

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

КАЗАРЯН ПОЛИНА СУРЕНОВНА

Омнифобные полимерные покрытия, получаемые в сверхкритических средах

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители – **Галлямов Марат Олегович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор РАН

Кондратенко Михаил Сергеевич
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты – **Емельяненко Александр Михайлович**,
доктор физико-математических наук, главный
научный сотрудник, Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория поверхностных сил

Карпушкин Евгений Александрович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Кафедра коллоидной химии

Костина Юлия Вадимовна,
доктор химических наук, доцент, ведущий
научный сотрудник, ФГБУН Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии
наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «14» декабря 2023 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ, ауд. _____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2726/>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.013.3,

к.ф.-м.н., доцент

И.А.

Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность темы

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. Ежегодно растет количество публикаций, посвященных разработке омнифобных покрытий на полимерной основе.

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-/нанощероховатостей особой формы, покрытых веществами с низкой поверхностной энергией. В основе «эффекта лотоса» лежит наличие воздушной прослойки между шероховатостями, которая минимизирует контакт жидкости и газа и способствует снижению адгезии капель жидкостей к подобным поверхностям. Омнифобность таких 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 лубриканта из матрицы при многократных контактах с тестовой жидкостью. Один из возможных способов повышения долговечности SLIPS-покрытий заключается в химической пришивке гибких цепных молекул лубриканта к матрице. В этом отношении актуальными являются вопросы об изменении силы адгезии капле тестовых жидкостей при переходе от свободного жидкого полимерного лубриканта в матрице к полимерным щеткам, в которых макромолекулы лубриканта ковалентно пришиты к матрице одним концом, а также вопросы об изменении силы адгезии при варьировании доли привитого лубриканта.

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.

В данной работе предлагается изучение методов решения описанных проблем с помощью применения суб- и сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2). 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.

Цель и задачи диссертационной работы

Цели данной работы заключаются в разработке омнифобных покрытий на основе тонких полимерных плёнок, получаемых в среде субкритического и СК CO_2 , 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.

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 гидроксиэтилметакрилатом (хС6-ОН) хорошо растворимые в СК CO₂ были впервые получены путем радикальной полимеризации в сверхкритическом диоксиде углерода. На их основе получены оригинальные супергидрофобные сшитые покрытия на тканях из СК растворов CO₂.
2. Соплимеры винилпивалата (ВП), гидроксиэтилметакрилата (ОН) и перфторгексилэтилметакрилата (С6) были впервые синтезированы методом радикальной полимеризации с использованием СК CO₂ в качестве растворителя. Новые покрытия на основе полученных сополимеров, нанесенные из растворов в СК CO₂ 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 CO₂. 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 CO₂ 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

Полимеры получали методом радикальной полимеризации в среде СК CO₂. Характеризацию полимеров проводили методами ¹H ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, термогравиметрии. Фазовые диаграммы смесей полимер/CO₂ получали методом регистрации фоторезистором 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 CO₂ под давлением. Морфологию и шероховатость поверхности полученных покрытий исследовали методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (СЭМ и АСМ). Исследования гидрофобных свойств проводили путем измерения краевого угла смачивания (КУС) поверхности квазистатически испаряющейся капли воды, определения углов скольжения капель при наклоне покрытий на гониометре и гистерезиса КУС. Наступающий и отступающий КУС определяли по цифровым снимкам формы капли, аппроксимированным уравнением Лапласа-Юнга. Долговечность покрытий на тканях исследовали путем измерения КУС и спрей-теста ААТСС 22 после циклов стирки образцов в электрической стиральной машине. Смачиваемость покрытий водно-спиртовыми смесями

исследовали согласно стандарту ААТСС 193. Содержание лубриканта в гелевых покрытиях, полученных одноэтапным методом, оценивали термогравиметрией. Стабильность покрытий на гладких подложках исследовали методом измерения углов скольжения после циклов окунания покрытий в воду. Толщины пленок оценивали эллипсометрией и профилометрией. Упругие свойства тонких пленок исследовали методом наноиндентирования с помощью АСМ-кантилевера со стеклянной сферой микронного радиуса.

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 (СК) 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 жидкости-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,

эллипсомерии, термогравиметрии, профилометрии. Анализ и сопоставление полученных результатов с теориями набухания гелей, моделями гистерезиса КУС, проверка соотношения Фурмиджа также проводились автором лично.

Достоверность

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 [A1–A7] 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. Список основных публикаций по теме диссертации представлен в конце автореферата.

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, 6 Глав, Выводов и Списка литературы. Работа содержит 181 страницу текста, 56 рисунков, 12 таблиц и 127 библиографических наименований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность темы исследования и степень её проработанности, сформулированы цели, задачи, научная новизна, практическая значимость, методология исследований и основные выносимые на защиту положения.

В первой Главе представлен Обзор литературы. В первом разделе рассмотрены

существующие подходы к созданию омнифобных покрытий, обсуждаются их ключевые преимущества и недостатки. Второй раздел посвящен теоретическим моделям для описания силы зацепления $F_{||}$ тестовой капли на поверхностях различной природы. В третьем разделе рассматриваются возможности применения сверхкритического CO_2 в задачах синтеза омнифобных покрытий, обсуждаются механизмы растворимости полимеров во флюиде и недостатки жидкофазных методов модификации материалов. В четвертом разделе изложены выводы из проведенного анализа и поставлены экспериментальные задачи.

Во второй главе изложены экспериментальные подходы и методы. Описана методология проведения экспериментов в среде СК CO_2 , схематично представлены использованные установки высокого давления и этапы синтеза покрытий разных типов. Изложены основные методики характеристики полученных материалов.

Третья глава посвящена созданию гидро- и омнифобных покрытий на основе тонких пленок фторированных метакрилатов в среде СК CO_2 . **В первом разделе третьей Главы** обсуждаются физико-химические свойства синтезированных полимеров. Радикальную полимеризацию мономеров всех серий проводили в среде СК CO_2 с использованием АИБН в качестве инициатора согласно хорошо известной в литературе методике. Во-первых, были синтезированы и изучены свойства покрытий на основе сополимеров поливинилпивалата (ВП) и полиперфторгексилэтилметакрилата (С6). Добавление звеньев ВП позволило снизить содержание фтора в итоговом сополимере. Также в структуру сополимера добавляли звенья гидроксиэтилметакрилата (ОН) с гидроксильными группами для последующей сшивки пленки с помощью гексаметилендиизоцианата и повышения долговечности покрытий. Также были синтезированы и исследованы свойства покрытий на основе полиперфтор-третгексилбутилметакрилата (хС6) и полигидроксиэтилметакрилата (ОН). Интерес представляло рассмотреть мономер хС6 с перфтортретгексильной группой в качестве альтернативы более дорогому мономеру перфторгексилбутилметакрилата (С6) с линейными боковыми группами. Предполагалось, что разветвленная структура боковой цепи мономера хС6 будет повышать вероятность контакта тестовой жидкости с фторуглеродными группами на поверхности покрытия. В результате синтезов были получены твердые полимерные продукты с высоким выходом. Для сополимеров серии С6-ВП было проварьировано содержание фторированной фракции в композиции сополимера (см. Таблица 1). Для сополимеров серии хС6-ОН было проварьировано мольное содержание гидроксильных звеньев в структуре полимеров (10 и 20 %), образцы хС6-ОН10 и хС6-ОН20 соответственно. В Таблицах 1 и 2 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 1. Свойства гомо- и сополимеров на основе С6, синтезированных в СК CO₂.

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	3,73	73
С6-ВП60-40	40	31	120	1,78	69,7
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 2. Свойства гомо- и сополимеров на основе хС6, синтезированных в СК CO₂.

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	T _g , °С	T _m , °С
хС6	65	-	-	35	1.7	18	-
хС6-ОН10	70	10	9	33	1.7	30	63
хС6-ОН20	73	20	14	-	-	31	68

¹Оценено по данным ЯМР для поли(перфторэксилэтилметилметакрилата (С6)-винилпивалата (ВП)).

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

³ Оценены гравиметрически.

ЯМР-анализ подтверждает наличие групп винилпивалата в образцах сополимера С6-ВП. Наличие мономеров ОН и хС6 в структуре сополимера хС6-ОН также подтверждается данными ЯМР ¹Н спектроскопии. Наличие звеньев винилпивалата и фторсодержащих звеньев С6 в сополимерах может быть идентифицировано по величинам относительных интенсивностей пиков соответствующих колебаний CH₃ и CF₃-CF₂ групп в ИК-спектрах. 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. Был проведен сравнительный анализ образцов полученных сополимеров методами ДСК и ТГА. **Второй раздел третьей Главы посвящен** исследованию фазового поведения смесей полимер/CO₂. Для

всех исследуемых полимеров давление фазового расслоения растёт с температурой, $dP/dT > 0$. Такой тип фазового поведения характерен для систем полимер+СК флюид с нижней критической температурой растворения. Образцы гомополимера ВП не растворялись в CO_2 во всем диапазоне исследуемых температур и давлений (30–70°C, <650 атм), а сополимеры С6-ВП с различным содержанием ВП звеньев обладают хорошей растворимостью в CO_2 в исследуемом интервале давлений и температур. Несмотря на значительное снижение доли фторированных цепей, сополимер С6-ВП40-60 растворяется в СК CO_2 при сравнительно мягких параметрах давления и температуры (к примеру, при 40°C гомогенная смесь сополимер+ CO_2 наблюдалась при давлениях выше 140 атм). 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 . Помимо вышеуказанного сополимера, на ткани из раствора в СК CO_2 были нанесены сополимеры С6-ВП-ОН45-45-10 и С6-ВП-ОН47-47-5 с добавлением в СК раствор сшивающего агента при синтезе покрытий. Гомополимер хС6 также оказался растворим в сверхкритическом CO_2 , а добавление полярных гидроксильных групп в структуру полимеров (образцы хС6-ОН) закономерно приводит к росту давления фазовой сегрегации. Исходя из фазовых диаграмм, были выбраны условия (давление, температура) для нанесения плёнок полученных полимеров на ткани из СК растворов. **Третий раздел третьей Главы** посвящен анализу морфологии полученных покрытий методом СЭМ. Общая схема нанесения полимеров на ткани из СК растворов показана на рис. 1.

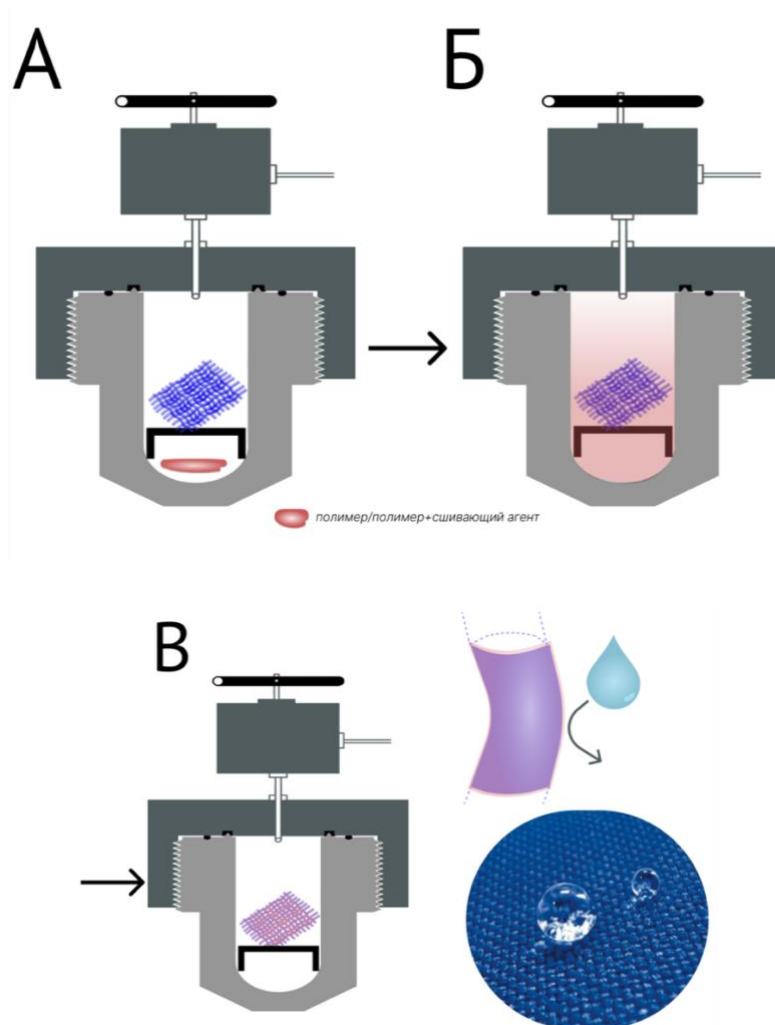


Рисунок 1. Схема нанесения тонких полимерных пленок на ткани из растворов СК CO₂.

Кусок ткани из хлопка и полиэтилентерефталата помещали в цилиндрический реактор из нержавеющей стали вместе с полимером (рис. 1А). К образцам сополимеров, содержащих гидроксильные группы, в реактор также добавляли сшивающий агент гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). После этого реактор закрывали, заполняли CO₂, нагревали, выдерживали в течение 3 часов, после чего производили медленную декомпрессию при постоянной температуре, что приводило к снижению плотности CO₂ и осаждению полимера на волокнах. Затем ткань с нанесенным покрытием отжигали при 120 °С в течение 30 мин для обеспечения реакции ГМДИ с гидроксильными группами сополимера и образования сшитого покрытия. Согласно анализу снимков, полученных на СЭМ, покрытия на основе сополимеров С6-ВП40-60 и С6-ВП-ОН оказались существенно более однородными и равномерными по сравнению с покрытием на основе гомополимера С6. Введение звеньев ОН в структуру сополимера хС6-ОН10 с последующей сшивкой с помощью ГМДИ позволяет улучшить адгезию покрытия к поверхности волокна и получить равномерное покрытие отдельных текстильных волокон. Таким образом, добавление звеньев ВП и гидроксиэтилметакрилата в композиции позволило

улучшить адгезию сополимеров к поверхности ткани. **Четвертый и пятый разделы Третьей Главы** посвящены рассмотрению соответственно омнифобных и ресурсных характеристик полученных покрытий на текстильных материалах. Наблюдаемое различие в морфологии покрытий согласуется с результатами исследования динамики КУС в процессе испарения капли воды с поверхности обработанных тканей. Как гомо-, так и сополимерные покрытия демонстрируют супергидрофобные свойства: начальные КУС оказываются выше или равны 150° , при этом капли легко скатываются с подложки даже при ее незначительном наклоне. Наблюдаемые высокие значения КУС обусловлены реализацией состояния Касси–Бакстера. Затем в процессе испарения капель их размер уменьшается, что сопровождается переходом в состояние Венцеля, при котором жидкость заполняет пространство между волокнами. Этот переход сопровождается уменьшением КУС воды. Для покрытий С6, С6-ВП, С6-ВП-ОН47-47-5, С6-ВП-ОН45-45-10 приведены качественные тесты на смачивание предельными углеводородами. Показано, что введение ВП звеньев в состав полимера не приводит к снижению олеофобных свойств, несмотря на малое содержание групп CF_3 . Покрытия хС6-ОН10 оказались неустойчивыми к смачиванию предельными углеводородами. В связи с этим для данных покрытий, а также для серии С6-ВП-ОН были проведены тесты на устойчивость к смачиванию водно-спиртовыми растворами изопропилового спирта ААТСС 193.

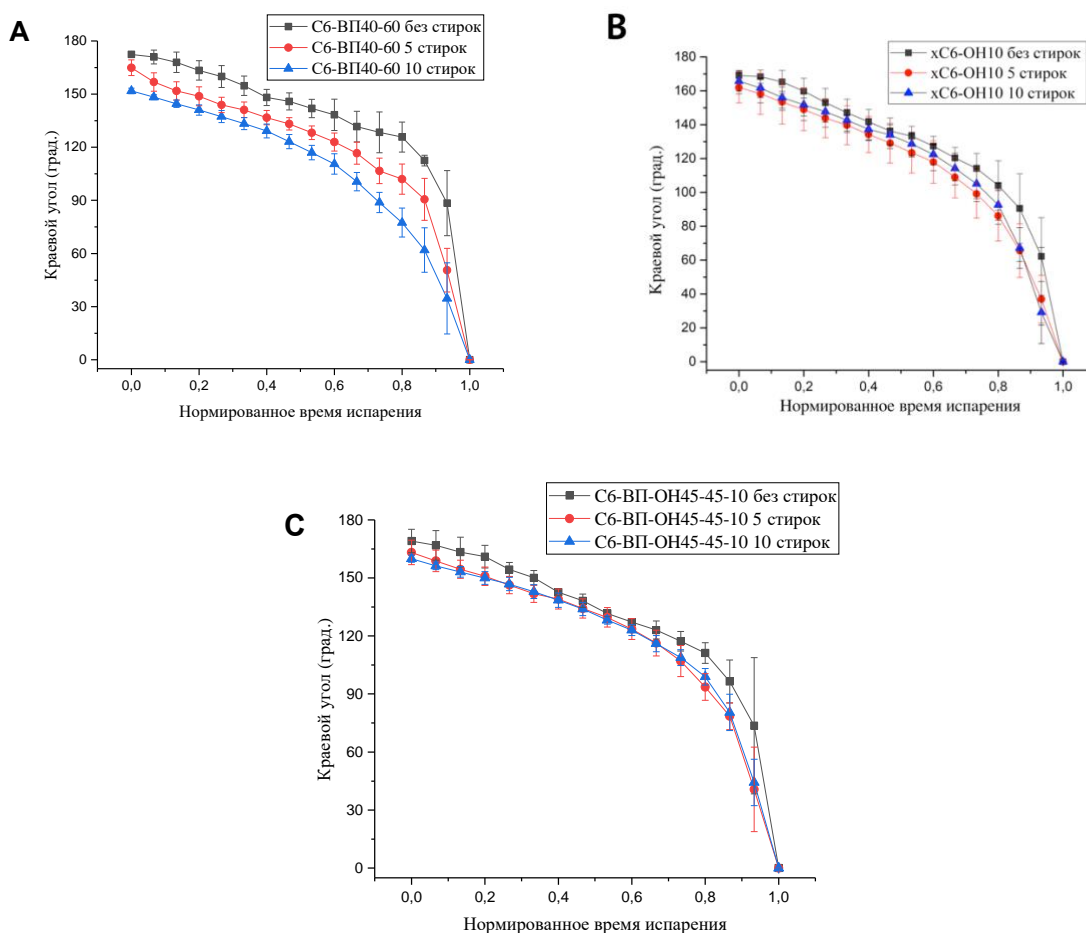


Рисунок 2. Результаты устойчивости покрытий на основе сополимеров С6-ВП (А), xС6-ОН10 (В) и С6-ВП-ОН (С) к циклам ресурсных испытаний стирками. Шкала времени нормирована на время испарения τ , которое составляло около 100 мин для исходных капель объемом 10 мкл.

Разница между гидрофобными свойствами сополимерных покрытий С6-ВП и С6-ВП-ОН становится заметной после проведения ресурсных испытаний (рис. 2А,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°. 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. 2В).

Следующим этапом исследований, после получения тонких фторированных пленок метакрилатов в среде СК CO₂, стала реализация одностадийного синтеза тонких пленок гелевых покрытий на их основе. **Четвертая глава** посвящена синтезу и исследованию свойств фторметакрилатных пленок, допированных жидкостью с низким поверхностным натяжением, в среде СК CO₂ (SLIPS-покрытия). В качестве матрицы для синтеза таких покрытий нами был

выбран сополимер перфторгексилэтилметакрилата-гидроксипропилметакрилата (С6-ОН), хорошо изученный нашей научной группой ранее. В качестве лубриканта использовали полиоксаперфторбутилбромид (ПОПФББ) с формулой: $(\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{F}_5)$. Согласно методике одноэтапного синтеза, подробно изложенной во **Второй главе**, на гладких стеклянных подложках было приготовлено два типа покрытий:

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

Первый раздел четвёртой Главы посвящён исследованию фазового поведения смеси лубрикант/CO₂. Установлено, что ПОПФББ хорошо растворяется в CO₂, гомогенная смесь наблюдается при относительно низких плотностях CO₂. Исходя из данных результатов, были выбраны параметры температуры и давления для синтеза покрытий. **Второй раздел четвёртой Главы** посвящён обсуждению морфологии получаемых гелевых покрытий с разным содержанием лубриканта. Морфологию исследовали методом СЭМ. Показано, что в результате синтеза были получены тонкие, равномерно распределенные по подложке полимерные пленки. На поверхности всех образцов полимерных пленок наблюдались равномерно распределенные, вытянутые неоднородности размером порядка нескольких микрон. Было установлено влияние загрузки лубриканта на характер наблюдаемых неоднородностей поверхности пленок. В **Третьем разделе четвёртой Главы** приведён анализ степени набухания полученных покрытий методами ТГА и эллипсометрии. Значения коэффициента набухания гелей, полученные на основании данных эллипсометрии и термогравиметрии, коррелируют друг с другом. Степень равновесного набухания покрытия $\alpha_{\text{равн.}}$ в хорошем растворителе можно оценить из теории Флори-Ренера. Для пленки ковалентно пришитой к ровной подложке, Тоомеу и др. получили зависимость степени набухания α от длины субцепей между сшивками N_c в случае хорошего растворителя: $\alpha_{\text{равн.}} \approx (\varphi_0 N_c)^{\frac{1}{3}}$, где φ_0 – объемная доля сшитой полимерной матрицы в начальном состоянии. 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 **Четвертом разделе четвёртой Главы** обсуждаются омнифобные свойства полученных покрытий. Образцы SLIPS100 и матрицы без

лубриканта демонстрируют устойчивость к смачиванию широким набором тестовых жидкостей (вода и предельные углеводороды от гексадекана до декана). Были исследованы углы скольжения, гистерезис КУС в зависимости от поверхностного натяжения тестовых жидкостей. 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 сухой полимерной пленки без лубриканта даже при наклоне 90°. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых зависимостей гистерезиса КУС и угла скольжения от поверхностной энергии предельных углеводородов для образцов SLIPS и матрицы без лубриканта. Также приведена проверка соотношения Фурмиджа: $mg \sin \alpha = F_{||}$, где сила зацепления $F_{||} = w\gamma\Delta\cos\theta$, а $\Delta\cos\theta = \cos\theta_r - \cos\theta_a$, w и γ соответствуют разности косинусов наступающего и отступающего КУС, ширине и удельной поверхностной энергии капли, соответственно. Результаты проверки соотношения Фурмиджа для образцов SLIPS100 и матрицы показывают, что оно выполняется в пределах погрешности для каждой тестовой жидкости в случае SLIPS покрытия, и только для предельных углеводородов в случае сухой полимерной пленки. **Пятый раздел четвертой Главы посвящен исследованию зависимости гистерезиса КУС от степени набухания пленок геля (рис. 3).**

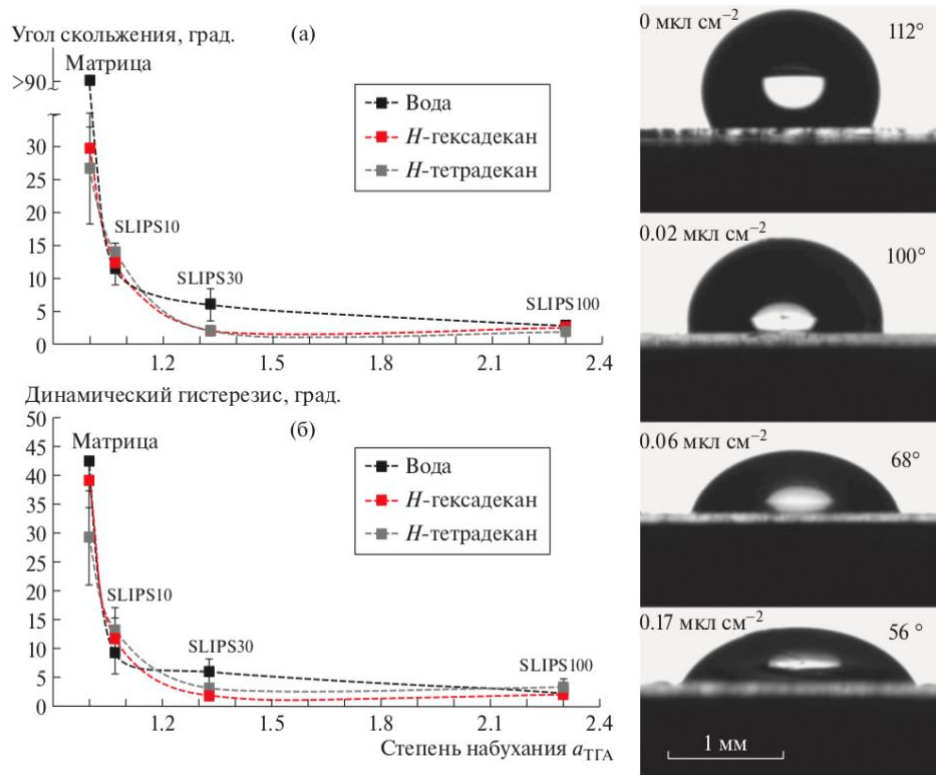


Рисунок 3. Графики зависимости угла скольжения (а) и гистерезиса КУС (б) от степени набухания гелевых SLIPS-покрытий для капель воды, гексадекана и тетрадекана. Справа на фотографиях сверху вниз: значения КУС для капли воды на покрытиях с разным содержанием ПОПФБ в геле. Объем капли 10 мкл.

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 полимерной матрицы в адгезию тестовой капли.

Шестой раздел четвёртой Главы посвящен исследованию устойчивости покрытий к вымыванию лубриканта при погружении в воду. Пока число погружений не превышает десяти, углы скольжения изменяются незначительно, и покрытие сохраняет свои антиадгезионные свойства, после чего наблюдается постепенная деградация покрытий с дальнейшим ростом числа погружений.

В четвертой Главе было показано, что морфология, а как следствие и омнифобные свойства гелевых покрытий очень сильно 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 антиадгезионные свойства, была разработана двухэтапная методика синтеза фторированных гелевых покрытий. В **пятой Главе** изложены результаты исследования зависимости силы зацепления капель воды и гексадекана от степени набухания таких тонких пленок, полученных двухэтапной методикой. 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:

$$Q = \frac{h}{h_0} = \frac{h_{\text{шероховатости}} + h_{\text{нижний слой}}}{h_{0 \text{ шероховатости}} + h_{0 \text{ нижний слой}}},$$
 где h и h_0 соответствуют толщине

полимерной матрицы после и до набухания. 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.

Первый раздел пятой Главы посвящен анализу морфологии и толщины исходной сухой полимерной матрицы С6-ОН. Показано, что измерения АСМ и СЭМ хорошо согласуются с данными эллипсометрии по определению толщины исследуемых пленок. **Во втором разделе пятой Главы** приведен анализ набухания тонких полимерных пленок в СК растворе лубриканта в CO_2 . Метод СК импрегнации оказался хорошо применим для точного варьирования содержания масла в пленке. Была получена серия образцов с разным содержанием масла в матрице покрытия. При этом несколько образцов с равновесной степенью набухания дополнительно импрегнировали методом spin-coating для исследования предельного случая образования толстого слоя масла на поверхности геля. **Третий раздел пятой Главы**

посвящен зависимости силы зацепления от кажущейся степени набухания Q тонких полимерных гелей. В результате работы экспериментально исследована сила зацепления $F_{||} = mg \sin \alpha$ при переходе от сухой к набухшей полимерной пленке. 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. 4А).

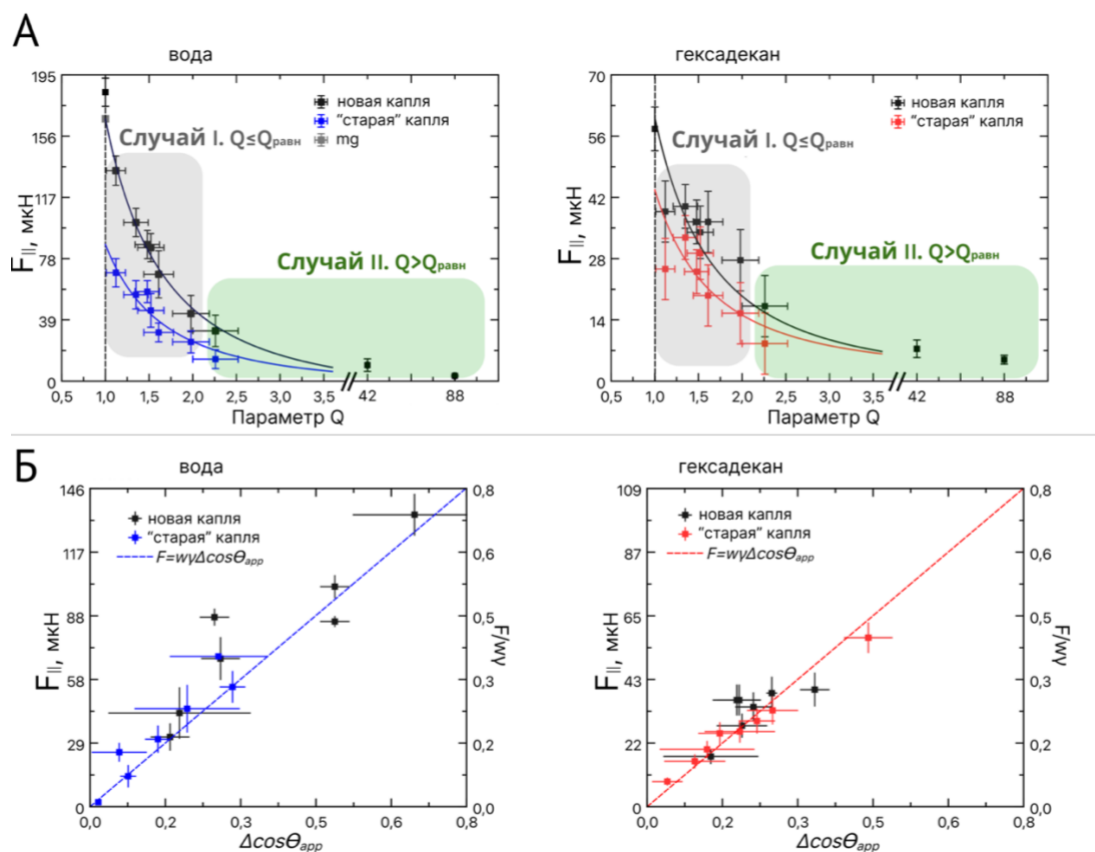


Рисунок 4. А) Полученные экспериментальные зависимости силы зацепления капли от степени набухания покрытия Q для воды (слева) и гексадекана (справа). Б) Зависимость силы зацепления от гистерезиса кажущегося угла смачивания. Пунктирные линии соответствуют аппроксимации $F = k \Delta \cos \theta_{app}$. В) Фотографии каплей воды и гексадекана объемом 17 мкл, начинающих движение по полимерным гелям с разным содержанием смазки; α соответствует углу скольжения.

Можно выделить два характерных состояния набухшего геля. Случай I соответствует $Q \leq Q_{равн}$. В этой области сила зацепления $F_{||}$ определяется контактом поверхности капли с полимерными цепями с поверхностной долей $\varphi_{пов}$. 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 $F_{вода} = 184 \pm 10$ мкН и $F_{гексадекан} = 58 \pm 5$ 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 равномерно 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, вероятно, силе вязкого трения между каплей и маслом.

Четвертый раздел пятой Главы посвящен моделированию наблюдаемой зависимости силы зацепления от параметра Q . Согласно де Жёну, гистерезис является следствием зацепления тройной линии контакта за области на покрытии, создающие энергетический барьер. 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. Следуя классическому рассмотрению де Жёна для разбавленных цилиндрических поверхностных дефектов и учитывая зависимость деформации тройной линии от плотности дефектов, Reyssat и Que e получили зависимость силы зацепления $F_{||}$ от поверхностной доли дефектов φ : $F_{||} \sim \varphi \ln\left(\frac{\pi}{\varphi}\right)$, где π возникает из-за цилиндрической геометрии поверхностных дефектов. Учитывая $\varphi \sim Q^{-1}$, эту зависимость можно представить в виде: $F_{||} = a + b \frac{\ln(cQ)}{Q}$, где a , b и c — некоторые константы. Обсуждаются возможный физический смысл и полученные аппроксимационные значения для параметров a , b и c . Эта модель одинаково хорошо соответствует экспериментальным данным как для новых, так и для «старых» капель воды и гексадекана (рис. 4А). Коэффициент a может быть получен при $Q \rightarrow \infty$ (Случай II). Несмотря на соответствие F экспериментально определенным значениям вязкой силы в предельном случае, до выхода на плато на одном из участков по оси абсцисс формула $F_{||} = a + b \frac{\ln(cQ)}{Q}$ дает отрицательные значения силы, что является нефизичным результатом и не позволяет обобщить модель на случай $Q > Q_{\text{равн}}$.

Ключевым недостатком гелевых SLIPS-покрытий, рассмотренных в **главах 4 и 5**, является потеря антиадгезионных 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 **шестой главе** рассматривается реализация антиадгезионных покрытий на основе тонких пленок ПДМС с привитыми гибкими цепями. Предложена новая 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. 5.

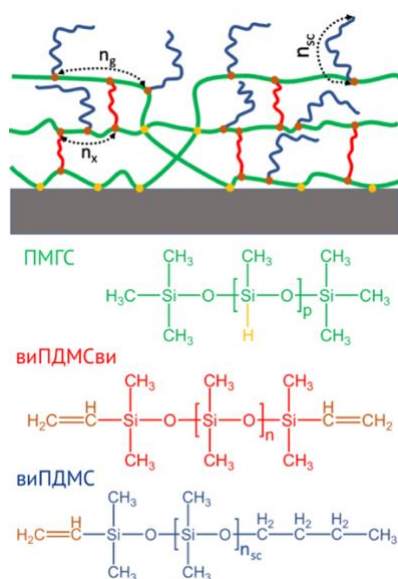


Рисунок 5. Структура серий ПМДх и спПМДх полученных полимерных ПДМС покрытий с привитыми боковыми цепями.

Цепи полиметилгидросилоксана (ПМГС) сшивались с помощью дивинил terminated полидиметилсилоксана (виПДМСви). Цепи моновинил terminated ПДМС (виПДМС) после прививки выступали в роли гибких привитых боковых цепей покрытия. При синтезе покрытий варьировалась мольная доля цепей виПДМС (параметр x). Путем изменения загрузки виПДМС в реакторе при синтезе были получены покрытия с различным содержанием привитых цепей. Для изучения влияния толщины и шероховатости пленок на антиадгезионные свойства, те же ПДМС покрытия были нанесены на кремниевые подложки методом spin-coating (серия спПМДх). Для синтеза референсной сшитой пленки из ПМГС (П) в реактор в ходе синтеза добавляли только ПМГС и кремниевую подложку. Для синтеза покрытия ПМ42 на ткани использовали только ПМГС, виПДМС и катализатор без добавления дополнительного сшивающего агента. Для сопоставления методики нанесения покрытий из растворов под давлением с традиционными подходами, покрытия также наносили на ткань двумя альтернативными методами: spin-coating и dip-coating. **Первый раздел шестой Главы** посвящен рассмотрению морфологии и состава пленок. СЭМ-изображения срезов пленки показывают, что покрытие, полученное в CO₂ под давлением, оказывается однородным с небольшими включениями. Толщина пленок серии ПМДх оказывается порядка десятков нм. Для более толстых микрометровых покрытий спПМДх значения толщины уменьшаются с ростом x из-за снижения вязкости раствора для spin-coating при добавлении виПДМС и

раствора катализатора в толуоле. Тем не менее, как показано в диссертации, покрытия ПМДх и спПМДх с разными характеристиками толщины и шероховатостей демонстрируют одинаковое изменение антиадгезионных свойств с ростом параметра x . Были сняты спектры комбинационного рассеяния (КР) с образцов исходных компонентов: ПМГС и виПДМСви, а также с покрытий с различным содержанием виПДМС. 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. **Второй раздел шестой Главы** посвящен исследованию упругих свойств пленок. Для всех типов пленок с помощью АСМ методом наноиנדентирования были получены силовые кривые. Модули Юнга были оценены согласно модели Джонсона-Кендалла-Робертса, исходя из силовых зависимостей. **Третий раздел шестой Главы** посвящен антиадгезионным свойствам полученных покрытий. Получена экспериментальная зависимость силы зацепления и гистерезиса КУС каплей воды от числа привитых цепей для пленок на гладких кремниевых подложках.

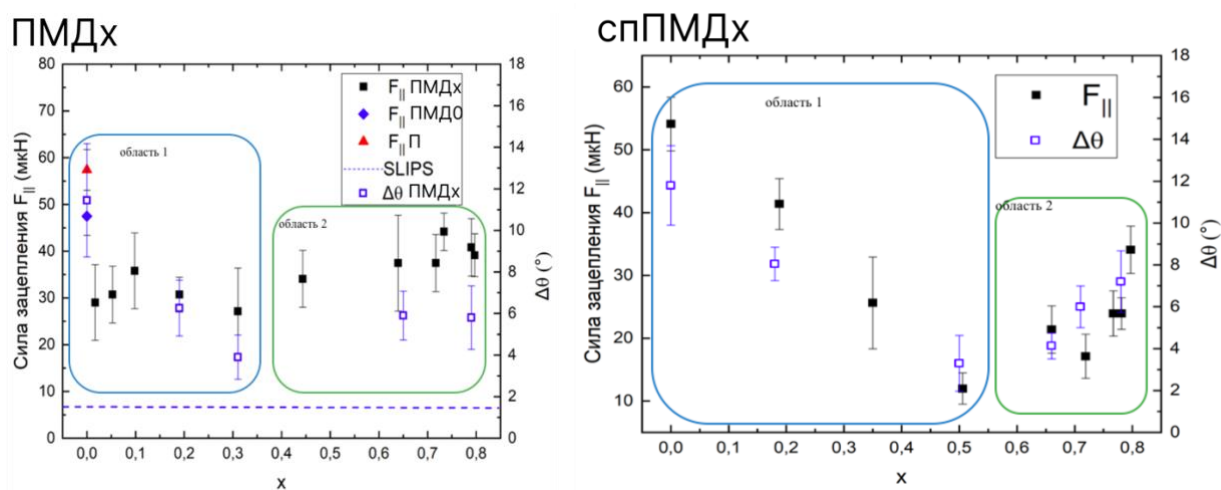


Рисунок 6. Зависимости силы зацепления каплей воды и гистерезиса краевого угла смачивания (КУС) от мольной доли виПДМС (x) в составе покрытий ПМДх и спПМДх. Пунктирная линия соответствует случаю классического покрытия SLIPS из пленки ПДМС, допированной виПДМС.

На кривых $F_{||}(x)$ и $\Delta\theta(x)$ наблюдается минимум для обеих серий образцов (рис. 6). Показано, что зависимости силы зацепления и гистерезиса КУС от количества боковых цепей являются немонотонными вне зависимости от методики синтеза и характера шероховатостей пленок. Наблюдаемые минимумы в зависимостях силы зацепления и гистерезиса КУС согласуются с литературными данными для аналогичных систем. Выявлена 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. Углы скольжения уменьшаются с уменьшением поверхностной энергии тестовых капель водно-спиртовых растворов для покрытий ПМДх, а также для пленки из сшитого ПМГС (П). Этот результат можно объяснить уменьшением полярной составляющей поверхностной энергии тестовой жидкости при переходе от воды к более концентрированным спиртовым изопропанольным растворам. 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). Пленки с химически привитыми цепями (ПМД32), нанесенные в CO_2 под давлением, демонстрируют устойчивость на протяжении всех 600 циклов погружения, в то время как покрытия с физически импрегнированным маслом (SLIPS) постепенно теряют свои свойства за счет вымывания жидкой фазы и деградируют до свойств исходных матриц (ПМД0). Также было проведено исследование устойчивости образцов к 100% относительной влажности (согласно методике ASTM D2247-02). Впервые показано, что даже без добавления дополнительного сшивающего агента возможно получение антиадгезионных устойчивых покрытий на основе полиметилгидроксилосилана и моновинил терминированного ПДМС на тканях в среде CO_2 под давлением (покрытие ПМ42 на ткани). Устойчивость покрытий 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 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)октилметакрилата, содержащий перфтор-трет-гексильную 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 хСб не наблюдалось устойчивости к смачиванию предельными углеводородами, получаемые сшитые сополимерные покрытия на основе хСб-ОН позволяют придавать текстильным материалам стабильные сверхгидрофобные свойства и обладают улучшенной адгезией к ткани по сравнению с гомополимерным покрытием хСб.

3. Предложенная методика одноэтапного синтеза позволяет успешно получать гладкие тонкие омнифобные гелевые SLIPS-покрытия в среде СК CO₂. 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 CO₂ 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

[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., Зефилов 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., Харитонов 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 Omnipobic 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.