

УДК 544.72

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ОМНИФОБНЫХ СВОЙСТВ И СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ SLIPS-ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

© 2021 г. П. С. Казарян<sup>1,\*</sup>, Е. П. Харитоновна<sup>1</sup>, С. В. Макаев<sup>2</sup>, А. А. Гулин<sup>3,4</sup>, М. С. Кондратенко<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН А. Р. Хохловым 30.11.2020 г.

Поступило 26.11.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принято к публикации 25.02.2021 г.

Настоящая работа посвящена анализу взаимосвязи омнифобных свойств покрытий на основе полимерных матриц, допированных жидкостями-лубрикантами (*Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces*, SLIPS), и степени набухания матриц в лубриканте. Предложен способ создания импрегнированных фторированными маслами матриц на основе поли(перфторалкилметакрилатов) с различным содержанием лубриканта путем одноэтапного синтеза в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>. Исследована зависимость динамического гистерезиса краевых углов смачивания и углов скольжения капель воды и предельных углеводородов от степени набухания. Содержание лубриканта в матрицах установлено методами термогравиметрического анализа и эллипсометрии.

**Ключевые слова:** гистерезис краевого угла смачивания, омнифобные покрытия, SLIPS, сверхкритический диоксид углерода, тонкие полимерные пленки

DOI: 10.31857/S2686953521020059

### ВВЕДЕНИЕ

Создание омнифобных покрытий, эффективно отталкивающих как воду, так и жидкости с более низким поверхностным натяжением, является актуальной прикладной задачей. Одна из основных характеристик таких покрытий – угол скольжения капель тестовых жидкостей, тесно связанный с гистерезисом краевого угла смачивания (КУС):  $\Delta\theta = \theta_{\text{отс}} - \theta_{\text{нас}}$ , где  $\theta_{\text{отс}}$  и  $\theta_{\text{нас}}$  – отступающий и наступающий КУС соответственно. Если капля тестовой жидкости скользит по твердофазному покрытию, ключевым фактором, определяющим гистерезис КУС, оказываются неоднородности поверхности, химические или геометрические [1]. Согласно молекулярно-ки-

нетической теории, взаимодействие трехфазной линии контакта с дефектами поверхности можно рассматривать как возникновение потенциального энергетического барьера, который нужно преодолеть для скольжения капли по поверхности [2].

Снизить влияние таких зацеплений возможно благодаря внедрению жидкостей-лубрикантов с низким поверхностным натяжением в микроили наноструктурированные подложки. При этом дефекты поверхности оказываются скрыты под слоем лубриканта, и гистерезис КУС определяется наличием сил вязкого трения на границе контакта “тестовая капля–лубрикант” [3].

Вышеописанная импрегнация жидкостей с низким поверхностным натяжением в микропористые пленки является одним из перспективных подходов к созданию функциональных скользких покрытий с низким гистерезисом КУС (подход SLIPS, *Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces*) [4]. За счет наличия жидкой фазы такие покрытия оказываются самовосстанавливающимися, в определенной степени устойчивыми к внешнему давлению, а также демонстрируют предельно низкие значения угла скольжения и гистерезиса КУС для капель тестовых жидкостей разной природы [5].

При этом многие вопросы, касающиеся взаимосвязи параметров полимерных SLIPS-покры-

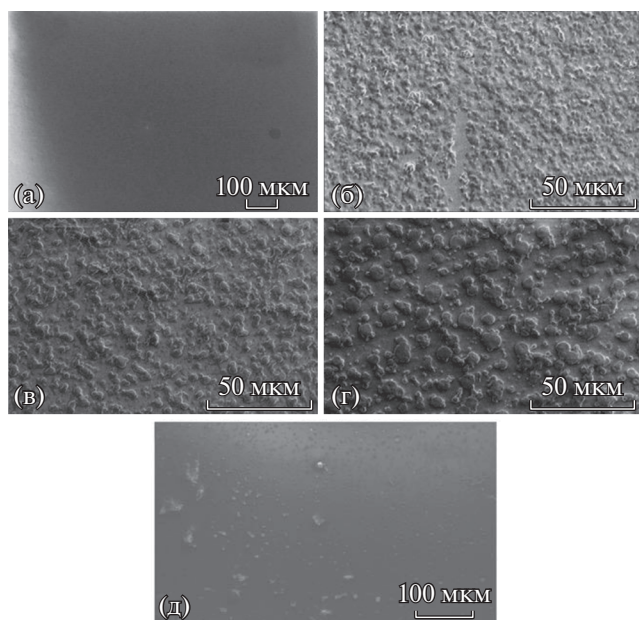
<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru



**Рис. 1.** СЭМ микрофотографии общего, характерного для всех SLIPS-образцов, вида пленки (а); поверхностей полимерных матриц высушенных образцов геля SLIPS10 (б), SLIPS30 (в), SLIPS100 (г) при большем масштабе, а также полимерной матрицы без лубриканта (д).

тий с гистерезисом КУС, остаются практически неизученными. Существуют лишь единичные работы по этой теме [6, 7]. На данном этапе не предложено моделей и экспериментальных работ, связывающих степень набухания тонких полимерных пленок в лубриканте с гистерезисом КУС. Эта задача является крайне важной как для дизайна SLIPS-покрытий на основе полимерных гелей, так и для предсказания их стабильности.

В настоящей работе экспериментально изучена взаимосвязь степени набухания тонких полимерных пленок в лубриканте и гистерезиса КУС.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки полимерных гелей с различным содержанием лубриканта синтезировали на гладких стеклянных подложках. Морфология пленок изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измерены гистерезис КУС и углы скольжения капель воды и предельных углеводов. Содержание лубриканта в матрицах контролировали методами термогравиметрического анализа и эллипсометрии. Однородные тонкие полимерные пленки, равномерно допированные лубрикантом, получали методом осаждения из растворов полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода (СК  $\text{CO}_2$ ). Этот метод позволяет наносить однородные тонкие пленки фторированных полимеров как на гладкие под-

ложки, так и на поверхности со сложной морфологией, в том числе на ткани [8, 9].

Гелевые покрытия на основе сополимеров перфторгексилэтилметакрилата (ПФГЭМ) (Capstone 62-MA, Chemours, США) и гидроксипропилметакрилата (ГПМ) (Sigma-Aldrich) (ПФГЭМ-ГПМ) и масла полиоксаперфторбутилбромида (ПОПФББ) наносили на гладкие стеклянные подложки из растворов СК  $\text{CO}_2$ . Сополимеры ПФГЭМ-ГПМ с 10%-м молярным содержанием мономерных звеньев ГПМ и средневесовой молекулярной массой около 60 кг моль<sup>-1</sup> были получены согласно методике [8]. Синтез лубриканта полиоксаперфторбутилбромида ( $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{F}_5$ , ПОПФББ) с динамической вязкостью 1.8 мПа с и температурой кипения 250°C подробно описан в патенте [10].

Подготовку стеклянных подложек (ООО “МиниЛаб”, Россия) размером  $1.8 \times 1.8 \text{ см}^2$  к нанесению гелевых покрытий проводили в ультразвуковой ванне с деионизованной водой в течение 20 мин. Затем подложки выдерживали в растворе “пираньи” ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (20%) = 3 : 1 (об.)) при 120°C в течение 30 мин. После этого гидрофилизованное стекло промывали изопропанолом и сверхочищенной водой (Simplicity UV, Merck (Millipore), Германия) для удаления остатков чистящего раствора и сушили в вакуумной печи при 80°C в течение 1 ч.

Для осаждения покрытий стеклянную подложку, 1 мг сополимера ПФГЭМ-ГПМ, 100, 30, 10 или 0 мкл (образцы SLIPS100, SLIPS30, SLIPS10, “Матрица” соответственно) ПОПФББ и 5 мкл сшивающего агента гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) (Sigma-Aldrich) загружали в автоклав объемом 10 мл и заполняли  $\text{CO}_2$  насосом высокого давления до тех пор, пока давление не достигало 150 бар при комнатной температуре. После этого автоклав помещали в печь Bruker (Германия) при 80°C на 3 ч. После установления теплового равновесия давление в ячейке достигало 520 бар. Декомпрессию реактора проводили со скоростью около 5 бар мин<sup>-1</sup>.

Морфологию полученных покрытий изучали с помощью растровой (сканирующей) электронной микроскопии автоэмиссионным сканирующим электронным микроскопом высокого разрешения Zeiss Supra 40 (Германия) и микроскопа Prisma E (Thermo Scientific, Нидерланды) (рис. 1). Перед проведением исследования образцы SLIPS-покрытий на стекле выдерживались в вакуумной камере при давлении  $1 \times 10^{-4}$  Па в течение 24 ч.

Содержание масла ПОПФББ и массу полимерной матрицы в полученных гелевых покрытиях определяли по результатам термогравиметрического анализа с использованием прибора

NETZSCH STA 449C (Германия) (рис. 2). Точность приборных весов  $1 \times 10^{-7}$  г. Измерения проводили в алюминиевых тиглях при температуре до  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Скорость нагрева  $5^\circ\text{C мин}^{-1}$ .

Степень набухания гелевого покрытия оценивали по результатам ТГА как  $\alpha_{\text{TGA}} = \frac{V_p + V_l}{V_p}$ , где  $V_p$  – объем полимерной матрицы,  $V_l$  – объем лубриканта, принимая плотность сшитой полимерной пленки за  $1.2 \text{ г см}^{-3}$  (плотность ПММА пленки с аналогичной степенью сшитости [13]) и плотность ПОПФББ за  $1.8 \text{ г см}^{-3}$  [10]. 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  $\alpha = \frac{h}{h_0}$ , где  $h_0$  и  $h$  – толщина полимерной пленки с и без лубриканта соответственно.

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 методом спектроскопической эллипсометрии. Измерения производили на спектроскопическом эллипсометре Angstrom Sun SE200BM (США). Абсолютные значения толщины  $h$  определялись построением оптической модели системы по экспериментально измеренным параметрам (амплитуда, угол наклона, сдвиг фаз) эллипса, полученного при поляризации света после взаимодействия со средой образца. Зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции покрытий от длины волны света аппроксимировали распределением Коши [11]. Начальные значения для показателя преломления  $n$  оценивались по уравнению Лоренца–Лоренца [12]:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2\rho},$$

где  $R$  – удельный показатель преломления, рассчитываемый из атомных и групповых вкладов,  $\rho$  – плотность образца, а индекс  $D$  означает, что значения измерены для длины волны  $589.26 \text{ нм}$ . Показатель преломления  $n$  рассчитывали для каждого компонента системы: полимера, лубриканта и сшивающего агента. Дефекты на поверхности полимерной матрицы вносили вклад в виде

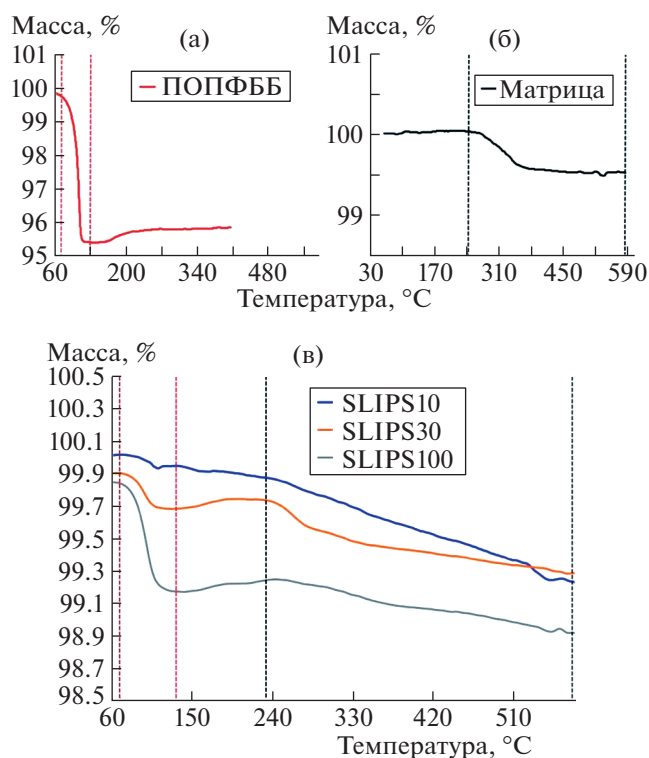


Рис. 2. Термограммы образцов на стекле: слоя масла ПОПФББ (а); полимерной пленки, нанесенной из раствора СК  $\text{CO}_2$ , (б); органогелей, нанесенных из растворов СК  $\text{CO}_2$  с варьирующей загрузкой ПОПФББ (10, 30 и 100 мкл) в реактор (в).

увеличения шума и снижения интенсивности отраженного от образца луча, что приводило к увеличению коэффициента экстинкции. Перед аппроксимацией полученные экспериментальные зависимости предварительно сглаживали методом скользящего среднего.

Углы скольжения и гистерезис КУС определяли гониометром (ThorLabs, США). На подставку помещали стекло с гелевым покрытием и каплю исследуемой жидкости объемом 10 мкл. 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 ( $72.4 \text{ мН м}^{-1}$ ),  $n$ -тетрадекана ( $26.7 \text{ мН м}^{-1}$ ) и  $n$ -гексадекана ( $27.3 \text{ мН м}^{-1}$ ).

**Таблица 1.** Результаты термогравиметрического анализа для образцов пленки ПОПФББ, полимерной матрицы и образцов органогелей на поверхности стекла

Образец	Содержание ПОПФББ в геле, мкл см <sup>-2</sup>	Потеря массы <sup>a</sup> , %	Потеря массы <sup>b</sup> , %
ПОПФББ	—	4.50	—
Матрица	0	—	0.50
SLIPS10	0.02	0.07	0.64
SLIPS30	0.06	0.22	0.44
SLIPS100	0.17	0.66	0.34

<sup>a</sup> Потеря массы в диапазоне 70–129°C. <sup>b</sup> Потеря массы в диапазоне 238–590°C.

**Таблица 2.** Сопоставление значений степени набухания полученных покрытий, определенные по результатам термогравиметрического и эллипсометрического анализа, при одноэтапном синтезе покрытий в СК CO<sub>2</sub>

Образец	Степень набухания		Толщина геля <sup>a</sup> , нм
	$\alpha_{\text{TGA}}$	$\alpha_{\text{эллипс.}}$	
Матрица	—	—	180
SLIPS10	1.07	1.04	187
SLIPS30	1.33	1.22	220
SLIPS100	2.3	2.50	451

<sup>a</sup> По результатам эллипсометрии.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были получены тонкие, равномерно распределенные по подложке полимерные пленки (рис. 1а). При увеличении изображения на поверхности всех образцов полимерных пленок наблюдаются равномерно распределенные, вытянутые неоднородности размером порядка нескольких микрон (рис. 1б–1г). Добавление лубриканта привело к более равномерному распределению неоднородностей на поверхности, уменьшило размер дефектов. При этом форма неоднородностей зависела от содержания лубриканта. 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 осадочная масса полимера осажается 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 высасываются на поверхности подложки, формируя неоднородности на поверхности покрытия.

Образцы полимерной матрицы без лубриканта и пленки масла ПОПФББ, нанесенной дозатором на стекло, были подготовлены для соотношения областей потери массы с фазой геля методом ТГА (рис. 2а, 2б). На термограммах гелевых покрытий на стекле можно выделить две области потери массы (рис. 2в). Область потери массы в диапазоне от 70 до 129°C соответствует ПОПФББ, а область в диапазоне от 238 до 590°C – полимерной матрице (табл. 1). 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 реактор наблюдается характерный рост содержания лубриканта в полученном покрытии.

Значения коэффициента набухания гелей, полученные на основании данных эллипсометрии и термогравиметрии, коррелируют друг с другом (табл. 2). Степень равновесного набухания покрытия  $\alpha_{\text{равн.}}$  в хорошем растворителе можно оценить из теории Флори–Ренера как  $\alpha_{\text{равн.}} \approx (\varphi_0 N_c)^{\frac{1}{3}}$ , где  $\varphi_0$  – объемная доля сшитой полимерной матрицы в начальном состоянии,  $N_c$  – число сегментов между сшивками в матрице [14]. Предполагая для сильно сшитой полимерной матрицы ПФГЭМ–ГПМ  $\varphi_0 \approx 1$  и рассчитывая  $N_c$  с учетом 10%-го молярного содержания сшивок (соответствует количеству гидроксильных звеньев в полимере),  $\alpha_{\text{равн.}} \approx 2.2$ . Полноту протекания реакции сшивания оценивали по отсутствию полос поглощения валентных колебаний ОН-связей в ИК-спектрах гелей SLIPS10 и SLIPS100, нанесенных на подложки КВг. При загрузке 10 и 30 мкл ПОПФББ в реактор количества лубриканта в матрице оказывалось недостаточным для достижения равновесной степени набухания. В случае образца SLIPS100 завышенное значение степени набухания может свидетельствовать об избытке лубриканта: гель достиг равновесного состояния, при этом избыток ПОПФББ образует тонкий слой на поверхности геля. В этом случае толщину слоя ПОПФББ на геле можно оценить как  $h_{\text{ПОПФББ}} = h_{\text{SLIPS100}} - \alpha_{\text{равн.}} h_0 \approx 50$  нм.

Результаты исследования омнифобных свойств одноэтапно полученных покрытий показаны на рис. 3.

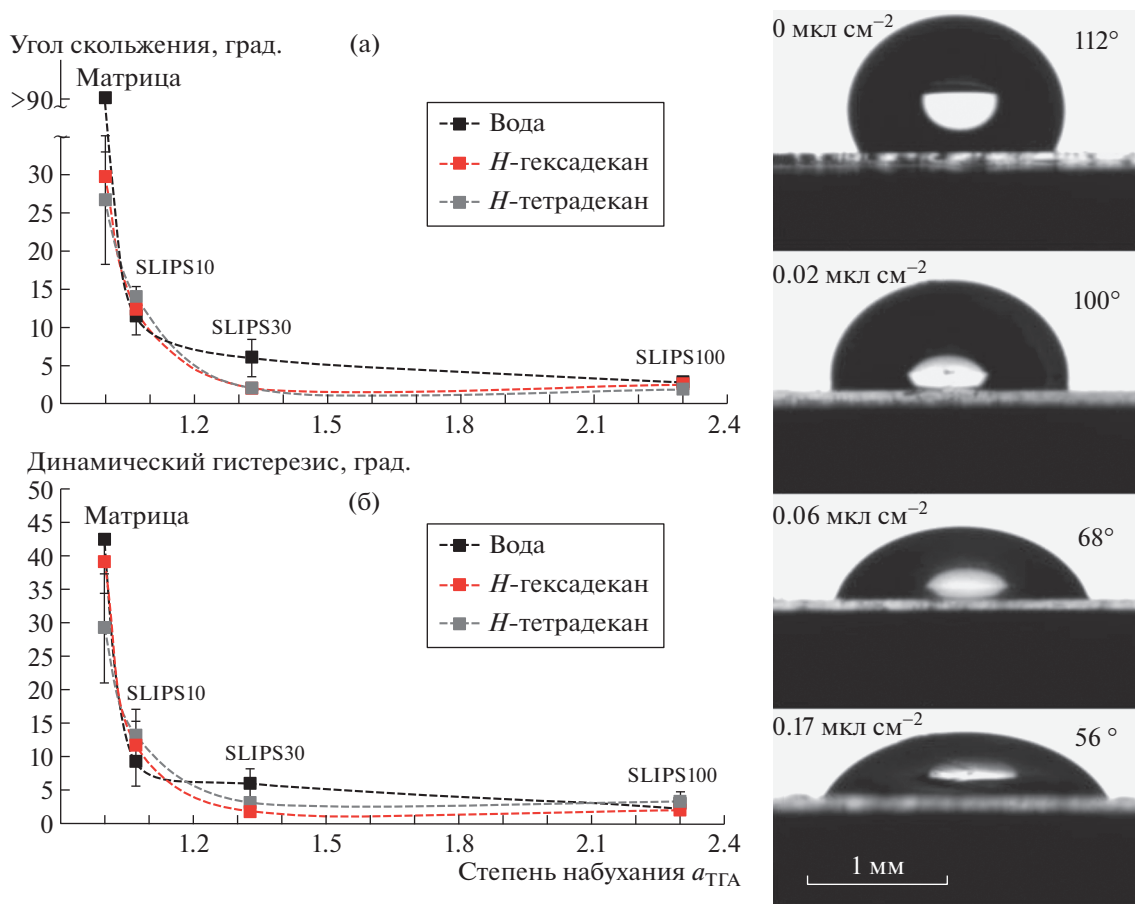


Рис. 3. Графики зависимости угла скольжения (а) и гистерезиса КУС (б) от степени набухания гелевых SLIPS-покрытий для капель воды, *n*-гексадекана и *n*-тетрадекана. Справа на фотографиях сверху вниз: значения КУС для капли воды на покрытиях с разным содержанием ПОПФББ в геле (см. табл. 1). Объем капли 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 снизило значение угла скольжения более чем в 9 раз для капель воды и более чем в 2 раза для гекса- и тетрадекана. При этом для образца SLIPS10 гистерезис КУС снизился в 6 раз для капль 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 диссипации 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 [7]. 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 каплю ПОПФББ, в результате чего образуется масляная прослойка 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. 3. Минимальные полученные значения гистерезиса КУС и угла скольжения для *n*-гексадекана, *n*-тетрадекана и воды составили около 2°–3°.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе 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  $\text{CO}_2$ . Синтез в СК  $\text{CO}_2$  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. На основании полученных данных возможно построение теоретической модели зависимости гистерезиса КУС тонких пленок полимерных гелей от степени набухания.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН. Работы на электронном микроскопе были выполнены на оборудовании ЦКП АХБС ФИЦ ХФ РАН (№ 506694).

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 17-13-01359-П. П.С. Казарян является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “Базис”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel D., Timonen J.V.I., Li R., Velling S.J., Aizenberg J. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces // *Nat. Phys.* 2017. V. 13. P. 1020–1025. <https://doi.org/10.1038/nphys4177>
2. Snoeijer J.H., Andreotti B., Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2013. V. 45. P. 269–292. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-011212-140734>
3. Landau L., Levich B. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. In: *Dynamics of Curved Fronts* / Elsevier: Academic Press, 1988. pp. 141–153. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-092523-3.50016-2>
4. Li J., Ueda E., Paulssen D., Levkin P.A., Slippery Lubricant-Infused Surfaces: Properties and Emerging Applications // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. 1802317. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802317>
5. Wong T.-S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature*. 2011. V. 477. P. 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>
6. Sotiri I., Tajik A., Lai Y., Zhang C.T., Kovalenko Y., Nemr C.R., Ledoux H., Alvarenga J., Johnson E., Patanwala H.S., Timonen J.V.I., Hu Y., Aizenberg J., Howell C. Tunability of liquid-infused silicone materials for bio-interfaces // *Biointerphases*. 2018. V. 13. 06D401. <https://doi.org/10.1116/1.5039514>
7. Daniel D., Timonen J.V.I., Li R., Velling S.J., Kreder M.J., Tetreault A., Aizenberg J. Origins of Extreme Liquid Repellency on Structured, Flat, and Lubricated Hydrophobic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 120. 244503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.244503>
8. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.020>
9. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Blagodatskikh I.V., Khokhlov A.R. 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. V. 149. P. 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.018>
10. Igumnov S.M., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Mikhailova Z.A. Oxa- and polyoxaperfluoroalkylbromides and method of their obtaining, RU2497801C1, 10.11.2013. Byul. № 31. Available at: <https://patents.google.com/patent/RU2497801C1/en>. Accessed: 01.03.2021. (In Russ).
11. Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* / Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. Ltd., 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470060193>
12. Dean J.A. *Lange's Handbook Of Chemistry* / New York, N. Y. : McGraw-Hill, 1999.
13. Barszczewska-Rybarek I.M., Korytkowska-Walach A., Kurcok M., Chladek G., Kasperski J. DMA analysis of the structure of crosslinked poly(methyl methacrylate)s // *Acta Bioeng. Biomech.* 2017. V. 19. P. 47–53. <https://doi.org/10.5277/ABB-00590-2016-01>
14. Toomey R., Freidank D., Rühle J. Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 882–887. <https://doi.org/10.1021/ma034737v>

## RELATIONSHIP BETWEEN THE OMNIPHOBIC PROPERTIES AND THE SWELLING DEGREE OF SLIPS COATINGS BASED ON THIN POLYMER GEL FILMS

**P. S. Kazaryan<sup>a,#</sup>, E. P. Kharitonova<sup>a</sup>, S. V. Makaev<sup>b</sup>, A. A. Gulin<sup>c,d</sup>, and M. S. Kondratenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>d</sup> *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov November 30, 2020

This work is devoted to the analysis of the relationship between the omniphobic properties of SLIPS coatings based on polymer matrices doped with lubricant and the swelling degree of such organogels. The one-stage method for the creation of matrices based on poly (perfluoroalkyl methacrylates) impregnated with fluorinated oils with different lubricant content in supercritical (SC) CO<sub>2</sub> medium is proposed. The dependence of the dynamic contact angle hysteresis and the sliding angle on the organogel swelling degree has been studied for water and saturated hydrocarbons droplets. Thermogravimetric analysis and ellipsometry were used to measure the lubricant content in the matrices.

*Keywords:* contact angle hysteresis, omniphobic coatings, SLIPS, supercritical carbon dioxide, thin polymer films