из такой геометрии, относительным удлинением вдоль осей в плоскости геля можно пренебречь. В общем виде объемная доля полимера может быть записана как:

$$\varphi = \frac{V_{\text{пол}}}{V} = \frac{\int_0^h S_{\text{пол}}(z) dz}{Sh},$$

где z — ось, перпендикулярная плоскости геля, а $S_{\text{пол}}(z)$ — функция, характеризующая распределение звеньев полимера в объеме геля.

В случае равномерного набухания по всему объему геля,

$S_{\text{пол}}(z) = S_{\text{пол}} = \text{const}$ и $\varphi = \frac{V_{\text{пол}}}{V} = \frac{S_{\text{пол}}h}{Sh} = \varphi_{\text{пов}}$ оказывается равна поверхностной доле полимера.

Из-за линейности набухания общая площадь неоднородной поверхности геля $S = S_{\text{пол}} + S_{\text{масло}}$ остается постоянной ($S_{\text{пол}}$, $S_{\text{масло}}$ – площади поверхности полимерной и масляной фаз соответственно). Степень набухания зависит от толщины геля как:

$$Q = \frac{V}{V_0} = \frac{V_{\text{пол}} + V_{\text{масло}}}{V_0} = \frac{S_{\text{пол}}h + S_{\text{масло}}h}{Sh_0} = \frac{h}{h_0},$$

где V_0 и h_0 объем и толщина сухой полимерной матрицы.

Поделив числитель и знаменатель уравнения $\varphi = \frac{V_{\text{пол}}}{V}$ на V_0 и предполагая $\frac{V_{\text{пол}}}{V_0} = \varphi_0 = 1$ (изначально весь объем матрицы заполнен сшитым полимером),

можно получить:

$$\varphi \sim Q^{-1}.$$

Модель силы зацепления без учета геометрии и плотности дефектов

Предполагая, что энергия взаимодействия капли и геля пропорциональна $\gamma S_{\text{пол}} N$ (где γ , $S_{\text{пол}}$ и N – поверхностное натяжение капли, площадь контакта капли с одним полимерным звеном и число таких контактов), можно предположить, что $F_{\parallel} \sim \varphi_{\text{пов}}$, где $\varphi_{\text{пов}}$ поверхностная доля полимера. С учетом рассмотрения выше, связь силы и параметра Q можно записать, как: $F_{\parallel} \sim Q^{-1}$.

Данная степенная зависимость плохо аппроксимирует полученные экспериментальные данные и не использовалась для описания результатов.

Это неудивительно, так как в данном рассмотрении не учитывается зависимость локальной деформации тройной линии контакта от поверхностной плотности дефектов. В этой простой модели предполагается, что энергия, приходящаяся на один дефект, ϵ не зависит от расстояния между дефектами, что неверно для наблюдаемого случая.

Модель де Жена и др. для силы зацепления тестовых капель

Следуя классическому рассмотрению де Жена для разбавленных цилиндрических поверхностных дефектов и учитывая зависимость деформации тройной линии от плотности дефектов Reyssat и Quéfé получили зависимость силы зацепления $F_{||}$ от поверхностной доли дефектов φ [111]:

$$(16) F_{||} \sim \varphi \ln\left(\frac{\pi}{\varphi}\right),$$

где π возникает из-за цилиндрической геометрии поверхностных дефектов.

Учитывая, как обсуждалось выше, $\varphi \sim Q^{-1}$, зависимость (16) можно представить в виде:

$$(17) F_{||} = a + b \frac{\ln(cQ)}{Q},$$

где a , b и c — некоторые константы. Эта модель одинаково хорошо соответствует экспериментальным данным как для новых, так и для «старых» капель (Рис. 41А).

Для новых капель аппроксимация дает:

$$F_{||} = 3,4 - 112,65 \ln(0,23Q)/Q \text{ для воды и}$$

$$F_{||} = 4,9 - 40,09 \ln(0,23Q)/Q \text{ для гексадекана.}$$

Параметр a в (17) должен соответствовать силе вязкого трения при $Q \gg Q_{\text{равн}}$ (случай толстого слоя масла на набухшем геле). При $Q=1$, $F=a+b \ln(c)$ должна превратиться в силу зацепления $F_{\text{сухая}}$ для сухой полимерной матрицы:

$$F_{\text{аппроксимация}} = 167 \pm 18 \text{ мкН, } F_{\text{эксперимент}} = 184 \pm 10 \text{ мкН для воды}$$

$$\text{и } F_{\text{аппроксимация}} = 63 \pm 7 \text{ мкН, } F_{\text{эксперимент}} = 58 \pm 5 \text{ мкН для гексадекана.}$$

Согласно [111], значение коэффициента c в (4) зависит от геометрии дефектов полимера, а коэффициент b должен быть пропорционален ширине капли w , поверхностному натяжению γ и параметру, характеризующему искажение тройной линии z :

$$b = w\gamma z/4.$$

Параметр z вводится как коэффициент пропорциональности в уравнении силы зацепления за одиночный дефект: $f = z\pi r_0\gamma$ (r_0 — размер дефекта). Произведение

$w\gamma$ является коэффициентом пропорциональности между F и $\Delta\cos\theta_{app}$ в уравнении Фурмиджа. С учетом рассчитанных $w\gamma$ можно оценить параметр z как: $z_{вода} = 2,4$ и $z_{гексадекан} = 1,2$. Удвоенное значение для воды указывает на то, что капля воды претерпевает большее искажение формы тройной линии, чем капля гексадекана.

Энергия, приходящаяся на одиночный дефект ε , пропорциональна γ и значительно возрастает от гексадекана к воде, поэтому сила зацепления на одном дефекте полимера для капли воды оказывается значительно выше. Появление дополнительной масляной фазы приводит к уменьшению площади контакта капли с матрицей, что вызывает более резкое уменьшение силы с увеличением Q для воды.

В случае старых капель, уже скользивших ранее по покрытию, модель разбавленных дефектов оказывается также применима:

$$F_{||} = 3,4 - 57,63 \ln(0,23Q)/Q \text{ для воды и}$$

$$F_{||} = 4,9 - 26,7 \ln(0,23Q)/Q \text{ для гексадекана.}$$

Уменьшение коэффициента b в уравнении (17) в 2 и 1,5 раза для воды и гексадекана соответственно свидетельствует об уменьшении искажения формы тройной линии в начале движения: $z_{вода \text{ «старая» капля}} = 1,2$ и $z_{гексадекан \text{ «старая» капля}} = 0,8$. Разница в силе зацепления новых и старых капель для воды больше, чем для гексадекана. Это может быть связано с более сильным взаимодействием между водой и полимерными цепями, как обсуждалось выше.

Краткие выводы Главы 5

В результате работы экспериментально исследована сила зацепления при переходе от сухой к набухшей полимерной пленке. Метод СК импрегнации оказался хорошо применим для точного варьирования содержания масла в пленке. Для образцов, полученных СК-импрегнацией, зависимость расклинивающего давления от толщины геля имеет степенной характер,

характерный для тонких набухающих полимерных пленок. Можно выделить два характерных состояния набухшего геля.

Случай I соответствует $Q \leq Q_{\text{равн}}$. В этой сила зацепления F_{\parallel} определяется контактом поверхности капли с полимерными цепями с поверхностной долей $\varphi_{\text{пов}}$. Для воды и гексадекана в этом случае зависимость $F_{\parallel}(Q)$ хорошо аппроксимируется моделью разбавленных дефектов: $F_{\parallel} = a + b \ln(cQ)/Q$. Для воды сила падает более резко с увеличением Q . Это может быть связано с более сильным взаимодействием воды с полимерными цепями, а также с наличием смачивающего гребня, который «вытягивает» масло на поверхность и эффективно снижает область контакта тройной линии с покрытием. Сила зацепления оказывается меньше для капель, которые уже двигались по покрытию, что может быть связано с увлечением масла движущейся каплей. Разница между силой зацепления для новой и старой капли оказывается меньше для гексадекана, чем для воды. Это может быть связано с более высокой энергией взаимодействия вода/полимер; экспериментально определенные силы зацепления капель на сухой матрице оказываются равны $F_{\text{вода}} = 184 \pm 10$ мкН и $F_{\text{гексадекан}} = 58 \pm 5$ мкН. Зависимость силы от гистерезиса КУС оказывается линейной, что соответствует классической зависимости Фурмиджа.

Случай II характеризуется $Q > Q_{\text{равн}}$ и наличием масляного слоя на поверхности равновесно набухшего геля. Это пример классического покрытия SLIPS. После достижения $Q_{\text{равн}}$ уменьшение $\varphi_{\text{пов}}$ происходит в основном за счет «затопления» поверхностных элементов пленки. Крайне малые значения силы зацепления соответствуют силе вязкого трения между каплей и маслом, что дает коэффициент a при $Q \rightarrow \infty$ в выражении (17). Несмотря на соответствие F экспериментальным определенным значениям вязкой силы в предельном случае, до выхода на плато на одном из участков по оси абсцисс формула (17) дает отрицательные значения силы, что является нефизичным результатом и не позволяет обобщить модель на случай $Q > Q_{\text{равн}}$. Полученные

результаты могут представлять интерес для уточнения существующих теоретических описаний силы зацепления капель на гетерогенных полимерных поверхностях.

Глава 6. Синтез тонких ПДМС пленок с гибкими привитыми цепями в среде CO₂ под давлением. Связь силы зацепления с модулем упругости пленок.

Ключевым недостатком гелевых SLIPS-покрытий, рассмотренных в главах 4 и 5, является потеря скользких свойств при постепенном вымывании жидкой фазы из матрицы. Одним из способов повышения долговечности таких покрытий является химическая иммобилизация жидких полимерных цепей лубриканта путем пришивки их к матрице. В данной главе рассматривается реализация таких стойких скользких покрытий на основе тонких пленок ПДМС с привитыми гибкими цепями. Предложена одностадийная методика синтеза таких покрытий в среде CO₂ под давлением и детально исследованы силы зацепления и упругие свойства пленок при варьировании числа боковых цепей.

Принципиальная схема синтезированных пленок показана на Рис. 19. Напомним, что цепи полиметилгидросилоксана (ПМГС) сшивались с помощью дивинил терминированного полидиметилсилоксана (виПДМСви). Цепи моновинил терминированного ПДМС (виПДМС) после прививки выступали в роли гибких привитых боковых цепей покрытия.

Количество цепей виПДМС (параметр x) варьировалось (формула (10)). Краткие характеристики синтеза всех исследованных в работе ПДМС покрытий с привитыми цепями представлены в Таблице 3.

6.1. Морфология и состав пленок

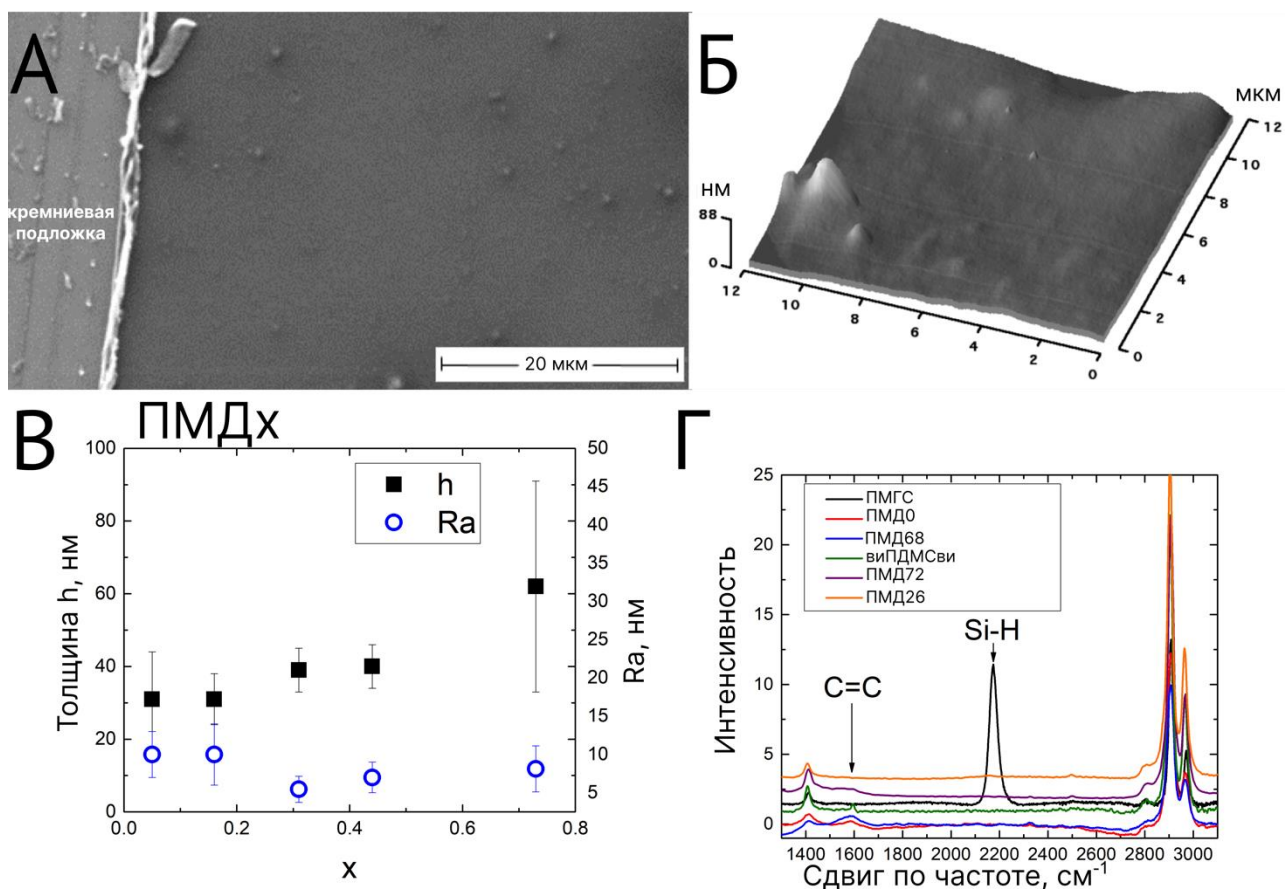


Рисунок 45. А) СЭМ-изображение поверхности и края тонкой пленки ПДМС с привитыми щетками (ПМД44). Левая часть изображения соответствует участку подложки, механически очищенному от пленки острым лезвием. Б) Трехмерная визуализация поверхности полимерной матрицы (ПМД44), полученная с помощью атомно-силового микроскопа. В) Зависимости толщины пленки и среднего параметра шероховатости поверхности Ra от количества виПДМС (параметр x) для серии ПМДх. Все точки данных представлены как среднее значение \pm стандартное отклонение. Г) Спектры комбинационного рассеяния света полученных пленок с различным количеством виПДМС и исходными реагентами: ПМГС и ПДМС с дивиниловыми концевыми группами.

Типичная морфология тонких пленок ПДМС с привитыми щетками представлена на Рис. 45А. СЭМ-изображение среза пленки показывает, что покрытие, полученное в CO_2 под давлением, оказывается однородным с небольшими включениями. Неоднородности морфологии, а также толщину полученных покрытий более детально исследовали методом профилометрии (Рис. 45В). На Рис. 45Б также показан пример АСМ-изображения полученных покрытий. Средняя и среднеквадратичная шероховатость поверхности Ra и

R_q , рассчитанные на основе профилометрического исследования пленок ПМДх, составляли около 9 и 11 нм соответственно. Наблюдаемые особенности поверхности могут быть связаны с методом синтеза пленок. Процессы фазовой сегрегации и постепенного осаждения растворенных полимеров на кремниевые подложки происходят при снижении давления в реакторе. При этом центры зародышеобразования богатой полимером фазы образуются равномерно по всему объему реактора и постепенно растут. Некоторые «зародыши» фазы, богатой полимером, могут осаждаться на поверхности и создавать характерную морфологию поверхности.

Толщина пленок серии ПМДх увеличивается с ростом x от 30 до 60 нм. Наблюдаемое увеличение толщины может быть связано со стерическим отталкиванием плотно привитых боковых цепей и снижением степени сшитости покрытия. Привитые боковые цепи играют роль пластификатора для матрицы, и увеличение их количества приводит к большему «набуханию» матрицы.

Для более толстых микрометровых покрытий спПМДх значения толщины уменьшаются с ростом x из-за снижения вязкости раствора для spin-coating при добавлении виПДМС и 1% масс. раствора катализатора в толуоле, в то время как параметр шероховатости R_a остается примерно одинаковым для всех загрузок виПДМС (Рис. 46).

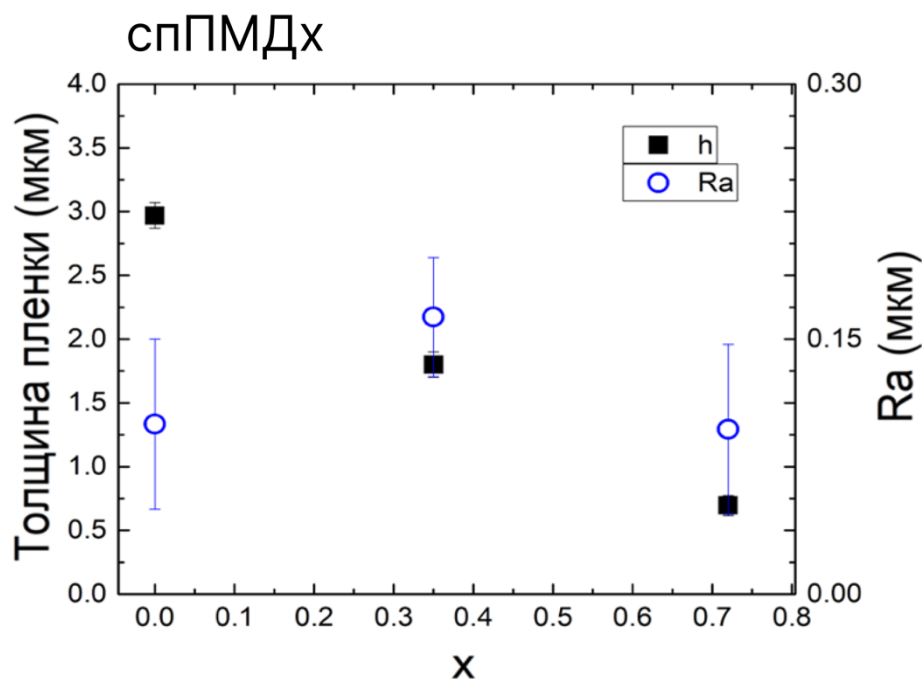


Рисунок 46. Типичные значения толщины и параметра шероховатости Ra покрытий спПМДх, полученных методом spin-coating.

Тем не менее, как будет показано далее, покрытия ПМДх и спПМДх с разными характеристиками толщины и шероховатостей демонстрируют одинаковое по характеру изменение скользких свойств с ростом x .

Были сняты спектры комбинационного рассеяния (КР) с образцов исходных компонентов: полиметилгидросилоксана (ПМГС) и дивинилтерминированного полидиметилсилоксана (виПДМСви), а также с покрытий с различным содержанием виПДМС и постоянным количеством ПМГС и виПДМСви (см. Рис. 45Г). По отсутствию гидридного пика (2150 см^{-1}) в спектрах покрытий можно судить об успешности реакции сшивания между винильными концевыми группами моно- и дивинил терминированных ПДМС с группами Si-H, Si-OH ПМГС матрицы. Однако, из-за схожей химической структуры олигомерных компонентов КР-спектры покрытий с разным содержанием ПДМС с моновиниловыми концевыми группами идентичны. Наличие пика (1590 см^{-1}) двойной связи винильной концевой группы в спектрах покрытий свидетельствует о том, что некоторые цепи дивинил терминированных ПДМС могут быть связаны с основной цепью только одной

из винильных групп. В таком случае цепи виПДМСви могут вести себя как боковые привитые щетки, а не только как сшивающий агент.

Для подтверждения пришивания боковых цепей к матрице был проведён следующий эксперимент: предварительно взвешенные образцы покрытий спПМД57 и спПМД71 (что соответствует молярному количеству виПДМС $x=0,57$ и $x=0,71$) помещали в стеклянную колбу, заполненную толуолом, и оставляли на 4 дня для вымывания непришитой фракции олигомеров, хорошо растворимых в толуоле. Раствор, полученный после экстракции толуолом, упаривали и оставшуюся золь-фракцию исследовали методами ЯМР-спектроскопии (рис. Рис. 47А). ЯМР-спектры вымытой фракции идентичны и содержат характерные для виПДМС сигналы 6,18–5,73 м.д. (сигналы виниловых групп), 1,28–0,54 м.д. (сигналы бутильных групп), 0,18–0,04 м.д. (сигналы диметилсилильных групп), что подтверждает химический состав экстракта. После экстракции масса образцов уменьшалась в среднем на 10%, что говорит о незначительном вымывании виПДМС из сшитых пленок. Фактические значения мольной доли виПДМС были оценены в предположении, что все невымытые реагенты сшилились. Они оказались близки к оценочным значениям мольной доли: $x^{факт.}(спПМД57)=0,55$ и $x^{факт.}(спПМД71)=0,68$. Таким образом, увеличение загрузки моновинил терминированного ПДМС в процессе синтеза пленки приводит к увеличению количества привитых боковых цепей.

Химическая стабильность синтезируемых покрытий также подтверждается тем, что общий вид КР-спектров до и после промывки образцов в толуоле (Рис. 47В) не изменяется.

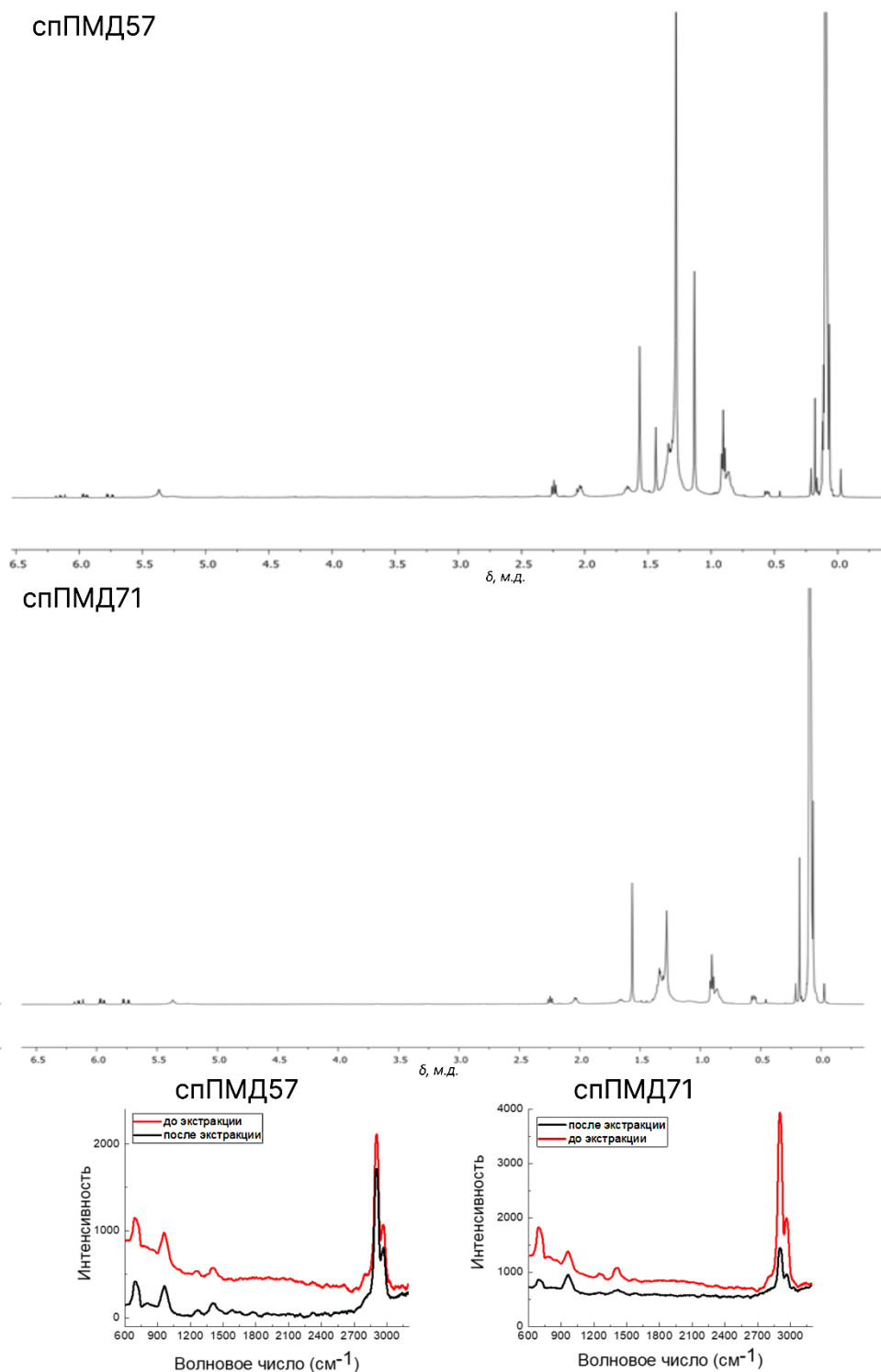


Рисунок 47. А – ^1H ЯМР-спектры золь-фракции, полученной после экстракции образцов спПМД57 и спПМД71 в толуоле. В – КР-спектры образцов спПМД57 и спПМД71 до (красный) экстракции в толуоле и после (чёрный).

6.2. Упругие свойства пленок

Систему из сшитой полимерной сетки с привитыми щетками можно однозначно описать, используя следующие параметры: степень

полимеризации боковых цепей, n_{sc} , количество звеньев матрицы между сшивками, n_x , и количество звеньев между боковыми цепями, n_g [112] (см. Рис. 19). Боковые цепи в таких системах могут играть роль привитого растворителя для матрицы, в присутствии которого сетка может набухать [113]. Коэффициент, описывающий «разбавление» матрицы боковыми цепями, можно записать в виде:

$$(18) \varphi = \frac{n_g}{n_g + n_{sc}}.$$

Для исследованных пленок при варьировании x параметр n_{sc} остается фиксированным, а параметр n_g определяется степенью полимеризации цепей ПМГС и количеством цепей виПДМС:

$$(19) n_g = \frac{N_{\text{число звеньев в цепи ПМГС}} - N_{\text{число цепей виПДМС}}}{N_{\text{число звеньев в цепи ПМГС}} - 1},$$

когда $N_{\text{число цепей виПДМС}} < N_{\text{число групп Si-H}}$.

Согласно (19) увеличение количества цепей виПДМС при синтезе пленки приводит к уменьшению расстояния между привитыми цепями n_g (и уменьшению параметра разбавления основной цепи φ). Кроме того, это может привести к увеличению средней длины субцепей, n_x , поскольку рост концентрации виПДМС статистически увеличивает вероятность реакции групп Si-H с винильными группами виПДМС, нежели чем с сшивающим агентом виПДМСви. Эти простые качественные умозаключения помогут нам в дальнейшем объяснить некоторые изменения упругих и скользких свойств полученных тонких пленок.

Зависимости глубины продавливания пленок (δ) от приложенной кантилевером силы (P) для исследуемых пленок были получены из силовых кривых, измеренных с помощью АСМ. Типичные силовые кривые для пленок спПМДх и ПМДх представлены на Рис. 48А.

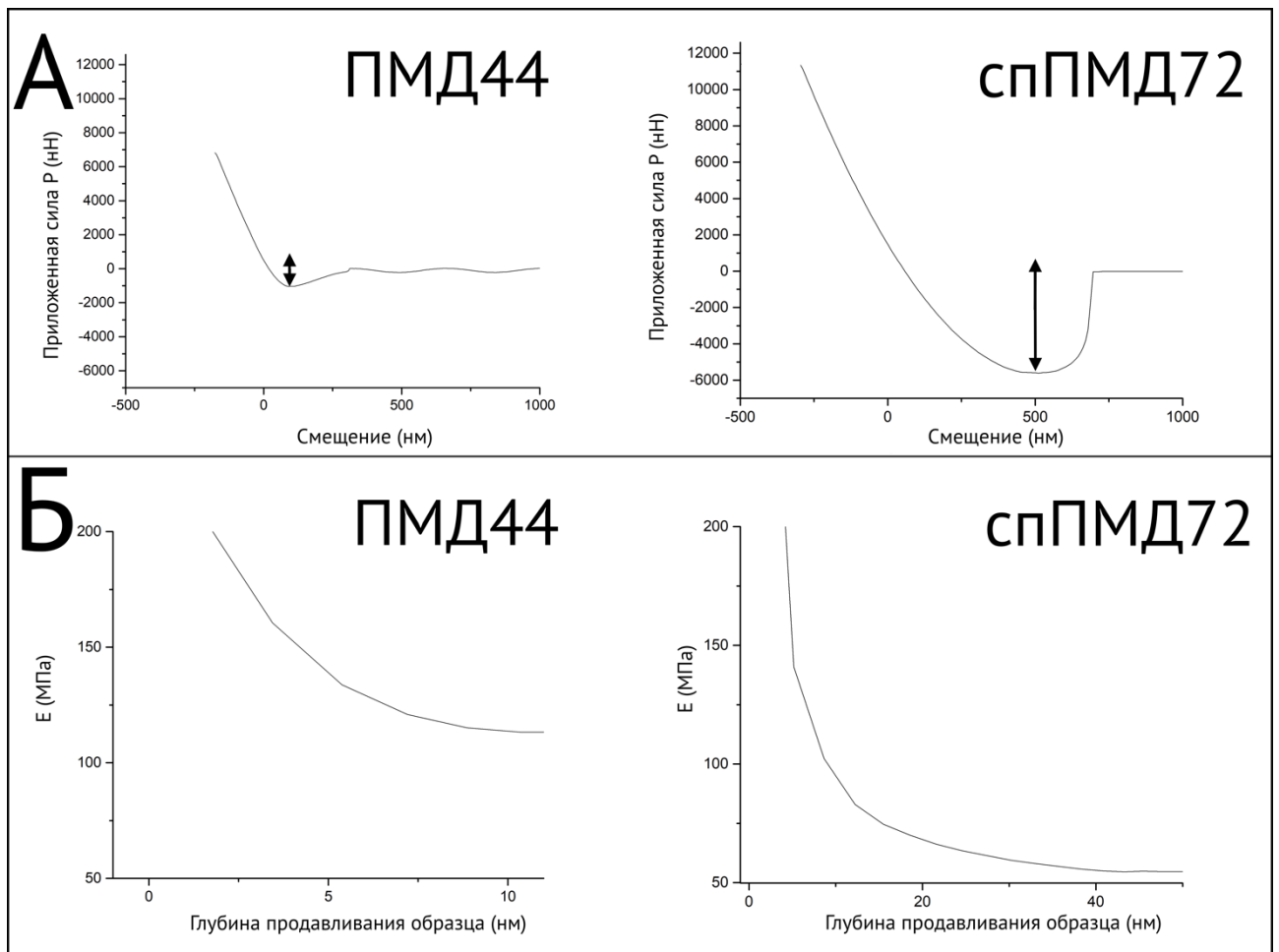


Рисунок 48. А) Примеры силовых кривых и зависимостей расчетного модуля Юнга от глубины продавливая пленки кантилевером (Б). Силу кантилевера рассчитывали исходя из отклонения кантилевера d с учетом жесткости $k_n = 42 \text{ Н м}^{-1}$ как: $P = k_n d$. Глубина кривых соответствует силе адгезии.

Ось «смещения подложки» указывает вертикальное положение образца, который был установлен непосредственно на пьезостолик. Приложенная сила P была рассчитана по отклонению кантилевера d , как: $P = k_n d$, где k_n — жесткость кантилевера. Значения модуля Юнга были получены из аппроксимации зависимостей δ от P по модели Джонсона-Кендалла-Робертса (ДКР). Для анализа деформации поверхности пленки при контакте с микросферой использовалась модель ДКР, поскольку она применима для описания мягких полимерных покрытий и учитывает силу адгезии ($P_{\text{адгезии}}$), которая для исследуемых материалов оказывается достаточно велика (Рис. 48А). Для каждой пары значений δ и P модуль Юнга рассчитывался как [114]:

$$(20) E = \frac{3P}{4R^{1/2} \delta^{3/2}} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{6\pi RW}{P} \right)^{1/2} \right]^{3/2},$$

где P — приложенная сила, R — радиус микросферы, W — «энергия адгезии», которую можно определить по величине силы адгезии как [114]:

$$(21) P_{\text{адгезии}} = -\frac{3}{2} W \pi R .$$

В результате были получены зависимости модуля Юнга E от глубины деформации пленки δ (Рис. 48Б). Значение модуля Юнга для каждой пленки было оценено по плато этих графиков (область, где E становится постоянной при деформации для каждого образца).

Большая разница между рассчитанной по методу Цисмана поверхностной энергией пленки ($\sim 15 \text{ мН м}^{-1}$, см. Рис. 49А) и энергией адгезии W ($\sim 40\text{-}50 \text{ мН м}^{-1}$) свидетельствует о том, что поверхность пленки испытывает сильную деформацию при контакте с микросферой на конце кантилевера АСМ.

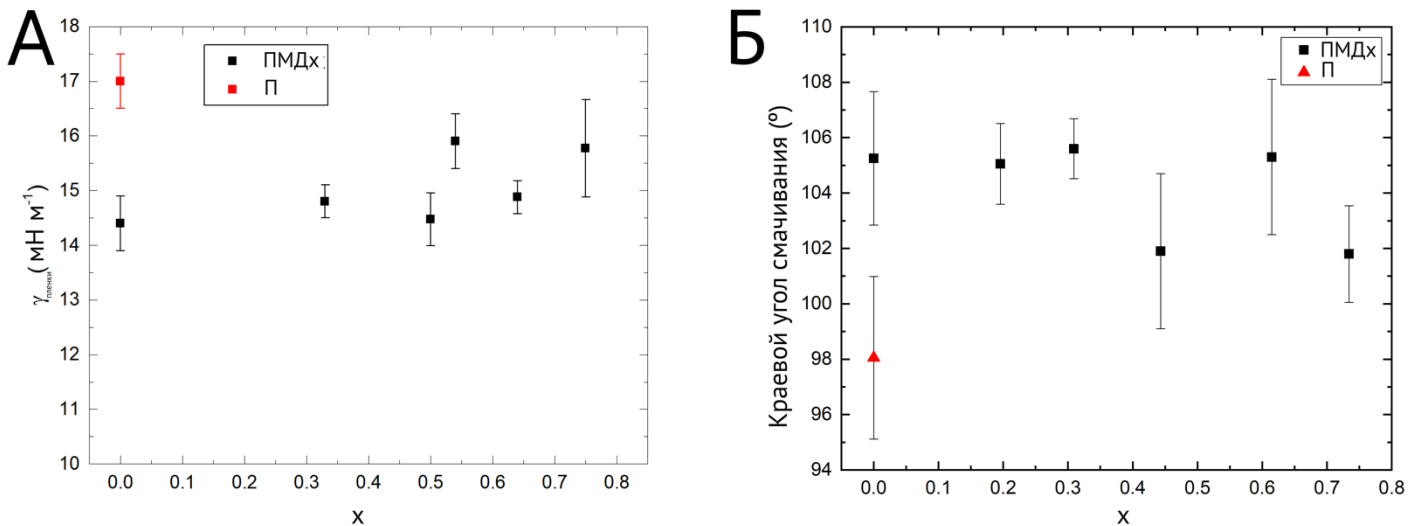


Рисунок 49. Зависимости поверхностной энергии пленок $\gamma_{\text{пленки}}$ (А) и КУС θ_0 для капель воды объемом 10 мкл (Б) от количества моновинил terminated ПДМС (x) в покрытиях ПМДх.

Для твердых тел и эластомеров уравнение Шаттлворта связывает поверхностное напряжение Y и поверхностное натяжение γ следующим образом:

$$(22) Y = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon},$$

где ε — деформация при контакте [115]. Более того, наличие дополнительных (например, электростатических, капиллярных) эффектов, может существенно завышать измеренную энергию адгезии.

Также стоит отметить, что в методе наноиндентирования на определяемый модуль упругости оказывают сильное влияние как толщина тонкой пленки, так и глубина продавливания пленки микросферой [116,117]. Помимо исследованных тонких пленок ПМДх толщиной около 40 нм, модули Юнга были оценены для пленок спПМДх толщиной около 0,5–3 мкм. Зависимости модуля Юнга от мольной доли виПДМС (x) для двух серий образцов показаны на Рис. 50А.

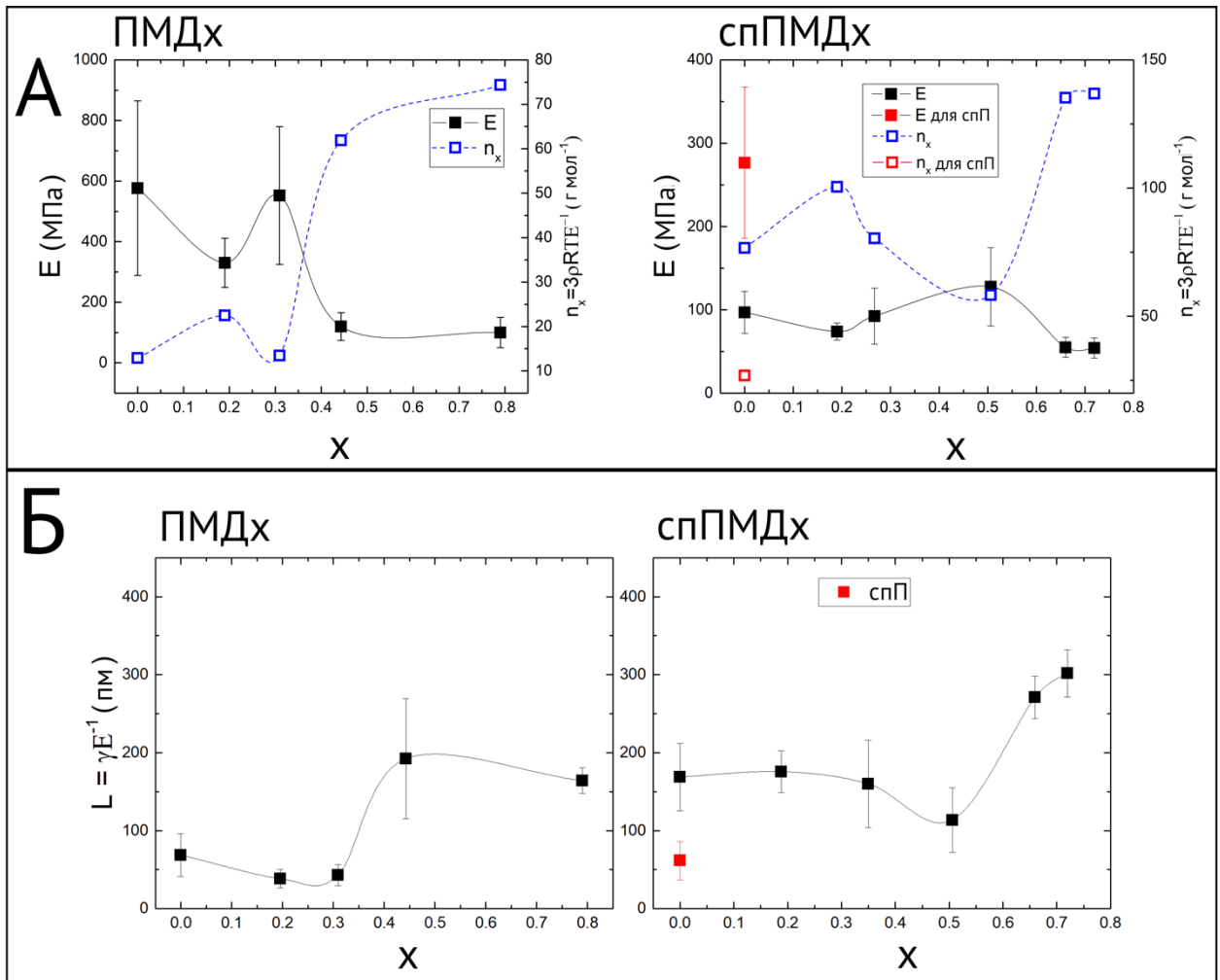


Рисунок 50. А) Зависимости модуля Юнга E (закрашенные квадраты) и длины субцепи $n_x = \frac{3\rho RT}{E}$ (пустые квадраты) от молярного количества виПДМС в покрытиях ПМДх и спПМДх. Б) Зависимости эластокапиллярной длины от молярного количества цепей виПДМС.

Красные квадраты соответствуют сшитой пленке ПДМС из ПМГС, полученной методом spin-coating (спП).

Порядки модулей Юнга для серии ПМДх (100–600 МПа) согласуются с литературными данными: например, в работе [118] для сшитой 1:10 пленки ПДМС толщиной 40 нм было получено $E=300$ МПа. В целом, измеренные модули Юнга ультратонких наноразмерных пленок более чем в 100 раз выше обычных значений для ПДМС материалов (~ 1 МПа) [119]. Резкий рост упругих свойств при утоньшении пленки должен быть обусловлен вкладом поверхностных напряжений в механику пленки, так как отношение площади поверхности к объему становится большим [118]. Увеличение толщины исследуемых пленок от серии ПМДх к серии спПМДх приводит к снижению расчетного модуля Юнга примерно в 2–6 раз (Рис. 50А). Эти значения не согласуются с данными работы [118], где значения $E \sim 1$ МПа были получены для пленок ПДМС, начиная с толщины 1 мкм и более. Эти результаты также могут быть связаны с поверхностным напряжением, которое в случае спПМДх достаточно велико. Типичное значение силы адгезии кантилевера к пленкам спПМДх составляло 5–6 мкН (например, см. Рис. 48А), что в 10 раз выше, чем для толстых 200 мкм пленок ПДМС, исследованных наноиндентированием с помощью аналогичной микросферы [114].

Также следует отметить, что на величину модуля E могут сильно влиять поверхностные дефекты и способ нанесения пленки: постепенное высаживание пленки из раствора CO_2 в случае серии ПМДх может способствовать образованию более неоднородной и рыхлой структуры пленки по сравнению с методикой spin-coating. Тем не менее, полученные значения E были использованы для оценки изменения упругих свойств с ростом числа привитых цепей каждой серии покрытий.

Значительное увеличение загрузки виПДМС (параметр $x > 0,4$ и $x > 0,5$ для ПМДх и спПМДх соответственно) приводит к явному снижению модуля упругости (Рис. 50). Скорее всего, это снижение E может быть связано со снижением степени сшитости матрицы (увеличением молекулярной массы

субцепей n_x) и уменьшением числа звеньев между привитыми боковыми цепями (уменьшение параметра ϕ). Для случая длинных гибких цепей (молекулярная масса исследованных привитых кистей 3000 г моль^{-1}) Jacobs M. и соавторы с помощью скейлингового анализа получили следующую зависимость для структурного модуля системы со щетками:

$$(23) G \sim RT\rho \frac{\phi}{n_x},$$

где ρ — плотность полимера, R — постоянная идеального газа, T — температура.

Для мягких сеток из гибких цепей модуль сдвига при малых деформациях G_0 равен структурному модулю G , а модуль Юнга эластомера равен трехкратному модулю сдвига: $G_0=3E$. Согласно (23), изменение параметров ϕ и n_x приводит к уменьшению модуля Юнга с увеличением количества виПДМС при синтезе пленки. Значение G в (23) отличается от значения $G_{\text{сухая матрица}}$, полученного для полимерных сеток без щеток из классической статистической теории деформации эластомерных сеток, на множитель ϕ :

$$(24) G_{\text{сухая матрица}} = \frac{\rho RT}{n_x} \sim \frac{G}{\phi} \quad [120]$$

Принимая плотность пленки ПДМС равной 1 г см^{-3} [121] и пренебрегая изменением параметра n_g , можно грубо оценить из (24) изменение молекулярной массы субцепи n_x как:

$$(25) n_x = \frac{3\rho RT}{E} \quad (\text{Рис. 50А}).$$

Порядок расчетных n_x близок к литературным данным для сшитых пленок ПДМС и указывает на сильную сшитость матриц [119]. Сильное сшивание пленок может быть связано с возможными реакциями между группами Si-H и Si-OH, возникающими во время вторичных реакций гидролиза/окисления в ПМГС [83]. В отсутствие виПДМС и виПДМСви звенья ПМГС могут полностью реагировать друг с другом, образуя наиболее сшитую и жесткую пленку ПДМС. Например, такая пленка, нанесенная spin-coating (спП),

оказывается более жесткой, чем аналогичные покрытия с привитыми цепями (Рис. 50А, серия спПМДх).

Переход к более вязкой системе (параметр $x > 0,4$ и $x > 0,5$ для ПМДх и спПМДх соответственно, см. Рис. 50Б) закономерно сопровождается увеличением эластокапиллярной длины L , характеризующей баланс поверхностного натяжения и упругости: $L = \frac{\gamma}{E}$, где γ – поверхностное натяжение. Поскольку капля жидкости создает достаточно малое возмущение поверхности пленки ($h_0 \sim \frac{\gamma_{\text{вода}} \sin \theta_0}{E} \sim 1$ нм, см. раздел Скользящие свойства тонких пленок с привитыми боковыми цепями), поверхностное натяжение γ грубо оценивали как поверхностную энергию пленки $\gamma_{\text{пленки}}$ определенную методом Цисмана. Добавление боковых гибких цепей в структуру пленок ПДМС приводит к незначительному снижению поверхностного натяжения (с 17 мН/м до 15 мН/м). В целом отсутствие зависимости поверхностной энергии от числа привитых моновинильных цепей может быть связано с близким химическим составом пленок.

Интересно отметить, что такое отсутствие зависимости поверхностной энергии от числа привитых цепей не выполняется для расплавов полимеров с щетками. Линейное снижение поверхностной энергии с ростом числа боковых цепей связывают со стремлением сшивок и концов боковых цепей ориентироваться вдоль поверхности пленки [122]. В отличие от расплавов наличие химических и физических зацеплений в матрице приводит к увеличению времени релаксации конформации цепей. В сильно переплетенных сшитых системах концам и сшивкам трудно быстро достичь поверхности, поэтому их вклад в минимизацию поверхностной энергии ослабляется.

Для всех серий образцов значение L при низком содержании виПДМС остается постоянным и начинает расти после $x \sim 0,4-0,5$, при этом покрытие становится менее сшитым. Следует также отметить, что, независимо от

толщины пленки и метода ее синтеза, общий характер зависимостей E , n_x , L от x оказывается одинаковым для обеих серий образцов.

6.3. Скользящие свойства пленок

Зависимость силы зацепления от содержания боковых цепей (x)

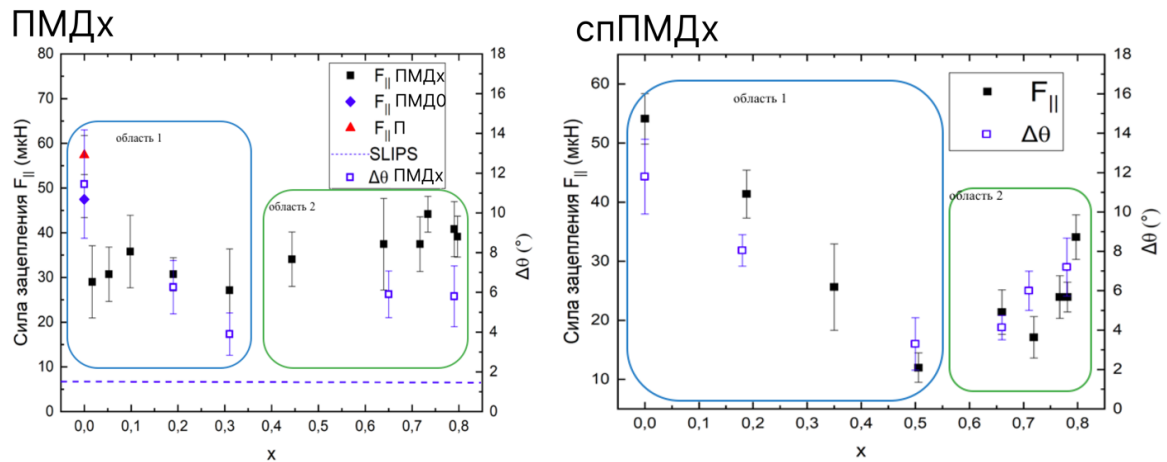


Рисунок 51. Зависимости силы зацепления каплей воды и гистерезиса краевого угла смачивания (КУС) от мольной доли виПДМС (x) в составе покрытий ПМДх и спПМДх. Пунктирная линия соответствует случаю классического покрытия SLIPS из пленки ПДМС, допированной виПДМС.

Из экспериментальных данных углов скольжения рассчитывали силу зацепления. Сила зацепления каплей воды определялась как и ранее: $F_{||} = mg \sin(\alpha)$, где m – масса капли, g – ускорение свободного падения, α – углы скольжения. На кривых $F_{||}(x)$ и $\Delta\theta(x)$ наблюдается минимум для обеих серий образцов (Рис. 51). Значения гистерезиса КУС согласуются с силой зацепления, рассчитанной из углов скольжения. Значения α , $\Delta\theta$, $\theta_{\text{наст}}$ и $\theta_{\text{отст}}$ являются характерными для покрытий из ПДМС пленок и согласуются с литературными данными [123]. На графиках можно выделить две характерные области с разными скользящими свойствами.

Поскольку нормальная составляющая капиллярной силы:

$$(26) F_{\text{капиллярная } n} = \gamma_{\text{вода}} \sin \theta_0$$

остаётся постоянной при увеличении доли виПДМС (в силу постоянства θ_0 , см. Рис. 49Б), на силу зацепления определяющее влияние оказывает

взаимодействие тройной линии контакта с химическими дефектами и дефектами поверхности как на молекулярном, так и на более огрубленных масштабах [47,54]. Значения F_{\parallel} оказываются ниже для пленок, полученных методом spin-coating. Наименьшая сила зацепления капель воды наблюдалась для покрытий ПМД30 и спПМД50 (25 мкН и 12 мкН соответственно). Четырехкратное и двукратное снижение силы F_{\parallel} по сравнению с покрытиями с $x=0$ наблюдается для серий спПМДх и ПМДх соответственно. Более резкое уменьшение F_{\parallel} и низкие значения силы зацепления для покрытий спПМДх, могут быть связаны с уменьшением количества неоднородностей на поверхности покрытия, а также с более плавным переходом от пиков неоднородностей к плато (Рис. 52).

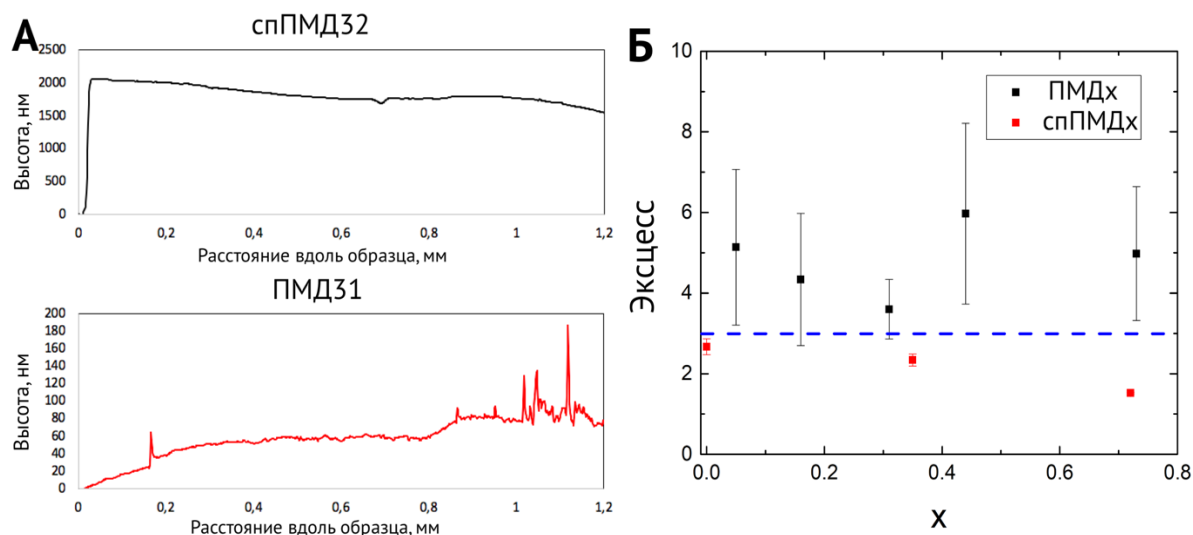


Рисунок 52. А) Типичные профили полимерных покрытий спПМДх и ПМДх, полученные методом профилометрии. В) Значения параметра эксцесса (Kurtosis) для образцов ПМДх (черные точки) и спПМДх (красные точки). Синяя пунктирная линия соответствует значению эксцесса нормального распределения, Kurtosis=3.

Несмотря на меньшее среднеарифметическое отклонение высоты неоднородностей от базовой линии ($R_a = 9$ и 140 нм для серий ПМДх и спПМДх соответственно, см. Рис. 45В и Рис. 46), значения эксцесса оказываются значительно выше 3 для образцов, наносимых из растворов CO_2 под давлением. Высокие значения эксцесса указывают на более резкую форму

профиля шероховатостей (значение 3 соответствует форме гауссова распределения). Для образцов спПМДх значения эксцесса составляют около 2, а период неоднородностей намного больше, чем для серии ПМДх. Таким образом, более “остроконечные” шероховатости поверхности для серии ПМДх способствуют более сильному зацеплению тройной линии и росту силы зацепления и гистерезиса. Снижение зацеплений тройной линии контакта за неоднородности поверхности спПМДх приводит к более резкому снижению силы зацепления по сравнению с покрытиями ПМДх, которые в свою очередь характеризуются приблизительно постоянными значениями параметра шероховатости R_a . Тем не менее, разница в морфологии не меняет характера зависимости $F_{||}(x)$.

Можно выделить два основных вклада, определяющих зацепление капель за подложку: молекулярная реорганизация в области тройной линии контакта и деформация пленки, определяемая упругими свойствами покрытия. Различие в изменении силы зацепления в областях I и II можно объяснить различием этих двух вкладов. Для объяснения наблюдаемых зависимостей сравним углы скольжения с эластокапиллярной длиной L покрытий (Рис. 53).

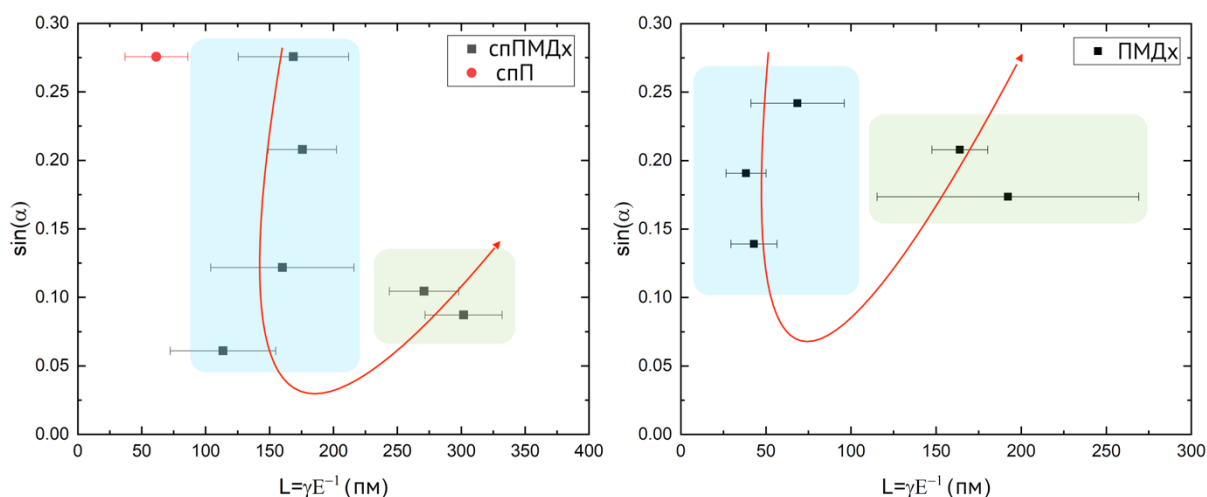


Рисунок 53. Зависимость синуса угла скольжения от эластокапиллярной длины L . Красные линии соответствуют росту виПДМС в составе покрытия. Различие в силе зацепления в областях I и II можно объяснить различиями в молекулярной реорганизации в области тройной линии и деформации пленки.

А) Первая область, снижение силы зацепления

Это область значений мольных долей, x , от 0 до 0,4–0,5. В этой области наблюдается значительное снижение силы зацепления (Рис. 51) при постоянном в пределах погрешности модуле Юнга (Рис. 50). Согласно молекулярно-кинетической теории (МКТ), движение тройной линии контакта определяется скоростью адсорбции и десорбции молекул жидкости на поверхности твердого тела. Тройной линии необходимо преодолеть потенциальный барьер для «прыжка» по поверхности от одной молекулы к другой. Значительное уменьшение углов скольжения с ростом количества жидких привитых цепей может быть связано со способностью полимерных щеток свободно вращаться вдоль линии контакта [58,124]. Аналогичное поведение наблюдалось для покрытий на основе скользких омнифобных ковалентно привитых жидкостей (SOCAL), предложенных группой профессора Маккарти [53,124,125]. Появление жидкой иммобилизованной фазы на поверхности покрытия приводит к минимизации силы зацепления $F_{||}$.

Также следует отметить, что даже самые скользкие пленки (с наименьшей силой зацепления) с привитыми боковыми цепями имеют более высокие углы скольжения, чем классические SLIPS из сшитой полимерной матрицы, пропитанной виПДМС (синяя пунктирная линия на Рис. 51). Это можно объяснить тем, что в случае SLIPS сила зацепления обеспечивается только силой вязкого трения на границе раздела вода/лубрикант, что дает чрезвычайно низкие значения силы зацепления.

Б) Вторая область, рост силы зацепления

Во второй области система становится менее сшитой (о чем свидетельствует значительное снижение модулей упругости и увеличение параметра n_x). Значительное увеличение эластокапиллярной длины свидетельствует об увеличении вязких свойств пленок. Деформацию пленки за счет капиллярной нормальной силы $\gamma_{water} \sin \theta_0$ в области тройной линии контакта согласно подходу Шанахана - де Жена можно оценить как:

$$(27) h_0 \simeq \frac{\gamma_{water} \sin \theta_0}{E}.$$

Несмотря на растущее количество привитых цепей и неизменную в пределах погрешности шероховатость поверхности (Рис. 45В, Рис. 46), деформация за счет капиллярных сил приводит к более высокой силе зацепления. В случае исследованных пленок параметр h_0 возрастает в несколько раз при переходе от первой ко второй области, что может приводить к росту потенциального барьера между поверхностью и тройной линией (например, F_{\parallel} растет в 1,7 раза при увеличении h_0 от 0,1 до 0,7 нм для пленок ПМД33 и ПМД76).

Эти результаты можно сравнить, например, с поведением капель на биологических тканях. Согласно работе [67], сила зацепления для капель 10%-ного водного раствора диметилсульфоксида увеличилась в 1,7 раза при снижении жесткости подложек из клеток HeLa в 8 раз, при этом модуль молекулярной реориентации G_s оставался постоянным. Модуль G_s не имеет известной связи с объемным модулем упругости пленки и характеризует межмолекулярное взаимодействие между подложкой и растворителем только в самом верхнем слое твердого тела (см. раздел Влияние вязкоэластичности поверхности на силу зацепления в Главе 1) [67]. На параметр G_s сильно влияет различие функциональных групп, их подвижность, длина цепи, концентрация функциональных групп внутри молекулы и т. д. Если все функциональные группы на поверхности идентичны, то не возникает разницы в поверхностном потенциале любых двух мест на твердом теле (предельный случай $G_s = \infty$). При низких концентрациях виПДМС как моно-, так и дивинил терминированные цепи могут выступать в качестве боковых цепей (см. раздел «Упругие свойства тонких пленок»). В этом случае вдоль поверхности могут переориентироваться как бутильные, так и винильные группы на концах виПДМС и виПДМСви соответственно. При высоких концентрациях виПДМС количество идентичных бутильных групп на поверхности растет. С одной стороны, идентичность функциональных групп на поверхности должна приводить к снижению потенциала для создания силы зацепления. По-

видимому, в области II снижение упругости пленки и рост деформации в области тройной линии контакта оказывают решающее влияние на изменение силы зацепления, несмотря на ослабление межмолекулярного взаимодействия между водой и молекулами пленки вблизи тройной линии.

Аналогичное изменение углов скольжения с ростом числа привитых цепей в структуре ПДМС-пленок наблюдалось в работе [38] (см. Рис. 7 в литературном обзоре). Авторы выдвинули гипотезу о взаимосвязи между антиадгезионными свойствами и вязкоупругостью пленок, что подтверждается нашими результатами, демонстрирующими корреляцию между снижением модуля E и ростом силы зацепления при увеличении числа привитых цепей.

Интересно также сравнить полученные результаты с работой Флэгга и Маккарти [123]. Они наблюдали аналогичную немонотонную зависимость гистерезиса КУС с увеличением длины ПДМС цепей, химически иммобилизованных на поверхности кремния. Минимум гистерезиса КУС (соответствующий минимуму силы зацепления) наблюдался при определенной длине цепи, за которым следовал рост его при больших значениях длины привитых цепей. Авторы предлагают два возможных качественных объяснения такой зависимости. Первый предполагает, что более длинные полимерные цепи ориентируются по поверхности капли воды и препятствуют движению тройной линии. Второй рассматривает деформацию покрытия ПДМС в области линии контакта, которое должно реструктурироваться, чтобы происходило движение тройной линии. Второе объяснение деформации поверхности хорошо согласуется с нашим предположением о том, что сила зацепления возрастает за счет размягчения и более выраженной деформации полимерной пленки.

Как обсуждалось выше, молекулы ПМГС могут сшиваться друг с другом из-за присутствия групп Si-H и Si-OH, образующихся в результате вторичных реакций. В связи с этим было интересно изучить концепцию создания покрытия без добавления сшивающего агента виПДМСви (покрытие ПМ42). Оптимальное содержание моновинила (обеспечивающее наименьшие углы

скольжения) было выбрано на основании полученных зависимостей $F_{||}(x)$ для серий ПМДх и спПМДх. Покрытие ПМ42 на кремниевой подложке демонстрировало угол скольжения, равный 6° и $F_{||} = 21$ мкН. На поверхности с более сложной морфологией (ткани) также наносили состав покрытия ПМ42 из раствора CO_2 под давлением (см. раздел Одностадийный синтез гелевых ПДМС покрытий с привитыми цепями в средах CO_2 под давлением на тканях в Главе 2).

Устойчивость к смачиванию спиртовыми растворами и тест на стабильность

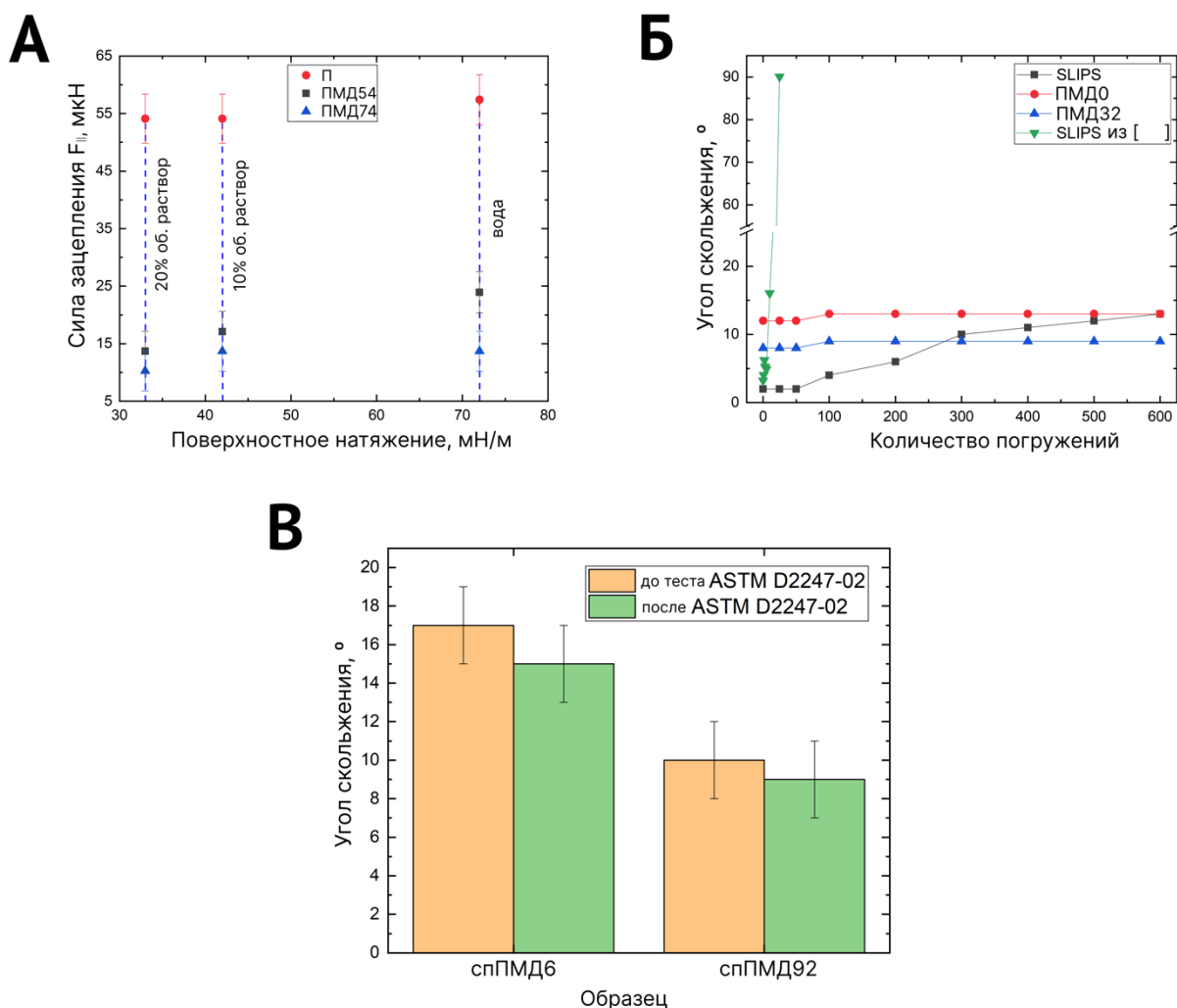


Рисунок 54. А) Углы скольжения тестовых капель объемом 20 мкл, измеренные на покрытиях ПМД и на сшитой ПДМС пленке из чистого ПМГС (П). 20% и 10% об. растворы соответствуют смесям изопропанол:вода 20:80 и 10:90. Вертикальные пунктирные линии соответствуют различным тестовым жидкостям. Б) Устойчивость различных типов покрытий к погружениям в воду. SLIPS – матрица ПМД, пропитанная

виПДМС, SLIPS из [126] – фторированные SLIPS, рассмотренные в Главе 4. В) Углы скольжения каплей воды объемом 20 мкл до и после 7-часовой выдержки образцов во влажной камере при относительной влажности 100% и температуре 38 ± 2 °С.

Углы скольжения уменьшаются с уменьшением поверхностной энергии тестовой жидкости для покрытий ПМДх, а также для пленки из сшитого ПМГС (П) (Рис. 54). Этот результат можно объяснить уменьшением полярной составляющей поверхностной энергии тестовой жидкости при переходе от воды к более концентрированным спиртовым изопропанольным растворам (например, полярные вклады в поверхностное натяжение воды и 10% об. водного раствора изопропанола, равны $\gamma_{water\ polar} = 50,8$ мН м⁻¹ и $\gamma_{alc.solution\ polar} = 12,6$ мН м⁻¹ соответственно) [127]. Дополнительный вклад в адгезию каплей воды к подложке вносит диполь-дипольное взаимодействие. В то же время поверхностная энергия каплей спиртового раствора в большей степени определяется дисперсионной составляющей. Уменьшение силы зацепления при переходе от полярных к менее полярным тестовым жидкостям согласуется с литературными данными и является «типичным» для поверхностей с привитыми жидкими цепями (SOCAL) [43,126].

Стабильность пленок определяли путем измерения углов скольжения после многократного погружения кремниевых пластин с покрытием в дистиллированную воду (Рис. 54Б). Пленки с химически привитыми цепями (ПМД32), нанесенные в СО₂ под давлением, демонстрируют устойчивость на протяжении всех 600 циклов погружения. Постоянство углов скольжения также подтверждает эффективность промывки СО₂ под давлением, которая полностью удаляет непрореагировавшие компоненты из готовых образцов. Покрытия с физически импрегнированным маслом (SLIPS) постепенно теряют свои свойства за счет вымывания жидкой фазы и деградируют до свойств исходных матриц (ПМД0). То же самое происходит с фторированными покрытиями (SLIPS, описанные в Главе 4), но намного быстрее. Также было проведено исследование устойчивости образцов к 100 % относительной влажности (согласно методике ASTM D2247-02) (Рис. 54В). Углы скольжения

капель воды измерялись до и после выдерживания образцов в климатической камере. Наблюдаемое небольшое улучшение в пределах погрешности скользких свойств может быть связано с нагревом образцов до 38 °С в ходе эксперимента: повышение температуры может привести к переориентации цепочек и незначительной минимизации поверхностной энергии пленок. В результате, покрытия сохраняли свои свойства после воздействия влажности.

Нанесение пленок на ткани из растворов CO₂ под давлением

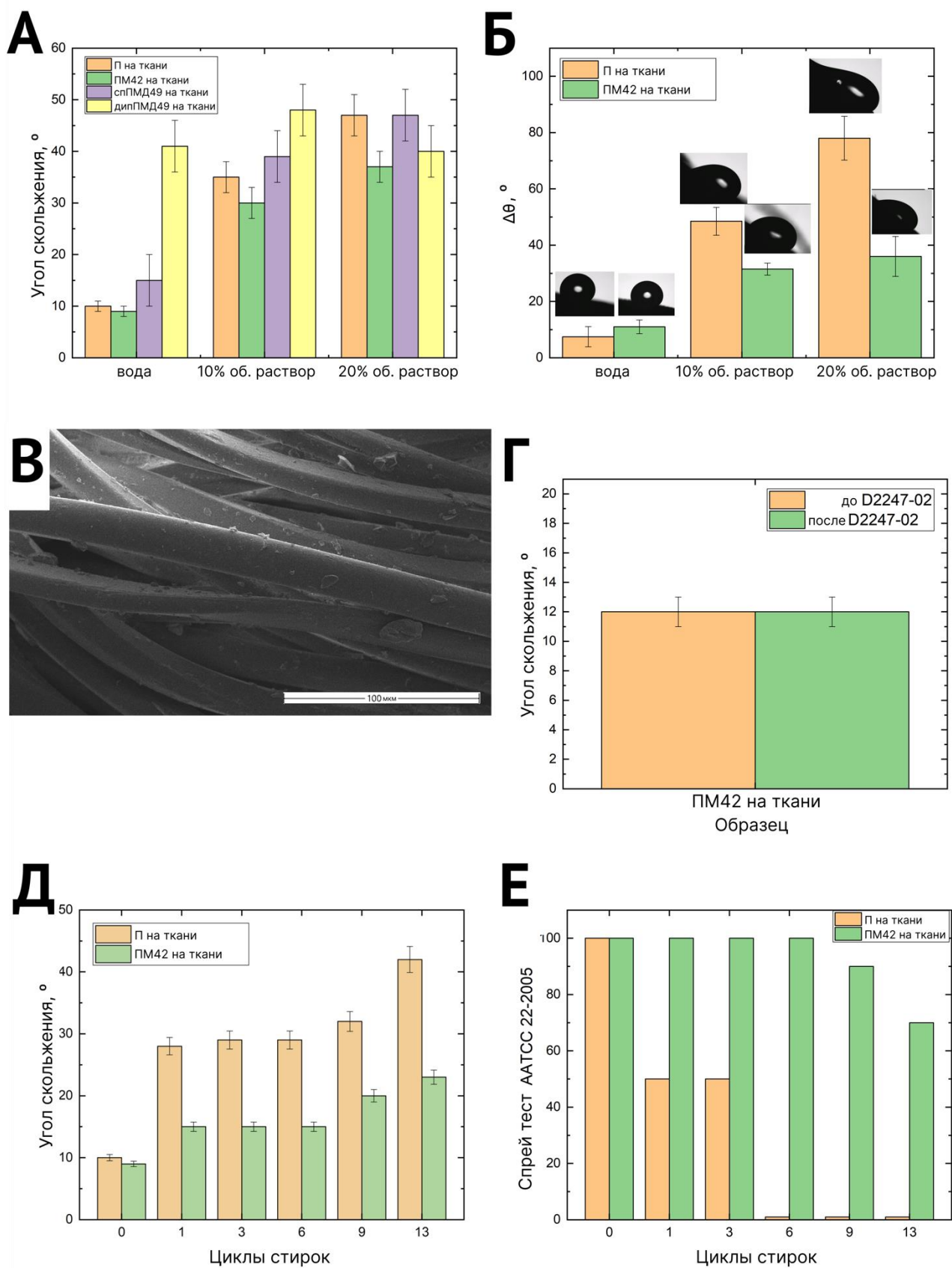


Рисунок 55. А) Углы скольжения тестовых капель объемом 20 мкл воды и смесей изопропанол:вода 20:80 и 10:90 на шитой пленке из ПМГС (П на ткани), пленке ПДМС с

привитыми щетками, нанесенными из раствора CO_2 под давлением (ПМ42 на текстиле), а также методами spin-coating (спПМД49 на текстиле) и погружения (дипПМД49 на текстиле). Б) Гистерезис КУС для тех же образцов. В) СЭМ изображение волокон ткани, покрытых тонкой пленкой ПДМС с привитыми щетками. Г) Углы скольжения капель воды объемом 20 мкл до и после 7-часовой экспозиции покрытий на ткани во влажной камере при относительной влажности 100% и температуре $38 \pm 2^\circ\text{C}$. Д) Углы скольжения капель воды и Е) спрей-тест ААТСС 22 до и после 1, 3, 6, 9 и 13 циклов стирки ткани полиэтилентерефталата с покрытиями, нанесенными из CO_2 под давлением.

Важным преимуществом нанесения из растворов CO_2 под давлением, является возможность нанесения полимерной композиции на подложки различной сложной морфологии (например, ткани). Микрофотографии, полученные с помощью СЭМ, подтверждают успешное нанесение покрытия на каждое волокно ткани (Рис. 55В), в то время как нанесение методом spin- и dip-coating (спПМД49 на ткани и дипПМД49 на ткани) приводит к образованию полимерной пленки между волокнами (Рис. 56).

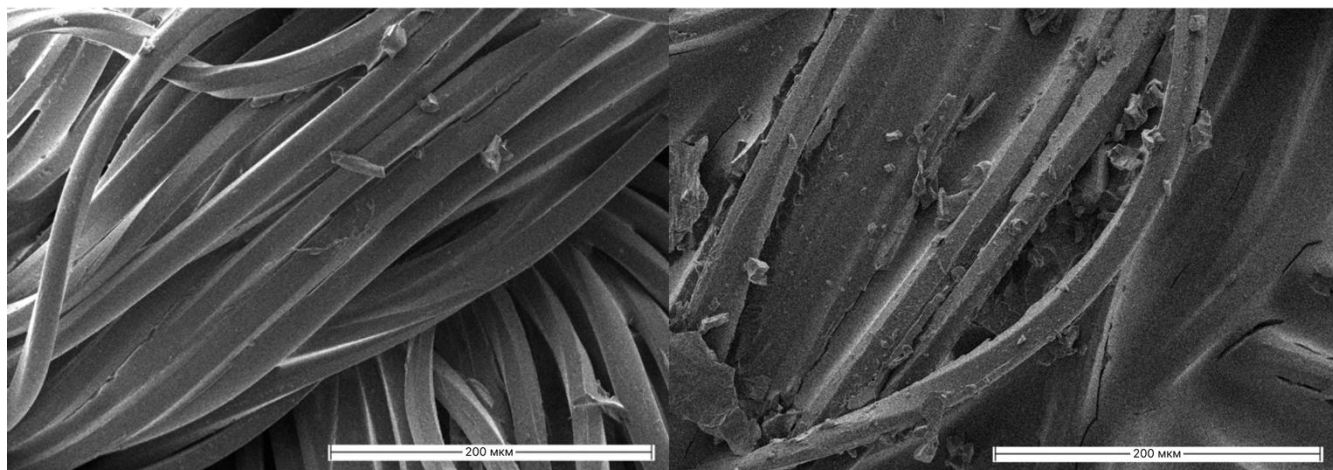


Рисунок 56. Микрофотографии СЭМ для покрытия спПМД49 на ткани, полученные методом spin-coating (слева) и для покрытия дипПМД49 методом погружения ткани в раствор dip-coating (справа).

В случае осаждения пленок из раствора CO_2 под давлением при скольжении капли по модифицированному текстилю ожидается, что капля будет находиться в состоянии Касси-Бакстера из-за воздушного зазора между волокнами ткани, что выражается в высоких КУС для капель воды, наблюдаемых на снимках Рис. 52Б. Достаточно низкие значения гистерезиса КУС наблюдаются на тканях с покрытием из сшитой пленки ПМГС (покрытие П на ткани) (Рис. 55Б). Введение в состав покрытия привитых цепочек позволяет снизить гистерезис КУС для капель 10 и 20% водного раствора

изопропанола по сравнению с П покрытием. В то же время неравномерное нанесение покрытия в случае образцов спПМД49 и дипПМД49 на ткань приводит к более высоким углам скольжения для всех тестируемых жидкостей. Уменьшение поверхностной энергии тестовых жидкостей приводит к закономерному увеличению гистерезиса КУС. Покрытия оказались неустойчивыми к смачиванию растворами изопропанол/вода с 30% объемной концентрацией спирта и выше, а также к ряду предельных углеводородов, таких как гексадекан, тетрадекан и др. Скорее всего, добиться устойчивости покрытий к смачиванию предельными углеводородами удастся в случае использования фторированных полимеров для синтеза: это позволит значительно снизить поверхностную энергию пленок.

В результате испытания покрытия ПМ42 на устойчивость к 100% влажности по методу ASTM D2247-22 не было обнаружено ухудшения свойств или изменения внешнего вида покрытий в течение 7 часов; углы скольжения для капель воды остались прежними (Рис. 55Г).

Устойчивость покрытий к машинной стирке также изучалась для образцов покрытий ПМ42 и П на ткани (Рис. 54Д,Е). В целом, устойчивость к стиркам выросла при добавлении боковых цепей в покрытие: образец П на ткани полностью утратил свои свойства по результатам спрей-теста ААТСС 22-2005 уже после 6 стирок, в то время как ПМ42 на ткани деградировало только до 70 баллов после 13 циклов стирок. 70 баллов спрей-теста соответствуют частичному смачиванию поверхности образца, 100 баллов соответствует отсутствию смачивания образца, а 0 баллов соответствует полному смачиванию образца. Углы скольжения увеличились с 10° до 42° для покрытия П и с 9° до 23° для ПМ42 после 13 циклов стирки.

Предлагаемый подход может быть перспективен для разработки экологически чистого процесса нанесения нефторированных долговечных водоотталкивающих покрытий на тканях.

Краткие выводы к главе 6

Предложена новая методика синтеза полимерных покрытий на основе полидиметилсилоксана с привитыми боковыми цепями в растворах диоксида углерода под давлением. Были получены тонкие равномерные пленки покрытий толщиной порядка 40 нм на плоских кремниевых подложках и тканях.

Получена экспериментальная зависимость силы зацепления и гистерезиса краевых углов смачивания (КУС) капель воды от числа привитых цепей для пленок на гладких кремниевых подложках. Произведено детальное сравнение двух подходов к синтезу таких пленок: из растворов в субкритическом CO_2 и методом spin-coating. Показано, что толстые микронные пленки, получаемые методом spin-coating, обладают более равномерной поверхностью, в отличие от пленок, наносимых из растворов CO_2 под давлением. Показано, что зависимости силы зацепления и гистерезиса КУС от количества боковых цепей являются немонотонными вне зависимости от методики синтеза и характера шероховатостей пленок на гладких кремниевых подложках. Наблюдаемые минимумы в зависимостях силы зацепления и гистерезиса КУС согласуются с литературными данными для аналогичных систем. Более выраженный минимум для пленок, полученных методом spin-coating, может быть связан с более гладкой поверхностью пленок. Для дополнительного анализа наблюдаемого эффекта были проанализированы упругие свойства покрытий. Для всех типов пленок с помощью АСМ методом наноиндентирования были получены и рассчитаны согласно модели Джонсона-Кендалла-Робертса модули Юнга.

Выявлена явная корреляция между силой зацепления и упругими свойствами покрытий. При малом количестве привитых боковых цепей рост их числа в покрытии ведет к снижению силы зацепления, так как гибкие щетки способны эффективно переориентироваться и снижать зацепления тройной линии капли. Показано, что при большом количестве боковых цепей, выявленный

рост силы зацепления может быть связан с размягчением слабо сшитой матрицы и деформацией пленки в области тройной линии контакта.

Впервые показано, что даже без добавления дополнительного сшивающего агента возможно получение скользких устойчивых покрытий на основе полиметилгидросилоксана и моновинил терминированного ПДМС на тканях в среде CO_2 под давлением. При этом сшивание матрицы происходит за счет вторичных реакций между гидридными и гидроксильными группами, возникающих в результате неконтролируемого гидролиза ПМГС в условиях окружающей среды. Для таких покрытий получены более низкие углы скольжения для капель воды и водно-спиртовых смесей по сравнению с аналогичными ПДМС покрытиями без привитых боковых цепей. Устойчивость покрытий на тканях к стирке также значительно повышается при добавлении боковых цепей виПДМС. При этом образующееся покрытие не заполняет пространство между волокнами, сохраняя пористость ткани в отличие от рассмотренных покрытий, полученных методами spin- и dip-coating.

Выводы

1. В среде СК CO_2 получены новые стойкие омнифобные сополимерные покрытия на основе перфторалкилметакрилатов со сниженным содержанием фторуглеродных звеньев за счет добавления звеньев винилпивалата, но с сохранением, за счет высокой степени однородности морфологии, выраженных олеофобных свойств, сверхгидрофобности и несмачиваемости водно-спиртовыми смесями — в сравнении с гомополимерными покрытиями. Реализованная процедура сшивания позволила существенно повысить устойчивость покрытий в циклах стирок.
2. Из доступного и недорогого перфтор-2-метил-2-пентена был синтезирован новый мономер 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)октилметакрилат, содержащий перфтор-третгексильную группу. Методом радикальной полимеризации в среде СК CO_2 были получены полимеры на его основе (хС6 и хС6-ОН) с выходом более 65 мас.%. Хотя для покрытий из такого полимера с разветвленной перфтортретгексильной группой в боковой цепи мономера хС6 не наблюдалось устойчивости к смачиванию предельными углеводородами, получаемые сшитые сополимерные покрытия на основе хС6-ОН позволяют придавать текстильным материалам стабильные сверхгидрофобные свойства и обладают улучшенной адгезией к ткани по сравнению с гомополимерным покрытием хС6.
3. Предложенная методика одноэтапного синтеза позволяет успешно получать гладкие тонкие омнифобные гелевые SLIPS-покрытия в среде СК CO_2 . Полученные покрытия демонстрируют устойчивость к смачиванию широким спектром тестовых жидкостей от воды до предельных углеводородов. При этом показано, что свойствами гелевых покрытий можно эффективно управлять, меняя степень набухания пленок.

4. Показано, что для изученных тонких гелевых покрытий на основе фторметакрилатов сила зацепления капель воды и гексадекана резко падает с ростом степени набухания покрытий; данная зависимость хорошо согласуется с моделью гистерезиса Жоани и де Жена. Продемонстрировано, что с помощью сверхкритической импрегнации возможно контролируемо варьировать микросодержания лубриканта в покрытии и таким образом управлять силой зацепления капель тестовых жидкостей на поверхности.
5. Получены стойкие скользкие ПДМС-покрытия с привитыми цепями на гладких подложках и тканях в среде CO_2 под давлением. Показано, что сила зацепления капель за покрытия на кремниевых подложках сначала снижается с ростом числа привитых цепей, а затем растет, что может быть связано со снижением упругих свойств пленок.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus:

[A1] Казарян П.С. Омнифобные покрытия на основе сополимеров винилпивалата и перфторгексилэтилметакрилата, получаемые в сверхкритическом диоксиде углерода / Казарян П. С. , Зефилов В. В. , Эльманович И. В., Стаханов А.И., Кондратенко М.С., Хохлов А.Р. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2019. — Т. 61, № 2. — С. 134–138. Вклад автора — 0,7.

Kazaryan P.S. Omniphobic coatings based on vinyl pivalate–perfluorohexylethyl methacrylate copolymers formed in supercritical carbon dioxide / Kazaryan P.S., Zefirov V.V., El'manovich I.V., Stakhanov A.I., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. // Polymer Science, Series A. — 2019. — Vol. 61, no. 2. — P. 157–161. IF= 1 (WoS); Вклад автора — 0,7.

[A2] Kazaryan P.S. Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide / Kazaryan Polina S., Tyutyunov Andrey A., Kondratenko Mikhail S., Elmanovich Igor V., Stakhanov Andrey I., Zefirov Vadim V., Gallyamov Marat O., Blagodatskikh Inesa V., Khokhlov Alexey R // Journal of Supercritical Fluids. — 2019. — Vol. 149. — P. 34–41. IF=4,577 (WoS); Вклад автора — 0,4.

[A3] Казарян П.С. Гидрофобные свойства пленок сополимера винилпивалата и 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксооктилметакрилата, получаемых в сверхкритическом диоксиде углерода / Казарян П.С., Тютюнов А.А., Стаханов А.И., Зефиоров В.В., Галлямов М.О., Кондратенко М.С., Хохлов А.Р. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2020. — Т. 490, № 1. — С. 62–66. Вклад автора — 0,4.

Kazaryan P.S. Hydrophobic Properties of Poly(vinyl pivalate-co-1H,1H-perfluoro-4-methyl-3,6-dioxaoctyl methacrylate) Fabricated in Supercritical Carbon Dioxide // Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. // Doklady Physical Chemistry. — 2020. — Vol. 490, no.1 — P. 4–7. IF=0,9 (WoS); Вклад автора — 0,4.

[A4] Казарян П.С. Взаимосвязь омнифобных свойств и степени набухания SLIPS-покрытий на основе тонких пленок полимерных гелей / Казарян П.С., Харитоновна Е.П., Макаев С.В., Гулин А.А., Кондратенко М.С. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2021. — Т. 497, № 1. — С. 41–47. Вклад автора — 0,7.

Kazaryan P.S. Relationship between the Omniphobic Properties and the Swelling Degree of SLIPS Coatings Based on Polymer Gel Thin Films / Kazaryan P.S., Kharitonova E.P., Makaev S.V., Gulin A.A., Kondratenko M.S. // Doklady Physical Chemistry. — 2021. — Vol. 497, no. 1. — P. 28–33. IF=0,9 (WoS); Вклад автора — 0,7.

[A5] Kazaryan P.S. Reducing the contact angle hysteresis of thin polymer films by oil impregnation in supercritical carbon dioxide / Kazaryan Polina S., Agalakova Maria A., Kharitonova Elena P., Gallyamov Marat O., Kondratenko Mikhail S. // Progress in Organic Coatings. — 2021. — Vol. 154. — P. 106202(1-10). IF = 6,6 (WoS); Вклад автора — 0,7.

[A6] Kazaryan P.S. Study of the droplet pinning force in the transition from dry to liquid-infused thin polymer films / Kazaryan P.S., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S. // Langmuir. — 2022. — Vol. 38, no. 3. — P. 1114–1123. IF = 3,9 (WoS); Вклад автора — 0,7.

[A7] Kazaryan P.S. Dependence of slippery and elastic properties of thin polymer films on the grafted flexible sidechain amount / Kazaryan Polina S., Gritsevich Daniil K., Gallyamov Marat O., Pestrikova Anastasiya A., Gulin Alexander A., Kirianova Alina V., Kondratenko Mikhail S. // Langmuir. — 2023 — Vol. 39, no. 20. — P. 7029–7045. IF = 3,9 (WoS); Вклад автора — 0,4.

Другие работы автора по тематике получения функциональных материалов с помощью СК CO₂

Kazaryan P.S. Supercritical impregnation of chitosan sponges with 17 β -estradiol / M. S. Rubina, A. A. Pestrikova, P. S. Kazaryan et al. // JOURNAL OF CO₂ UTILIZATION. — 2022. — Vol. 62. — P. 102106.

Список литературы

1. Salimi E. Omnipophobic surfaces: state-of-the-art and future perspectives // J. Adhes. Sci. Technol. 2019. Vol. 33, № 12. P. 1369–1379.
2. Roura P., Fort J. Local thermodynamic derivation of Young's equation // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 272, № 2. P. 420–429.
3. Nishino T., Meguro M., Nakamae K. et al. The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment // Langmuir. 1999. Vol. 15, № 13. P. 4321–4323.

4. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* 1936. Vol. 28, № 8. P. 988–994.
5. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // *Trans. Faraday Soc.* 1944. Vol. 40. P. 546.
6. Wang Z., Elimelech M., Lin S. Environmental Applications of Interfacial Materials with Special Wettability // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50, № 5. P. 2132–2150.
7. Ghosh U.U., Nair S., Das A. et al. Replicating and resolving wetting and adhesion characteristics of a Rose petal // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2019. Vol. 561. P. 9–17.
8. Myint M.T.Z., Hornyak G.L., Dutta J. One pot synthesis of opposing ‘rose petal’ and ‘lotus leaf’ superhydrophobic materials with zinc oxide nanorods // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 415. P. 32–38.
9. Furmidge C.G.L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention // *J. Colloid Sci.* 1962. Vol. 17, № 4. P. 309–324.
10. Cengiz U., Gendec N.A., Kaya N.U. et al. Mechanical and thermal properties of perfluoroalkyl ethyl methacrylate–methyl methacrylate statistical copolymers synthesized in supercritical carbon dioxide // *J. Fluor. Chem.* 2011. Vol. 132, № 5. P. 348–355.
11. Signori F., Lazzari M., Castelvetro V. et al. Copolymers of Isopropenyl Alkyl Ethers with Fluorinated Acrylates and Fluoroacrylates: Influence of Fluorine on Their Thermal, Photochemical, and Hydrolytic Stability // *Macromolecules.* 2006. Vol. 39, № 5. P. 1749–1758.
12. Zhan X., Yan Y., Zhang Q. et al. A novel superhydrophobic hybrid nanocomposite material prepared by surface-initiated AGET ATRP and its anti-icing properties // *J Mater Chem A.* 2014. Vol. 2, № 24. P. 9390–9399.
13. Ni H., Li X.H., Hu Y.Y. et al. Surface Structure of Spin-Coated Fluorinated Polymers Films Dominated by Corresponding Film-Formation Solution/Air Interface Structure // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 45. P. 24151–24160.

14. Chen H., Zhou G.B., Cai Z.Q. et al. Correlation Between Crystallization Behavior Of Fluorinated Acrylate Copolymers And The Surface Wetting Property Of Their Films: Correlation Between Crystallization Behavior Of Fluorinated Acrylate Copolymers And The Surface Wetting Property Of Their Films // *Acta Polym. Sin.* 2012. Vol. 011, № 12. P. 1454–1460.
15. Buck R.C., Franklin J., Berger U. et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins // *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2011. Vol. 7, № 4. P. 513–541.
16. Wang Z., DeWitt J.C., Higgins C.P. et al. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, № 5. P. 2508–2518.
17. Frömel T., Knepper T.P. Biodegradation of Fluorinated Alkyl Substances // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 208* / ed. De Voogt P. New York, NY: Springer New York, 2010. Vol. 208. P. 161–177.
18. Conder J.M., Hoke R.A., Wolf W. et al. Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, № 4. P. 995–1003.
19. Rayne S., Forest K. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods // *J. Environ. Sci. Health Part A.* 2009. Vol. 44, № 12. P. 1145–1199.
20. Clarke B.O., Smith S.R. Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids // *Environ. Int.* 2011. Vol. 37, № 1. P. 226–247.
21. Vestergren R., Cousins I.T. Tracking the Pathways of Human Exposure to Perfluorocarboxylates // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, № 15. P. 5565–5575.
22. Tuteja A., Choi W., Ma M. et al. Designing Superoleophobic Surfaces // *Science.* 2007. Vol. 318, № 5856. P. 1618–1622.
23. Liu T. “Leo”, Kim C.-J. “Cj.” Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids // *Science.* 2014. Vol. 346, № 6213. P. 1096–1100.

24. Cao L., Price T.P., Weiss M. et al. Super Water- and Oil-Repellent Surfaces on Intrinsically Hydrophilic and Oleophilic Porous Silicon Films // *Langmuir*. 2008. Vol. 24, № 5. P. 1640–1643.
25. Chu Z., Seeger S. Superamphiphobic surfaces // *Chem Soc Rev*. 2014. Vol. 43, № 8. P. 2784–2798.
26. Poetes R., Holtzmann K., Franze K. et al. Metastable Underwater Superhydrophobicity // *Phys. Rev. Lett*. 2010. Vol. 105, № 16. P. 166104.
27. Milionis A., Bayer I.S., Loth E. Recent advances in oil-repellent surfaces // *Int. Mater. Rev*. 2016. Vol. 61, № 2. P. 101–126.
28. Wong T.-S., Kang S.H., Tang S.K.Y. et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature*. 2011. Vol. 477, № 7365. P. 443–447.
29. Zeng X., Guo Z., Liu W. Recent advances in slippery liquid-infused surfaces with unique properties inspired by nature // *Bio-Des. Manuf*. 2021. Vol. 4, № 3. P. 506–525.
30. Sotiri I., Tajik A., Lai Y. et al. Tunability of liquid-infused silicone materials for biointerfaces // *Biointerphases*. 2018. Vol. 13, № 6. P. 06D401.
31. Zhang D., Xia Y., Chen X. et al. PDMS-Infused Poly(High Internal Phase Emulsion) Templates for the Construction of Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces with Self-cleaning and Self-repairing Properties // *Langmuir*. 2019. P. [acs.langmuir.9b01115](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01115).
32. Kreder M.J., Daniel D., Tetreault A. et al. Film Dynamics and Lubricant Depletion by Droplets Moving on Lubricated Surfaces // *Phys. Rev. X*. 2018. Vol. 8, № 3. P. 031053.
33. Baumli P., D'Acunzi M., Hegner K.I. et al. The challenge of lubricant-replenishment on lubricant-impregnated surfaces // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2021. Vol. 287. P. 102329.
34. Cui J., Daniel D., Grinthal A. et al. Dynamic polymer systems with self-regulated secretion for the control of surface properties and material healing // *Nat. Mater*. 2015. Vol. 14, № 8. P. 790–795.

35. Urata C., Dunderdale G.J., England M.W. et al. Self-lubricating organogels (SLUGs) with exceptional syneresis-induced anti-sticking properties against viscous emulsions and ices // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 24. P. 12626–12630.
36. Rao Q., Zhang J., Zhan X. et al. UV-driven self-replenishing slippery surfaces with programmable droplet-guiding pathways // *J. Mater. Chem. A*. 2020. Vol. 8, № 5. P. 2481–2489.
37. Zhao H., Sun Q., Deng X. et al. Earthworm-Inspired Rough Polymer Coatings with Self-Replenishing Lubrication for Adaptive Friction-Reduction and Antifouling Surfaces // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 29. P. 1802141.
38. Zhang G., Liang B., Zhong Z. et al. One-Step Solvent-Free Strategy for Covalently Attached, Substrate-Independent Transparent Slippery Coating // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 5, № 20. P. 1800646.
39. Daniel D., Timonen J., Li R. et al. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces // *Nat. Phys.* 2017. Vol. 13, № 10. P. 1020–1025.
40. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Disjoining pressure analysis of the lubricant nanofilm stability of liquid-infused surface upon lubricant depletion // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. Vol. 618. P. 121–128.
41. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Structural component of disjoining pressure // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. Vol. 49, № 2. P. 249–255.
43. Wang L., McCarthy T.J. Covalently Attached Liquids: Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, № 1. P. 244–248.
44. Buddingh J.V., Hozumi A., Liu G. Liquid and liquid-like surfaces/coatings that readily slide fluids // *Prog. Polym. Sci.* 2021. Vol. 123. P. 101468.
45. Krumpfer J.W., McCarthy T.J. Contact angle hysteresis: a different view and a trivial recipe for low hysteresis hydrophobic surfaces // *Faraday Discuss.* 2010. Vol. 146. P. 103.
46. Wooh S., Vollmer D. Silicone Brushes: Omniphobic Surfaces with Low Sliding Angles // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, № 24. P. 6822–6824.

47. Gao L., McCarthy T.J. Contact Angle Hysteresis Explained // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, № 14. P. 6234–6237.
48. Chen W., Fadeev A.Y., Hsieh M.C. et al. Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples // *Langmuir*. 1999. Vol. 15, № 10. P. 3395–3399.
49. Cheng D.F., Urata C., Yagihashi M. et al. A Statically Oleophilic but Dynamically Oleophobic Smooth Nonperfluorinated Surface // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 12. P. 2956–2959.
50. Cheng D.F., Masheder B., Urata C. et al. Smooth Perfluorinated Surfaces with Different Chemical and Physical Natures: Their Unusual Dynamic Dewetting Behavior toward Polar and Nonpolar Liquids // *Langmuir*. 2013. Vol. 29, № 36. P. 11322–11329.
51. Yarbrough J.C., Rolland J.P., DeSimone J.M. et al. Contact Angle Analysis, Surface Dynamics, and Biofouling Characteristics of Cross-Linkable, Random Perfluoropolyether-Based Graft Terpolymers // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 7. P. 2521–2528.
52. Hozumi A., McCarthy T.J. Ultralyophobic Oxidized Aluminum Surfaces Exhibiting Negligible Contact Angle Hysteresis // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 4. P. 2567–2573.
53. Chen L., Huang S., Ras R.H.A. et al. Omniphobic liquid-like surfaces // *Nat. Rev. Chem.* 2023. Vol. 7, № 2. P. 123–137.
54. De Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D. *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York, NY: Springer New York, 2004.
55. Bonn D., Eggers J., Indekeu J. et al. Wetting and spreading // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81, № 2. P. 739–805.
56. Tadmor R. Open Problems in Wetting Phenomena: Pinning Retention Forces // *Langmuir*. 2021. Vol. 37, № 21. P. 6357–6372.
57. Joanny J.F., De Gennes P.G. A model for contact angle hysteresis // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, № 1. P. 552–562.

58. Daniel D., Timonen J.V.I., Li R. et al. Origins of Extreme Liquid Repellency on Structured, Flat, and Lubricated Hydrophobic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2018. Vol. 120, № 24. P. 244503.
59. Schellenberger F., Xie J., Encinas N. et al. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11, № 38. P. 7617–7626.
60. Semprebon C., McHale G., Kusumaatmaja H. Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces // *Soft Matter*. 2017. Vol. 13, № 1. P. 101–110.
61. ElSherbini A.I., Jacobi A.M. Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 299, № 2. P. 841–849.
62. Shanahan, R. M. E.; de Gennes, P.-G. The Ridge Produced by a Liquid near the Triple Line Solid Liquid Fluid // *Comptes Rendus Acad. Sci.* 1986. № 302 (8). P. 517–521.
63. Carré A., Gastel J.-C., Shanahan M.E.R. Viscoelastic effects in the spreading of liquids // *Nature*. 1996. Vol. 379, № 6564. P. 432–434.
64. Bico J., Reyssat É., Roman B. Elastocapillarity: When Surface Tension Deforms Elastic Solids // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2018. Vol. 50, № 1. P. 629–659.
65. Style R.W., Jagota A., Hui C.Y. et al. Elastocapillarity: Surface Tension and the Mechanics of Soft Solids // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 99–118.
66. Liang H., Cao Z., Wang Z. et al. Surface Stresses and a Force Balance at a Contact Line // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 25. P. 7497–7502.
67. Yadav S., Gulec S., Tadmor R. et al. A Novel Technique Enables Quantifying the Molecular Interaction of Solvents with Biological Tissues // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 9319.
68. Tadmor R., Bahadur P., Leh A. et al. Measurement of Lateral Adhesion Forces at the Interface between a Liquid Drop and a Substrate // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103, № 26. P. 266101.

69. Holmquist H., Schellenberger S., van Der Veen I. et al. Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing // *Environ. Int.* 2016. Vol. 91. P. 251–264.
70. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // *Nature*. 1997. Vol. 389, № 6653. P. 827–829.
71. Bozbag S.E., Erkey C. Supercritical fluids in fuel cell research and development // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. Vol. 62. P. 1–31.
72. Guan Z., Combes J.R., Menciloglu Y.Z. et al. Homogeneous free radical polymerizations in supercritical carbon dioxide: 2. Thermal decomposition of 2,2'-azobis(isobutyronitrile) // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, № 11. P. 2663–2669.
73. DeSimone J.M., Guan Z., Elsbernd C.S. Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide // *Science*. 1992. Vol. 257, № 5072. P. 945–947.
74. Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N. et al. High-Quality Ultrathin Polymer Films Obtained by Deposition from Supercritical Carbon Dioxide As Imaged by Atomic Force Microscopy // *Langmuir*. 2002. Vol. 18, № 18. P. 6928–6934.
75. Kolomytkin D.O., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Hydrophobic properties of carbon fabric with Teflon AF 2400 fluoropolymer coating deposited from solutions in supercritical carbon dioxide // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2011. Vol. 5, № 7. P. 1106–1115.
76. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I. et al. Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 133. P. 30–37.
77. McHugh M.A., Garach-Domech A., Park I.H. et al. Impact of Fluorination and Side-Chain Length on Poly(methylpropenoxyalkylsiloxane) and Poly(alkyl methacrylate) Solubility in Supercritical Carbon Dioxide // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, № 17. P. 6479–6482.
78. Girard E., Tassaing T., Marty J.D. et al. Structure–Property Relationships in CO₂-philic (Co)polymers: Phase Behavior, Self-Assembly, and Stabilization of Water/CO₂ Emulsions // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 7. P. 4125–4169.

79. Shen Z., McHugh M.A., Xu J. et al. CO₂-solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group // *Polymer*. 2003. Vol. 44, № 5. P. 1491–1498.
80. Span R., Wagner W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1996. Vol. 25, № 6. P. 1509–1596.
81. Elmanovich I.V., Pryakhina T.A., Vasil'ev V.G. et al. A study of the hydrosilylation approach to a one-pot synthesis of silicone aerogels in supercritical CO₂ // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 133. P. 512–518.
82. Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S. et al. Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem*. 2019. Vol. 57, № 11. P. 1233–1246.
83. Esteves A.C.C., Brokken-Zijp J., Laven J. et al. Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed // *Polymer*. 2009. Vol. 50, № 16. P. 3955–3966.
84. Lee S.J., Goedert M., Matyska M.T. et al. Polymethylhydrosiloxane (PMHS) as a functional material for microfluidic chips // *J. Micromechanics Microengineering*. 2008. Vol. 18, № 2. P. 025026.
85. Contact Angle, Wettability, and Adhesion / ed. Fowkes F.M. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964. Vol. 43.
86. Stalder A.F., Melchior T., Muller M. et al. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp*. 2010. Vol. 364, № 1–3. P. 72–81.
87. Gvozdk N.A., Zefirov V.V., El'manovich I.V. et al. Pretreatment of Celgard Matrices with Peroxycarbonic Acid for Subsequent Deposition of a Polydopamine Layer // *Colloid J*. 2018. Vol. 80, № 6. P. 761–770.
88. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Kondratenko M.S. et al. Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. Vol. 149. P. 34–41.

89. Chen J.-G., Feng X., Wang M.X. et al. Controlled radical polymerization of fluorinated methacrylates in supercritical CO₂: Synthesis and application of a novel RAFT agent // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2016. Vol. 54, № 6. P. 825–834.
90. Mawson S., Johnston K.P., Combes J.R. et al. Formation of Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions // *Macromolecules.* 1995. Vol. 28, № 9. P. 3182–3191.
91. Kiran E., Zhuang W. Solubility of polyethylene in n-pentane at high pressures // *Polymer.* 1992. Vol. 33, № 24. P. 5259–5263.
92. Meilchen M.A., Hasch B.M., McHugh M.A. Effect of copolymer composition on the phase behavior of mixtures of poly(ethylene-co-methyl acrylate) with propane and chlorodifluoromethane // *Macromolecules.* 1991. Vol. 24, № 17. P. 4874–4882.
93. Birkin N.A., Arrowsmith N.J., Park E.J. et al. Synthesis and application of new CO₂-soluble vinyl pivalate hydrocarbon stabilisers via RAFT polymerisation // *Polym. Chem.* 2011. Vol. 2, № 6. P. 1293–1299.
94. Kazarian S.G., Vincent M.F., Bright F.V. et al. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 7. P. 1729–1736.
95. Raveendran P., Wallen S.L. Cooperative C-H...O hydrogen bonding in CO₂-Lewis base complexes: Implications for solvation in supercritical CO₂ // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 42. P. 12590–12599.
96. Chen X., Weibel J.A., Garimella S.V. Water and Ethanol Droplet Wetting Transition during Evaporation on Omnipobic Surfaces // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 17110.
97. Tsai P., Lammertink R.G.H., Wessling M. et al. Evaporation-Triggered Wetting Transition for Water Droplets upon Hydrophobic Microstructures // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104, № 11. P. 116102.
98. Barszczewska-Rybarek I.M., Korytkowska-Walach A., Kurcok M. et al. DMA analysis of the structure of crosslinked poly(methyl methacrylate)s // *Acta*

Bioeng. Biomech. 012017 ISSN 1509-409X. Institute of Machine Design and Operation, Wrocław University of Technology, Wrocław, 2017.

99. Quesada-Pérez M., Maroto-Centeno J.A., Forcada J. et al. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, № 22. P. 10536.

100. Carlson A., Kim P., Amberg G. et al. Short and long time drop dynamics on lubricated substrates // *EPL Europhys. Lett.* 2013. Vol. 104, № 3. P. 34008.

101. Yao X., Hu Y., Grinthal A. et al. Adaptive fluid-infused porous films with tunable transparency and wettability // *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12, № 6. P. 529–534.

102. Yong J., Chen F., Yang Q. et al. *Nepenthes* Inspired Design of Self-Repairing Omniphobic Slippery Liquid Infused Porous Surface (SLIPS) by Femtosecond Laser Direct Writing // *Adv. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 4, № 20. P. 1700552.

103. Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Forces*/ Israelachvili J.N. - Third Edition, Elsevier, 2011. P. 674

104. Brantley E.L., Jennings G.K. Fluorinated Polymer Films from Acylation of ATRP Surface-Initiated Poly(hydroxyethyl methacrylate) // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, № 4. P. 1476–1483.

105. Parsegian V.A., Fuller N., Rand R.P. Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1979. Vol. 76, № 6. P. 2750–2754.

106. Rand R.P. Interacting Phospholipid Bilayers: Measured Forces and Induced Structural Changes // *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 1981. Vol. 10, № 1. P. 277–314.

107. Pashley R.M., Kitchener J.A. Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz // *J. Colloid Interface Sci.* 1979. Vol. 71, № 3. P. 491–500.

108. Mathe G., Albersdorfer A., Neumaier K.R. et al. Disjoining Pressure and Swelling Dynamics of Thin Adsorbed Polymer Films under Controlled Hydration Conditions // *Langmuir*. 1999. Vol. 15, № 25. P. 8726–8735.

109. Toomey R., Freidank D., Rühle J. Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks // *Macromolecules*. 2004.

110. Solomon B.R. et al. CHAPTER 10. Lubricant-Impregnated Surfaces // *Soft Matter Series* / ed. Ras R.H.A., Marmur A. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. P. 285–318.
111. Reyssat M., Quéré D. Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects // *J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 113, № 12. P. 3906–3909.
112. Liang H., Cao Z., Wang Z. et al. Combs and Bottlebrushes in a Melt // *Macromolecules*. 2017. Vol. 50, № 8. P. 3430–3437.
113. Jacobs M., Liang H., Dashtimoghadam E. et al. Nonlinear Elasticity and Swelling of Comb and Bottlebrush Networks // *Macromolecules*. 2019. Vol. 52, № 14. P. 5095–5101.
114. Lin L.-Y., Kim D.-E. Measurement of the elastic modulus of polymeric films using an AFM with a steel micro-spherical probe tip // *Polym. Test*. 2012. Vol. 31, № 7. P. 926–930.
115. Kramer D., Weissmüller J. A note on surface stress and surface tension and their interrelation via Shuttleworth's equation and the Lippmann equation // *Surf. Sci*. 2007. Vol. 601, № 14. P. 3042–3051.
116. Li Z. (Zhili). Mesoscopic adhesion of poly(dimethylsiloxane):self-adhesion, effects of fillers, surface modification and thin top layers. Technische Universiteit Eindhoven, 2007.
117. Saito M., Ito K., Yokoyama H. Mechanical Properties of Ultrathin Polystyrene-*b*-Polybutadiene-*b*-Polystyrene Block Copolymer Films: Film Thickness-Dependent Young's Modulus // *Macromolecules*. 2021. Vol. 54, № 18. P. 8538–8547.
118. Xu W., Chahine N., Sulchek T. Extreme Hardening of PDMS Thin Films Due to High Compressive Strain and Confined Thickness // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, № 13. P. 8470–8477.
119. Galliano A., Bistac S., Schultz J. Adhesion and friction of PDMS networks: molecular weight effects // *J. Colloid Interface Sci*. 2003. Vol. 265, № 2. P. 372–379.

120. Gluck-Hirsch J.B., Kokini J.L. Determination of the molecular weight between crosslinks of waxy maize starches using the theory of rubber elasticity // *J. Rheol.* 1997. Vol. 41, № 1. P. 129–140.
121. Hocheng H., Chen C.M., Chou Y.C. et al. Study of novel electrical routing and integrated packaging on bio-compatible flexible substrates // *Microsyst. Technol.* 2010. Vol. 16, № 3. P. 423–430.
122. Jacobs M., Liang H., Pugnet B. et al. Molecular Dynamics Simulations of Surface and Interfacial Tension of Graft Polymer Melts // *Langmuir.* 2018. Vol. 34, № 43. P. 12974–12981.
123. Flagg D.H., McCarthy T.J. Rapid and Clean Covalent Attachment of Methylsiloxane Polymers and Oligomers to Silica Using $B(C_6F_5)_3$ Catalysis // *Langmuir.* 2017. Vol. 33, № 33. P. 8129–8139.
124. Snoeijer J.H., Andreotti B. Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2013. Vol. 45, № 1. P. 269–292.
125. Barrio-Zhang H., Ruiz-Gutierrez, Armstrong S. et al. Contact-Angle Hysteresis and Contact-Line Friction on Slippery Liquid-like Surfaces // *Langmuir.* 2020. Vol. 36, № 49. P. 15094–15101.
126. Kazaryan P.S., Agalakova M.A., Kharitonova E.P. et al. Reducing the contact angle hysteresis of thin polymer films by oil impregnation in supercritical carbon dioxide // *Prog. Org. Coat.* 2021. Vol. 154. P. 106202.
127. Jańczuk B., Białopiotrowicz T., Wójcik W. The surface tension components of aqueous alcohol solutions // *Colloids Surf.* 1989. Vol. 36, № 3. P. 391–403.

Благодарности

Автор глубоко признательна своим научным руководителям, доктору физико-математических наук Марату Олеговичу Галлямову и кандидату физико-математических наук Михаилу Сергеевичу Кондратенко, за помощь и поддержку в исследовательской работе на протяжении многих лет. Их научная деятельность является для автора большим творческим вдохновением и стандартом, на который хочется равняться.

Автор благодарит за помощь в экспериментальных исследованиях Грицевича Даниила Константиновича. Автор благодарит за плодотворное обсуждение данной диссертации и ценный опыт совместной научной работы кандидата физико-математических наук Зефирова Вадима Викторовича. Автор глубоко признателен коллегам из «Лаборатории полимеров на поверхностях и новых полимерных материалов для топливных элементов» кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ, в сотрудничестве с которыми Автором были сделаны первые шаги в науке.

Автор глубоко признательна своей семье и близким людям за поддержку и веру.