На правах рукописи

БЕЛОВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель:	доктор химических наук **Машталяр Дмитрий Валерьевич**, заведующий лаборатории композиционных покрытий биомедицинского назначения ИХ ДВО РАН
Оппоненты:	доктор технических наук, доцент **Мухачева Татьяна Леонидовна** профессор кафедры Высокоэффективной технологии обработки ФГАОУ ВО «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
	кандидат технических наук **Пермякова Елизавета Сергеевна** научный сотрудник лаборатории трансляционной медицины, факультета ФМ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», доцент кафедры ОиНХ ФГАОУ ВО Национального исследовательского технологического университета "МИСИС"
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», г. Москва, г. Зеленоград

Защита состоится «___» _____202_ г. в «___» часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан «__»_____2026 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__»_____2026г.

Ученый секретарь

диссертационного совета к.х.н. О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Смачиваемость является ключевой характеристикой поверхности, определяющей интенсивность ее взаимодействия с окружающей средой. Возможность направленного регулирования параметров смачиваемости представляет собой востребованное направление современных исследований. Развитие методов формирования функциональных слоев, способных изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие (температуру, pH или химическое воздействие), позволяет создавать специализированные сенсоры и поверхности с заданными характеристиками, необходимыми для развития техники и бытовой электроники. Выбор темы диссертации обусловлен стремительным развитием интеллектуальных систем с управляемым откликом и высокой потребностью промышленности в материалах с регулируемой смачиваемостью. Данное исследование направлено на создание новой полимерной системы, способной изменять гидрофобно-гидрофильный баланс под внешним воздействием. Разработка подобных покрытий для металлов позволит эффективно управлять их свойствами для снижения коррозионной активности и защиты от загрязнений.

Степень разработанности темы исследования

Анализ научной литературы свидетельствует о наличии значительного массива исследований в области смачиваемости. В последние годы ключевое внимание уделялось разработке полимерных систем для таргетной доставки лекарственных средств. Вместе с тем, потенциал материалов с управляемой смачиваемостью выходит за рамки биомедицинского применения. Значительная часть работ посвящена созданию поверхностей с регулируемыми свойствами на металлических подложках, а также разработке сенсорных систем, способных реагировать на внешние стимулы, такие как изменение температуры или состав окружающей среды. В рамках данной диссертации представлена оригинальная полимерная система, демонстрирующая термозависимое переключение смачиваемости и обладающая высоким потенциалом для применения в качестве чувствительного элемента тепловых детекторов. Описываемый механизм переключения смачиваемости является новым и ранее не был представлен в литературе. Кроме того, разработан метод формирования функциональных покрытий на вентильных металлах, основанный на использовании слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Данный метод позволяет гибко управлять гидрофобными свойствами поверхности, существенно расширяя возможности практического применения таких материалов.

Цель работы

Целью работы является синтез полимерной системы на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), способной к переключению смачиваемости под действием температуры, исследование ее свойств и формирование на металлах поверхностных слоев с изменяемой смачиваемостью.

Для достижения этой цели необходимо выполнить **следующие задачи**:

1. Установить физико-химические процессы в системе полиэтиленгликоль / теломеры тетрафторэтилена, определяющие изменение ее смачиваемости, для чего:

- разработать методики синтеза полимерной системы на основе полиэтиленгликоля и теломеров тетрафторэтилена;
- провести комплексное изучение структурных, морфологических и поверхностных свойств полученных полимерных пленок;
- установить процессы, протекающие в полимерной системе под воздействием температуры;
- установить механизм переключения смачиваемости и выявить ключевые факторы, влияющих на гидрофильно-гидрофобные переходы.

2. Установить закономерности формирования и свойств композиционных покрытий с контролируемой смачиваемостью на поверхности сплава магния МА8 и технически чистого титана ВТ1-0:
- сформировать покрытия с различной смачиваемостью сочетанием метода ПЭО и нанесения различного количества фторполимерного материала;
- разработать методики формирования композиционных покрытий с использованием комплексного подхода, сочетающего ПЭО-обработку с методами погружения и распыления фторсодержащих материалов;
- провести комплексное исследование влияния количества наносимого фторполимерного компонента на гидрофобные и супергидрофобные характеристики формируемых покрытий с выявлением особенностей их смачиваемости;
- установить взаимосвязи между составом, структурой покрытий и их функциональными характеристиками, включая коррозионную стойкость и механические свойства.

Научная новизна

- Впервые синтезирована полимерная система на основе полиэтиленгликоля и теломеров тетрафторэтилена, демонстрирующая терморегулируемое переключение смачиваемости. Установлена зависимость между структурой композиции и ее поверхностными свойствами. Предложен механизм термического переключения смачиваемости, основанный на пространственной перестройке макромолекул.

– Впервые разработан комбинированный метод формирования композиционных покрытий с регулируемой смачиваемостью на поверхности магниевого сплава МА8 и технически чистого титана ВТ1-0. Выявлена взаимосвязь между коррозионной стойкостью модифицированных поверхностей в хлоридных средах, их механическими свойствами и структурно-морфологическими особенностями покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

Научно обоснованный способ синтеза термочувствительной полимерной системы и установленные закономерности влияния ее состава и структуры на свойства пленок, проявляющих обратимую переключаемую смачиваемость под воздействием температуры.

Получены новые экспериментальные данные, подтверждающие механизм переключения смачиваемости в зависимости от температуры окружающей среды, и предложена теоретическая модель, объясняющая наблюдаемые явления.

Предложен комбинированный способ формирования композиционных покрытий с регулируемой смачиваемостью, включающий плазменное электролитическое оксидирование подложки с последующим внедрением фторполимерных материалов.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы:

Полученные результаты позволяют расширить представление о физико-химических основах взаимодействий в супрамолекулярных системах, а также раскрывают их закономерности, определяющие возможности управления смачиваемостью.

Практическая значимость работы:

Синтезированная полимерная система, а также пленки на ее основе представляют интерес как для техники, так и для медицины. Эффект переключения смачиваемости может проявляться при изменении окружающей среды, и за счет этого полимерная система может применяться для целенаправленной доставки лекарств к пораженным органам или служить основой для температурного детектора за счет разной температуры плавления у полиэфира с различной молекулярной массой.

Результаты исследований по формированию функциональных покрытий послужили основой для создания и практической реализации метода подготовки поверхностей с возможностью регулирования смачиваемости и высокими защитными свойствами. Разработанная методика позволяет получать покрытия на магниевом сплаве МА8 и технически чистом титане марки ВТ1-0 для расширения областей применения данных материалов и повышения эксплуатационных характеристик изделий на их основе.

Приоритет подтверждён патентом Российской Федерации. Работа направлена на решение задач двух Национальных проектов России: «Новые материалы и химия» и «Технологии здоровья», что в совокупности подразумевает её развитие с целью создания готового продукта.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использовались как традиционные, так и новейшие методы исследования поверхности и материалов, в том числе сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, методы потенциодинамической поляризации и электрохимическая импедансная спектроскопия, трибологические испытания, методы оценки смачиваемости и свободной поверхностной энергии, термогравиметрический анализ, методы инфракрасной спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением принципа комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке результатов экспериментов.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, проведении основной части экспериментов, обработке и анализе экспериментальных данных, участии в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, материалов конференций, оформлении патентов, участии с устными докладами на конференциях.

Апробация работы

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на всероссийских и международных научных конференциях, в том числе: XI и XII научные сессии-конкурсы молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, Россия, 2019, 2021 г.); 3rd International Symposium on Materials Science and Engineering (3rd ISMSE. Seoul. South Korea. 2020 г.); Ежегодная научно-практическая конференция «Молодежь-XXI век» (г. Арсеньев, Россия, 2020 г.); VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, Россия, 2021 г.); Региональная научно-практическая конференция по естественным наукам для студентов, аспирантов и молодых ученых (Владивосток, Россия, 2021 г.); International conference on modern trends in manufacturing technologies and equipment (г. Ялта, Россия, 2022 г.); 5th & 6th Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, Россия, 2020, 2022 г.); XIX международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023); XIII Научная сессия-конкурс молодых ученых, посвященная 300-летию РАН (Владивосток, 2024).

Публикации по теме диссертации

По результатам выполненных исследований опубликовано 26 работ, в том числе 14 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 11 материалов конференций, 1 патент РФ.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: 2 (Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов), 4 (Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и 12 (Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 143 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 27 рисунков. Список литературы включает 166 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель, указана степень разработанности темы исследования, отражены задачи, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, представлены методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный обзор, охватывающий особенности различных видов смачиваемости, органические и неорганические системы с изменяемой смачиваемостью, а также методы обработки поверхности магния и титана для защиты от коррозии и износа с потенциалом регуляции смачиваемости поверхности.

Во второй главе приведено подробное описание экспериментального оборудования, определены объекты и методы исследования. Описана методология синтеза полимерной системы и способы ее нанесения. Представлены методы предварительной обработки металлической поверхности и формирования развитой структуры методом ПЭО для дальнейшего получения функциональных покрытий. Описаны методики исследования смачиваемости методом сидячей капли и ее динамического изменения, оценки свободной поверхностной энергии (СПЭ) через уравнение Оуэнса, исследования морфологии методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и оптической профилометрии, а также методы анализа состава с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Представлены методики оценки коррозионных свойств поверхности с помощью электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации, а также методики проверки прочностных свойств путем трибологических испытаний.

В третьей главе представлены результаты комплексных исследований полимерной системы с переключаемой смачиваемостью. Проведены исследования процесса переключения смачиваемости поверхности под действием температуры и особенностей состава полимерной системы. На основе анализа полученных данных представлен механизм переключения смачиваемости полимерной системы под действием температуры и возвращения ее свойств при охлаждении.

Полимерную систему на основе ПЭГ и теломеров ТФЭ, синтезированную в ацетоне, наносили на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Полученную пленку (образец 1) подвергли термической активации (образец 2). После нагрева образца 2 выше 60 °С пленка переходит в гидрофобное состояние (образец 3).

Пленка полимерной системы ПЭГ–ТФЭ (образец 1) на стекле гидрофильна. Поведение капли на ее поверхности схоже с поведением капли на гидрофильном ПЭГ: капля после нанесения начинает растекаться, и угол смачивания в течение 1 мин уменьшается от 90° до 30° (рис. 1).

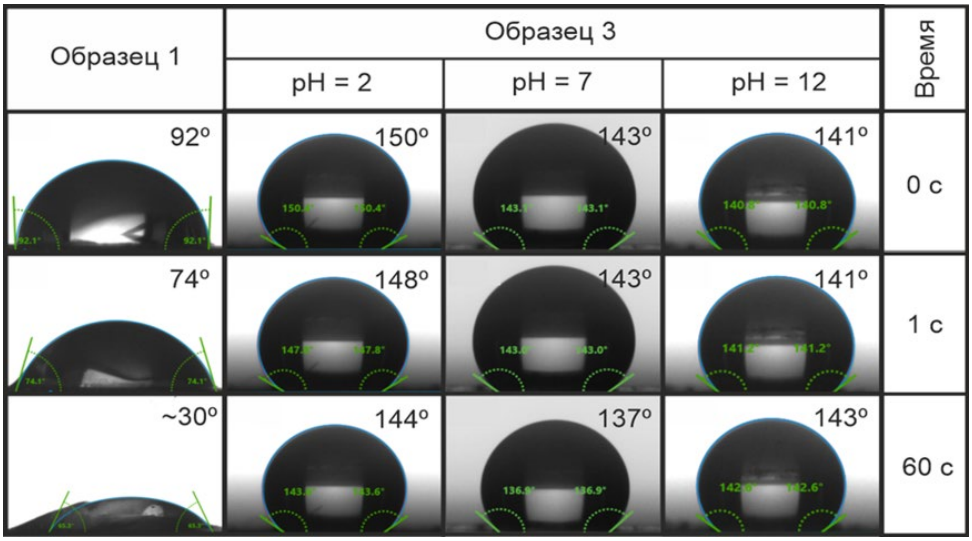


Рисунок 1 – Динамика изменения контактного угла капли на поверхности стекла до нагрева (образец 1) и при нагреве до 60 °С (образец 3) для сред с различным составом.

Условия активации полимерной системы были определены экспериментально. При детальном анализе установлено, что изменение смачиваемости пленки происходит при

более низких температурах, чем первичная температура активации. Термический анализ выявил, что активация начинается при температуре около 50 °С. С учетом этого температура нагрева была повышена до 70 °С, а время выдержки увеличено до 5 ч.

При нагреве образца 2 до 60 °С происходит изменение смачиваемости: гидрофильная пленка становится гидрофобной (образец 3). Контактный угол (КУ) при этом достигает значений 150° (рис. 1). В то же время влияние водородного показателя среды на смачиваемость незначительно. Как показано на рис. 1, при 60 °С поверхность с течением времени сохраняет высокую гидрофобность.

Оценка свободной поверхностной энергии (СПЭ) проводилась на образцах до термической активации, после активации и после переключения свойств. Установлено, что величина СПЭ образца 1 γ_s составляет 44 мДж/м^2 (табл. 1). После активации (образец 2) СПЭ для охлажденной пленки повышается до 53 мДж/м^2. Для поверхности до термической активации наблюдается незначительное преобладание неполярного взаимодействия: γ_s^d(25,9 мДж/м^2) > γ_s^p(17,6 мДж/м^2). Для охлажденной после активации пленки выявлено изменение соотношения полярной и дисперсной составляющих: полярная составляющая увеличилась по сравнению с материалом до активации γ_s^p (36 мДж/м^2) > 2γ_s^d (17,6 мДж/м^2). Такое увеличение полярной составляющей в сравнении с образцом 1 может быть обусловлено большей подвижностью и свободой гидрофильных молекул ПЭГ в системе. Для образца, нагретого до 60 °С (образец 3), наблюдалось резкое падение поверхностной энергии до 13 мДж/м^2 и снижение вклада полярной составляющей (γ_s^p= 0,1 мДж/м^2). Указанные изменения свидетельствуют об изменении структуры полимера под воздействием температуры. Значение поверхностной энергии активированной полимерной системы близко к данному параметру для политетрафторэтилена (ПТФЭ), у которого полярная составляющая также близка к нулю.

Таблица 1 – Значения свободной поверхностной энергии исследуемых материалов

Материал	γ_s, мДж/м^2	γ_s^d, мДж/м^2	γ_s^p, мДж/м^2
Пленка теломеров ТФЭ	6,4 ± 0,7	5,4 ± 0,4	1,0 ± 0,3
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-1500)	79,7 ± 0,6	49,7 ± 0,4	30,0 ± 0,2
Образец 1	44 ± 3	25,9 ± 1,3	17,6 ± 1,4
Образец 2	53 ± 6	17,3 ± 1,0	36 ± 5
Образец 3	13 ± 2	12 ± 2	0,1 ± 0,1

Сравнение значений свободной поверхностной энергии исходных веществ (ПЭГ-1500 и теломеров ТФЭ) позволяет увидеть их взаимное влияние в системе. Так, поверхностная энергия для полученной полимерной системы до активации и после нагрева до 60 °С (образцы 1 и 2) находится ближе к значению ПЭГ, но заметно ниже, что может быть вызвано влиянием теломеров ТФЭ, имеющих низкую поверхностную энергию. Рассчитанное значение свободной поверхностной энергии для пленки, сформированной из раствора теломеров ТФЭ, составляет всего 6,4 мДж/м^2, в то время как для полимерной системы после активации оно равно 13 мДж/м^2. Из анализа данных, особенно при сравнении значений поверхностной энергии для пленки теломеров и ПТФЭ (14 мДж/м^2), можно заключить, что полученные величины обусловлены не только самим материалом, но и особенностями его морфологии.

Полимерная система в процессе удаления растворителя образует многочисленные структуры, формирующие поверхность с развитой морфологией (рис. 2а, в) (образец 1). После термической активации пленки особенности структуры сохранились, но рельеф стал менее развитым (рис. 2б, г) (образец 2).

ИК-спектр раствора теломеров ТФЭ, синтезированного в ацетоне (рис. 3, синий спектр) характеризуется набором полос, из которых наиболее интенсивны полосы при 1214 и 1154 $см^{-1}$. Эти полосы всегда наблюдаются в ИК-спектрах ПТФЭ и, согласно выполненным ранее исследованиям других авторов, относятся к валентным колебаниям CF_2-групп. Все полосы, характерные для ПТФЭ в низкочастотной области спектра (640, 625, 555 и 514 $см^{-1}$) хорошо заметны, что дает основание полагать, что молекулярная структура этих теломеров близка к структуре ПТФЭ. Более того, анализ полос в области ниже 700 $см^{-1}$ позволяет сделать вывод о наличии у теломеров спиралевидных структур. Помимо этих полос, в спектре обсуждаемых теломеров просматриваются малоинтенсивные полосы при 1730, 1420 и 1369 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям концевых групп образования $CH_3C{=}OCH_2$–; 1730 $см^{-1}$ – ν(C=O); 1420 $см^{-1}$ – –CH_2–; 1369 $см^{-1}$ – –CH_3. Присутствие полос 2858, 2928 и 2949 $см^{-1}$ обусловлено наличием С–Н-связей. По соотношению интенсивностей I_{1154} / I_{1730} установлено, что молекулы обсуждаемых теломеров содержат 14 фрагментов –CF_2–. Это согласуется с анализом длины молекул теломеров ТФЭ в ацетоне.

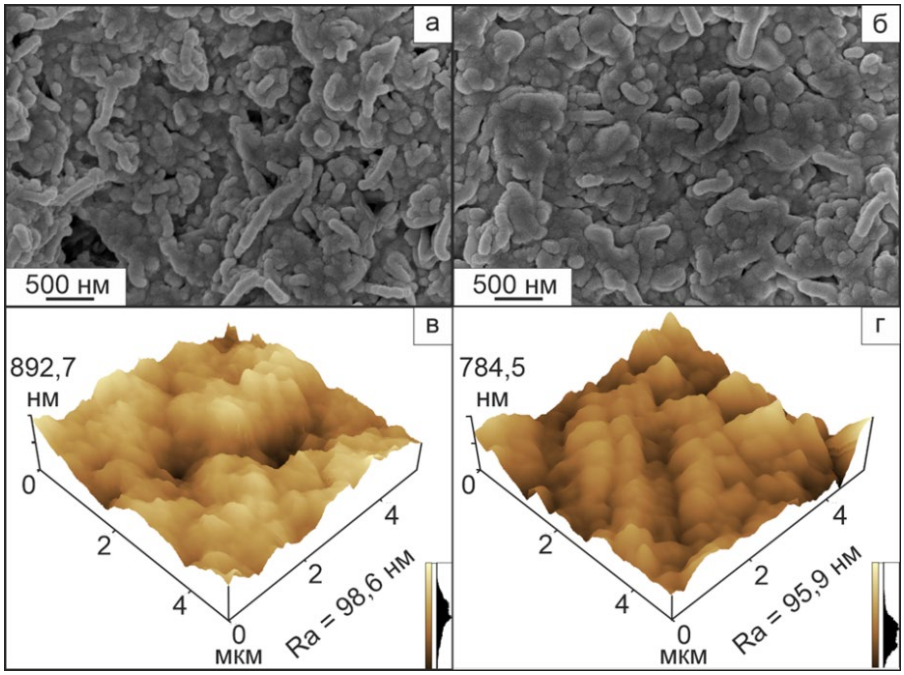


Рисунок 2 – Морфология пленки полимерной системы до (а, в) и после термической активации (б, г). Показаны изменения, фиксируемые СЭМ (а, б) и АСМ (в, г)

Обычно в ИК-спектре ПЭГ выделяют несколько характеристических полос, которые используют для идентификации наличия данного полимера. Среди них – пик поглощения при 1100 $см^{-1}$, отвечающий за колебания эфирных связей. Отчетливо виден пик 1068 $см^{-1}$, который свойственен концевым группам полиэфира. Валентные колебания ОН-групп представлены малоинтенсивной широкой полосой с максимумом 3420 $см^{-1}$, валентные колебания –CH_2– характеризуются группой полос 2947, 2880, 2862, 2809 $см^{-1}$, деформационные и внеплоскостные колебания –CH_2–представлены полосами при 1344 и

1283 см$^{-1}$. Фиксируются полосы поглощения 1465 и 1480 см$^{-1}$, обусловленные наличием в полимере гош- и транс-конфигурации группы –O–CH_2–CH_2–O–. Группу полос ниже 960 см$^{-1}$ характеризуют внеплоскостные колебания –CH_2– групп.

ИК-спектр образца, полученного смешиванием теломеров ТФЭ с ПЭГ (рис. 3, черный спектр), не представляет собой суперпозицию спектров индивидуальных компонентов. В то же время полоса при 1154 см$^{-1}$, показывающая колебания CF_2-группы в теломерах ТФЭ и являющаяся характерной для них, хорошо идентифицируется в ИК-спектре смеси. По-видимому, сохраняется и полоса при 1214 см$^{-1}$, которая маскируется интенсивной полосой при 1197 см$^{-1}$, не наблюдаемой ни в ИК-спектре теломеров ТФЭ, ни в ИК-спектре ПЭГ. Присутствие в спектре полосы при 1154 см$^{-1}$ позволяет предположить сохранение фрагмента цепи –CF_2–CF_2–, характерной для молекулярного строения цепи теломеров ТФЭ. При этом различить малоинтенсивные полосы, характеризующие колебания концевых групп теломеров ТФЭ, можно только при детальном исследовании. Уменьшение их интенсивности может быть связано с удлинением цепи (например, при полимеризации теломеров ТФЭ) и, соответственно, с уменьшением числа концевых групп. Или (если предположить, что произошло изменение состава концевых групп теломеров ТФЭ, синтезированного в ацетоне (CH_3COCH_2–)) вследствие присоединения или встраивания в структуру другого полимера, например, ПЭГ. Характерно, что в ИК-спектре полученного продукта практически не наблюдается полос, наличие которых можно связать с присутствием исходного ПЭГ. Практически отсутствует полоса, характеризующая колебания ОН-групп, равно как не отмечена полоса при 1068 см$^{-1}$, которую относят к колебаниям ν(C–OH). Область колебаний –CH_2– групп в ИК-спектре композитного образца представлена группой слабоинтенсивных полос в области 2950–2850 см$^{-1}$, но интенсивность и форма суммарной полосы заметно отличается от наблюдаемой в ИК-спектре исходного ПЭГ. Полоса при 2880 см$^{-1}$, как правило наблюдаемая в ИК-спектре ПЭГ, в ИК-спектре образца, сформированного при смешивании ПЭГ и теломеров ТФЭ, не отмечается, что указывает на изменения компоновки групп –CH_2– в структуре. На то же указывает исчезновение полос 1465 и 1480 см$^{-1}$, относящихся к гош- и трансконформации группы –O–CH_2–CH_2–O–.

ИК-спектр активированной системы (образец 2) кардинально отличается от спектра композита ПЭГ–ТФЭ. За исключением ряда малоинтенсивных полос в области 3400 и 3000–2800 см$^{-1}$, ИК-спектр активированной системы близок к ИК-спектрам теломеров ТФЭ. Наибольшую интенсивность имеют полосы поглощения, характеризующие колебания групп –CF_2– (1154 и 1214 см$^{-1}$). Характерно, что все полосы в области ниже 700 см$^{-1}$, наблюдаемые в ИК-спектре теломеров ТФЭ, сохраняются в ИК-спектре активированного образца. Более того, хорошо видны и полосы, характеризующие колебания концевых групп теломеров. Им в ИК-спектре активированной системы соответствуют малоинтенсивные полосы 1730, 1459, 1420 и 1369 см$^{-1}$. В ИК-спектре активированного образца в данной области наблюдаются полосы 1722 с плечом 1747, 1458 см$^{-1}$ и 1351 с плечом 1366 см$^{-1}$. Наблюдаемое расщепление полосы в этой области спектра (1747 плечо, 1722 см$^{-1}$) позволяет предположить присутствие связи C=O в концевой группе в окружении, отличном от того, которое имело место в концевой группе исходных теломеров. Заметим, что, согласно соотношению I_{1154} / I_{1730}, длина цепи теломеров стала меньше (8 фрагментов CF_2). Широкая полоса в области расположения валентных C–H-колебаний (3000–2800 см$^{-1}$) в ИК-спектре активированного образца представлена полосой 2880 см$^{-1}$, которая перекрывается полосой 2947 см$^{-1}$. При этом обе полосы отмечены при

анализе ИК-спектров ПЭГ, но не наблюдаются в ИК-спектре композита. В ИК-спектре активированного образца, как и в исходном ПЭГ, просматривается широкая полоса в области 3410 $см^{-1}$. Это область расположения валентных колебаний ОН, хотя максимум полосы несколько сдвинут в низкочастотную область относительно исходного ПЭГ. На низкочастотном крыле полосы при 1154 $см^{-1}$ виден перегиб вблизи 1120 $см^{-1}$, не связанный с колебаниями фторуглеродной цепи, но скорее всего обусловленный присутствием полосы, которую, как показано выше, можно отнести к одному из колебаний *ν* (СОС) исходного ПЭГ и полученного при смешивании теломеров ТФЭ с ПЭГ композита.

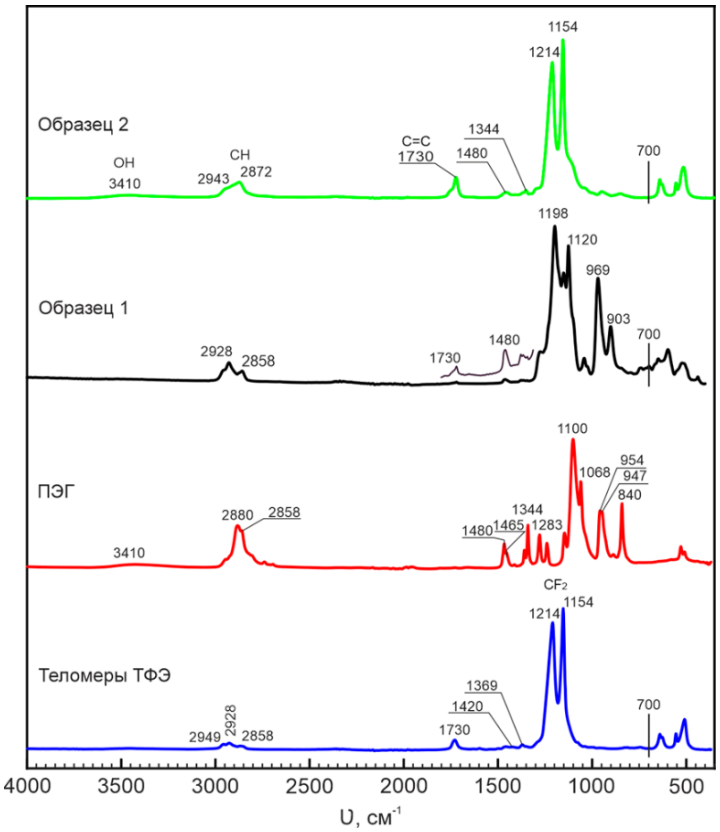


Рисунок 3 – ИК-спектры полимерной системы до и после активации, а также ее отдельных компонентов

Обзорный спектр (рис. 4) указывает на наличие атомов фтора (около 689 эВ), кислорода (532 эВ) и углерода (291 эВ). Пики в диапазоне 800–900 эВ относятся к оже-сателлитам, представленным вторичными электронами атомов фтора. Элементный состав представлен в основном фтором и углеродом.

Линия F_{1s} (рис. 4) в образце 1 имеет полуширину около 3 эВ и близкий к симметричному контур, что указывает на два состояния атомов, близких по химическому окружению, в равных относительных содержаниях. Нами было представлено разложение пика фтора на две основные компоненты (688,9 эВ и 687,4 эВ). Главная причина – это влияние водородной связи на положение остовного уровня электроотрицательного атома. Как отмечено в работе, этот эффект проявляется в сдвиге в сторону увеличения энергии связи электронов электроотрицательного атома, ориентированного к водороду. Таким образом, более высокую энергию связи 688,9 эВ можно интерпретировать как компоненту 1*s* уровня атомов фтора, обращенных к цепочке полиэтиленгликоля. То есть атомов фтора, участвующих в водородной связи CF···H между теломерами ТФЭ и ПЭГ и лежащих более глубоко относительно поверхности. Этот эффект придал определенное направление сдвигу

линии. Энергия связи 687,4 эВ свидетельствует о наличии не связанных водородной связью атомов фтора в составе $–CF_2–$ групп.

Следует отметить, что количественное отношение фторированных атомов углерода к атомам фтора близко к стехиометрии ПТФЭ. Состояние атомов углерода, связанного с фтором, характеризуется энергией связи 292,3 эВ и 290,9 эВ, что также подтверждает наличие $–CF_2–$ групп, частично связанных с водородом. Из-за присутствия других компонент линии C_{1s} можно говорить о наличии атомов углерода, связанных с кислородом. Значение энергии связи 287,3 эВ обусловлено наличием одинарной связи C–O. Допускаются возможные сильно окисленные состояния атомов в концевых группах R_1 и R_2 (C=O, COO), краевые и структурные эффекты (FCH) – 289,6 эВ. Вследствие большого количества компонент и их малой интенсивности, точная оценка относительных концентраций затруднена. Стоит отметить, что такие же состояния проявляются в структуре линий F_{1s} и O_{1s}.

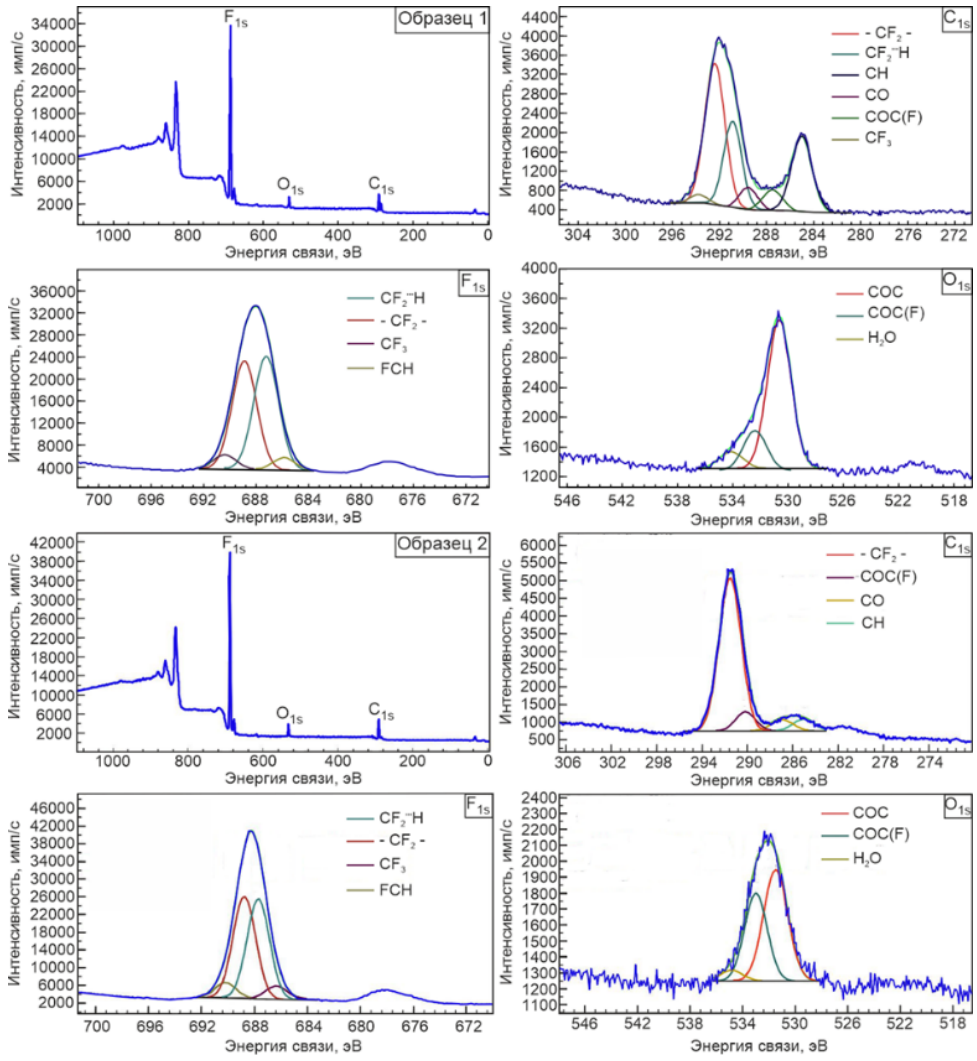


Рисунок 4 – Обзорный спектр и спектры высокого разрешения для образцов 1 и 2 с разложением основных пиков элементов полимерной системы

Установленные по данным РФЭС количественные и структурные особенности материала позволяют утверждать, что на поверхности в основном присутствуют элементы цепочек теломеров ТФЭ, находящиеся на поверхности глобул ПЭГ. При этом цепочки на

поверхности не формируют сплошной слой теломерных звеньев, оставляя незакрытыми участки полиэфира.

Анализ РФЭС-спектров высокого разрешения образца 2, подвергнутого термической обработке (рис. 4), обнаруживает новые особенности. Выявлена более узкая линия энергии связи углерода, отнесенная к фторированному углероду (291,5 эВ), что говорит об одном или нескольких энергетически близких химических состояниях. По этой причине сложно оценить количественно долю углерода, находящегося в этих состояниях. Однако можно говорить о наличии у углерода связи с фтором с энергией, характерной для неактивированной системы (компоненты 290,9 эВ и 292,4 эВ). Помимо этого, было выявлено некоторое увеличение доли фтора и снижение доли кислорода и углерода в состоянии CO в поверхностных слоях. Это позволяет предположить, что после активации полимерной системы фтор и углерод теломеров вносят больший вклад в элементный состав.

Для образца 2 отмечено меньшее количество примесей (алифатический углерод, кислород). При этом наблюдается существенное снижение количества атомов кислорода, связанных с водой, что в связи с наличием колебаний ОН-групп подтверждает наличие концевых групп у ПЭГ.

По данным ИК-спектроскопии можно сделать заключение о взаимодействии теломеров ТФЭ и ПЭГ в синтезированной полимерной системе. При этом если в структуре теломеров ТФЭ фторуглеродная цепочка $–(CF_2)_n–$ в целом сохраняется, то в структуре ПЭГ наблюдаются более существенные изменения. Полосы в области 3410 $см^{–1}$, характеризующие колебания ОН-групп, в ИК-спектре сформированного композита не просматриваются, что позволяет предположить отсутствие групп ОН в заметном для ИК-спектроскопии количестве. На это же указывает отсутствие полосы при 1068 $см^{–1}$, которую относят к колебаниям концевых групп ν(С–ОН). Судя по изменению положения полосы при 1100 $см^{–1}$, заметные изменения происходят в С–О–С связи.

При активации системы происходят изменения, приводящие к выходу на поверхность композита цепочек теломеров ТФЭ. Именно с этим связан тот факт, что ИК спектры активированного образца показывают столь большое сходство со спектром теломеров ТФЭ, а присутствие ПЭГ отражается лишь в присутствии малоинтенсивных полос в области 2900 $см^{-1}$. Заметим, что строение цепочек теломеров ТФЭ, за исключением длины, сохраняется. Можно предположить с большой долей вероятности, что взаимодействия между теломерами и ПЭГ являются супрамолекулярными.

Данные РФЭС подтверждают преобразования в полимерной системе. Выявлено увеличение на поверхности доли фтора и углерода, связанного с фтором, в образце 2 по сравнению с образцом 1. Это обусловлено процессом активации, при котором за счет температурного нагрева происходит размягчение ПЭГ и выход на поверхность цепочек теломеров ТФЭ.

В системе до активации (образец 1) цепочки теломеров за счет наличия большого количества водородных связей находятся на близком расстоянии к цепочкам ПЭГ (рис. 5). Сами цепочки полиэфира находятся в энергетически более выгодном сжатом состоянии в виде глобул. За счет такого прилегания теломеров к полиэфиру вода на поверхности полимерной системы контактирует в основном с гидрофильными группами ПЭГ.

В активированном состоянии под воздействием температуры ПЭГ размягчается. Глобулы полиэфира разворачиваются, и происходит воздействие на цепочки теломеров, что приводит к вытеснению молекул теломеров ТФЭ на поверхность (рис. 5). За счет

вытеснения цепочек на поверхность образуется структура ворса с гидрофобными группами (–CF_3 и –CF_2–), что придает поверхности новые свойства.

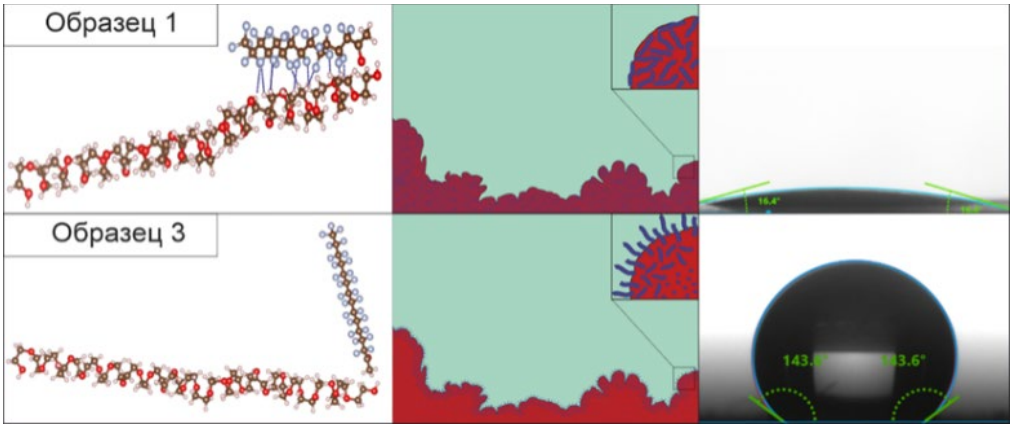


Рисунок 5 – Поведение полимерной системы до и после термического воздействия

При охлаждении подвижность молекул ПЭГ снижается, давление на теломеры ТФЭ уменьшается, благодаря чему они возвращаются в близкое к исходному положение, а поверхность пленки становится гидрофильной.

На основе экспериментальных данных был предложен механизм взаимодействий, протекающих на поверхности полимерной системы и приводящих при нагревании к изменению свойств поверхности. Образующаяся под воздействием температуры полимерная щетка, состоящая из поднятых над поверхностью цепочек теломеров, является причиной появления у системы гидрофобных свойств.

Из вышеизложенного можно заключить, что полимерная система на основе ПЭГ и теломеров ТФЭ демонстрирует свойства переключения смачиваемости за счет супрамолекулярного взаимодействия. В процессе термической обработки водородные связи ПЭГ–теломер разрываются за счет подводимого тепла. При этом система формируется с развитой морфологией поверхности, на которой в последующем образуется полимерная щетка из гидрофобных цепочек.

Основываясь на положительных результатах ранее проведенных исследований по формированию композиционных покрытий (КП) с использованием фторполимерных материалов, были сформированы КП с использованием полимерной системы на основе ПЭО-слоя. Анализ значений контактного угла КП подтверждает факт перехода гидрофильного состояния поверхности в гидрофобное при нагреве и обратно (табл. 2). После нагрева до 60 °С поверхность становилась гидрофобной (КУ около 145° ± 2) и сохраняла свои свойства до тех пор, пока система сохраняла свою температуру. После охлаждения поверхность снова становилась гидрофильной.

Таблица 2 – Контактный угол композиционного покрытия, сформированного с использованием полимерной системы

Состояние поверхности	Контактный угол, °
ПЭО + Образец 1, 2	7 ± 2
ПЭО + Образец 3 при 60 °С	145 ± 2

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что сформированное покрытие демонстрирует свойства переключения смачиваемости под действием температуры. При

этом покрытие сохраняет морфологические особенности базового гетерооксидного слоя (табл. 3). Следовательно, морфология подложки не влияет на свойства нанесенной полимерной системы, которая продолжает проявлять свою функцию переключения смачиваемости.

Полученная полимерная система демонстрирует свойства переключения смачиваемости поверхности за счет наличия между ее компонентами супрамолекулярных связей. В процессе термического нагрева эти связи рвутся и деформируются, выпуская на поверхность пленки из полимерной системы молекулы теломеров, обеспечивающих поверхности гидрофобные свойства. После охлаждения часть связей восстанавливается и перестраивается, обеспечивая системе многоразовую возможность перехода ее из одного состояния в другое. Процессу перехода не мешает наличие развитой структуры поверхности у подложки, на которую наносили систему ПЭГ–ТФЭ.

Таблица 3 – Параметры шероховатости образцов с различным типом обработки поверхности

Тип покрытия	R_a, нм	R_q, нм	R_z, мкм
Базовый ПЭО-слой	613 ± 57	768 ± 54	3,2 ± 0,2
ПЭО + полимерная система	488 ± 63	605 ± 73	2,3 ± 0,2

Предложенный научный подход открывает перспективы для разработки детекторов, регистрирующих температурные изменения, и может быть применен для получения лекарственных форм.

В четвертой главе разработан метод формирования покрытий с управляемой смачиваемостью для сплава магния и технически чистого титана. Исследованы изменения смачиваемости в зависимости от количества внедренного модифицирующего материала, определены значения свободной поверхностной энергии, а также оценены стойкость к коррозии, износу, и их адгезия к подложке.

Используя известные режимы ПЭО, была создана пористая оксидная матрица. На ее основе методом распыления фторорганической дисперсии получили композиционные покрытия (КП) с различной кратностью нанесения: однократной (КП 1), двукратной (КП 2) и трехкратной (КП 3).

Иной метод создания супергидрофобных защитных покрытий заключается в модификации композиционных материалов. Процесс изготовления модифицированных композиционных покрытий (МКП) включает несколько этапов: сначала на образец с ПЭО-покрытием наносится слой ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) методом погружения с последующим термоотжигом. Затем на полученную поверхность распыляются теломеры ТФЭ и проводится дополнительная термическая обработка.

Анализ результатов смачиваемости (табл. 4) выявил, что образование ПЭО-покрытий на магниевом сплаве существенно повышает их смачиваемость. ПЭО-покрытия на титане характеризуются меньшим размером пор и их низкой концентрацией по сравнению с магниевым сплавом. Обработка ПЭО-покрытий фторполимером повышает гидрофобность, что связано с химической модификацией и созданием микро- и наношероховатости поверхности.

Нанесение фторполимера на ПЭО-покрытия приводит к появлению гидрофобных свойств (контактный угол > 90°). Наибольшие значения КУ наблюдаются у КП на магниевом сплаве (табл. 4). Для КП 1 контактный угол составляет (147,6 ± 2,7)°, а при

двукратном нанесении возрастает до (152,2 ± 1,3)°. Дальнейшее увеличение количества ПТФЭ снижает КУ до (139,2 ± 1,3)° из-за сглаживания микрорельефа. Данный вывод подтверждается значениями гистерезиса контактного угла.

Исходя из критериев супергидрофобности, покрытие КП 2 на магниевом сплаве МА8 можно считать промежуточным между гидрофобным и супергидрофобным. В качестве альтернативного критерия предлагается использовать угол натекания $\theta_Н$, который должен превышать 145° – в этом случае поверхность практически не взаимодействует с водой ни химически, ни за счет адгезионных сил. В этом случае покрытия КП 1 и КП 2 являются супергидрофобными, поскольку их углы натекания составляют 156,7° и 167,6° соответственно (табл. 4), тогда как КП 3 находится на границе перехода в супергидрофобное состояние.

Таблица 4 – Параметры смачиваемости образцов из магниевого сплава МА8 и титана ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки

Вид поверхности	$\theta_{КУ}$, °	$\theta_Н$, °	$\theta_О$, °	$\theta_{ГКУ}$, °
МА8	82,6 ± 0,6	–	–	–
ПЭО-покрытие	45,3 ± 4,1	–	–	–
КП 1	147,6 ± 2,7	156,7 ± 0,2	145,1 ± 0,3	11,6 ± 0,5
КП 2	152,2 ± 1,3	167,6 ± 0,3	157,5 ± 0,1	10,1 ± 0,4
КП 3	139,2 ± 1,3	144,5 ± 0,3	124,6 ± 0,3	19,9 ± 0,6
ВТ1-0	75,1 ± 0,3	–	–	–
ПЭО-покрытие	75,2 ± 1,4	–	–	–
КП 1	131,3 ± 0,6	146,4 ± 0,3	107,4 ± 0,2	39,0 ± 0,5
КП 2	130,2 ± 2,9	138,4 ± 0,4	97,7 ± 0,2	40,7 ± 0,6
КП 3	128,1 ± 2,7	143,4 ± 0,3	93,7 ± 0,4	49,7 ± 0,7

Динамика изменения контактного угла для КП на магниевом сплаве МА8 в процессе измерения угла натекания ($\theta_Н$) и угла оттекания ($\theta_О$) представлена на рис. 6. Из анализа графика зависимости длины контактной линии от времени можно заключить, что капля воды наиболее подвижна на поверхности КП 2. На графике наблюдается характерный эффект «зацепления» капли за поверхность (снижение контактного угла при постоянной длине контактной линии) в процессе изменения объема, что свидетельствует о химической гетерогенности покрытия и наличии у ПЭО-слоя микрорельефных особенностей, к которым вода проявляет повышенную адгезию по сравнению с фторполимерными участками поверхности.

Таким образом, комплексный анализ трех ключевых параметров смачиваемости: гистерезиса контактного угла, угла натекания и угла оттекания – позволяет сделать вывод, что покрытия КП 1 и КП 2 на магниевом сплаве МА8 обладают супергидрофобными свойствами. Минимальные показатели гистерезиса контактного угла смачивания в сочетании с высокой подвижностью капли на этих поверхностях указывают на их перспективность для создания самоочищающихся покрытий.

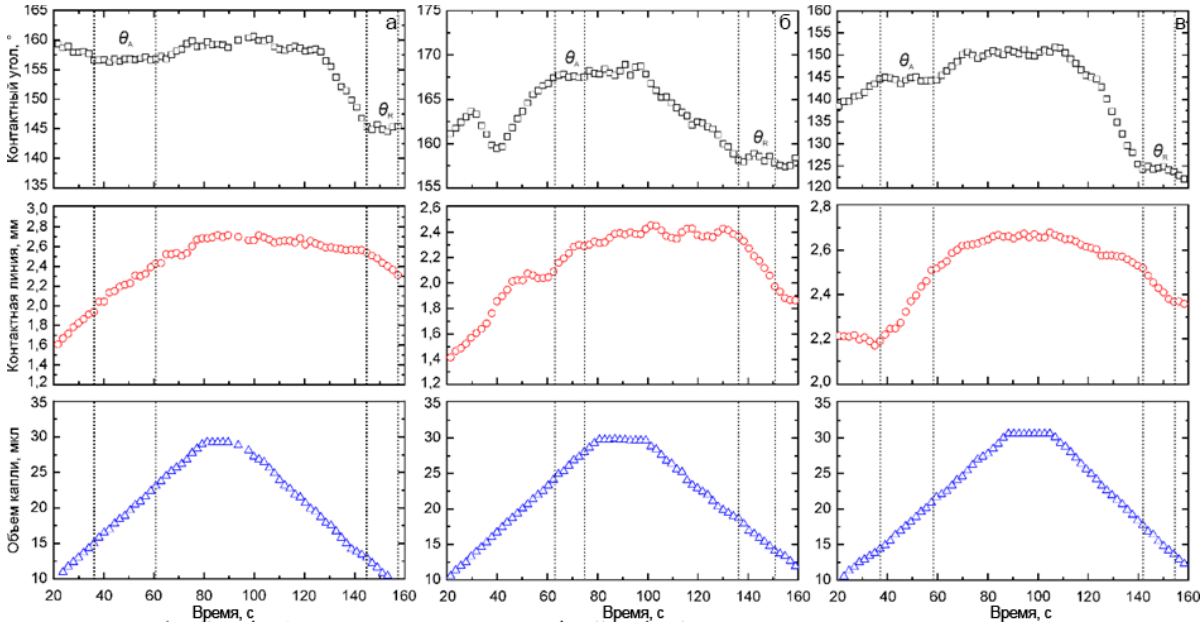


Рисунок 6 – Графики изменения контактного угла (верхняя панель), длины контактной линии (средняя панель) и объема капли (нижняя) в процессе измерения углов натекания и оттекания на поверхности КП 1 (а), КП 2 (б) и КП 3 (в), сформированных на магниевом сплаве МА8

Особенности микроструктуры ПЭО-покрытий на титане приводят к тому, что КП на этом материале демонстрируют менее выраженные гидрофобные свойства по сравнению с магниевым сплавом (рис. 7, табл. 4). При последовательном нанесении композиционных покрытий (КП 1 → КП 2 → КП 3) наблюдается четкая тенденция к снижению гидрофобности. Это проявляется в уменьшении среднего значения контактного угла, а также углов натекания и оттекания, что указывает на постепенное увеличение смачиваемости поверхности.

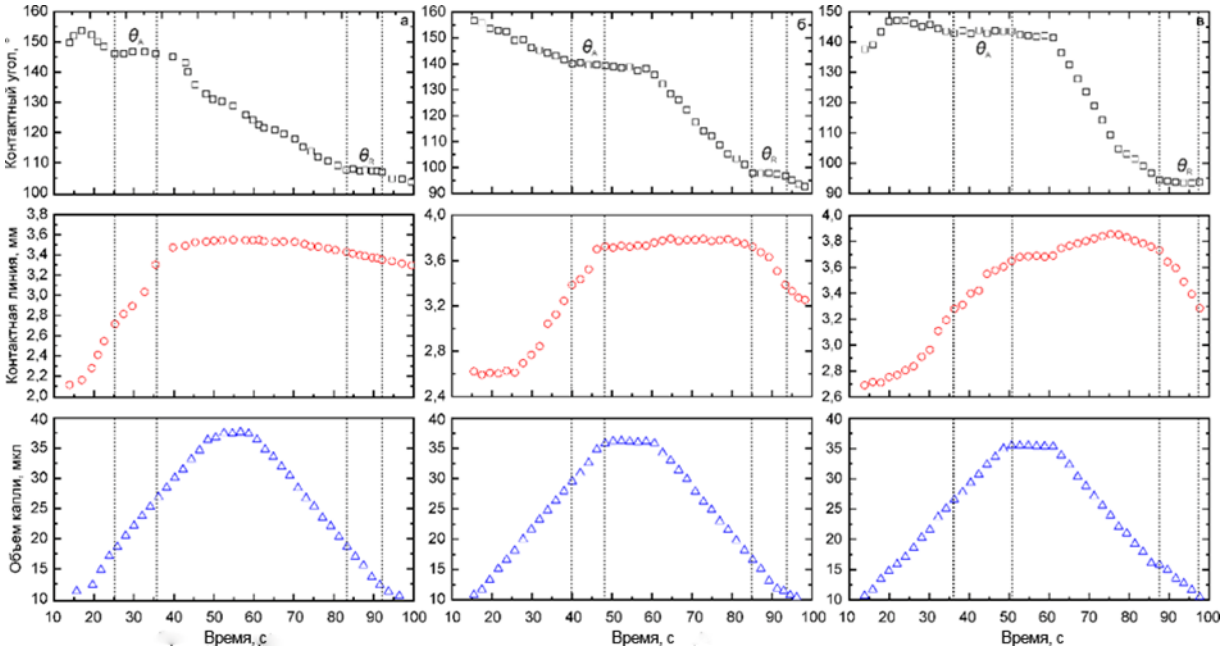


Рисунок 7 – Графики изменения контактного угла (верхняя панель), длины контактной линии (средняя) и объема капли (нижняя) в процессе измерения углов натекания и

оттекания на поверхности КП 1 (а), КП 2 (б) и КП 3 (в), сформированных на титане марки ВТ1-0

Фиксированное положение контактной линии при изменении объема капли свидетельствует о низкой подвижности жидкости на КП. Это подтверждается максимальными значениями угла гистерезиса смачивания у всех исследуемых образцов.

Анализ проведенных исследований позволяет заключить, что методом распыления фторорганической дисперсии на ПЭО-покрытие можно сформировать поверхность с гидрофобными и супергидрофобными свойствами. Исходя из представленных данных (табл. 4 и рис. 6), КП 2 и КП 3 на сплаве магния демонстрируют супергидрофобные свойства поверхности (значения контактного угла выше 130 ° и низкий показатель гистерезиса). В то время как для покрытия на титане значения контактного угла изменялись незначительно (находясь возле 130°) и обладали значением гистерезиса КУ заметно выше 10° (40–50°).

МПК благодаря сложной микроструктуре поверхности продемонстрировали исключительно высокие значения контактного угла, достигающие 169,9° (табл. 5).

Анализ экспериментальных данных показал, что для металлических поверхностей (магниевых сплавов, титана) значения свободной поверхностной энергии (СПЭ) составляют 33–44 мДж/м² (табл. 6). Нанесение ПЭО-покрытий приводит к росту свободной поверхностной энергии.

Таблица 5 – Параметры смачиваемости композиционных покрытий до и после модификации теломерами ТФЭ

Тип поверхности	$\theta_{КУ}$, °	$\theta_{ГКУ}$, °
КП 3 на МА8	139,2 ± 1,3	19,9 ± 0,6
МКП	169,9 ± 0,8	5,8 ± 0,4

Анализ компонентного состава СПЭ выявил принципиальные различия между металлическими поверхностями и ПЭО-покрытиями. Для металлов (магниевого сплава МА8, титана ВТ1-0) преобладающий вклад (84–87 %) вносит дисперсионная составляющая, обусловленная ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (табл. 6). В то же время ПЭО-покрытия на магниевом сплаве демонстрируют доминирование полярной компоненты (75 %), что объясняется их пористой структурой, способствующей проникновению жидкости и формированию сложной границы раздела фаз. В случае титана ПЭО-покрытия демонстрируют смачиваемость и СПЭ, близкие к значениям для металлической поверхности.

Обработка ПЭО-покрытий фторорганическими веществами приводит к значительному уменьшению величины поверхностной энергии (не более 16 мДж/м^2) (табл. 6). Наименьшие показатели СПЭ зафиксированы для титановых образцов. Значения СПЭ для КП 2 и КП 3 находятся в диапазоне 8–10 мДж/м^2, что ниже, чем у монолитного ПТФЭ (14,7 мДж/м). Это согласуется с предположением о наличии иерархической структуры поверхности, смачиваемость которой соответствует состоянию Касси–Бакстера.

Таким образом, определенные в работе контактные углы для КП отражают не только взаимодействие жидкости с материалом покрытий, но и морфологические особенности изучаемых структур.

Из полученных данных видно, что КП, сформированное при погружении в суспензию, обладает в 6-7 раз меньшей свободной энергией поверхности по сравнению с базовым ПЭО-слоем (таблицы 6). Для МКП значения СПЭ снизились до 1,8 мДж/м^2, заметно ниже, чем для самых инертных гладких поверхностей из н-перфторэйкозана. Такие низкие значения обусловлены особенностями рельефа поверхности и соответствуют модели Касси–Бакстера.

Внедрение в состав ПЭО-покрытия ПТФЭ оказывает положительное влияние на защитные свойства, снижая плотность тока коррозии (табл. 7, рис. 8). Улучшение защитных характеристик происходит в ряду ПЭО-покрытие → КП 1 → КП 2 → КП 3, как для магния, так и для титана.

По результатам проведенных электрохимических исследований установлено, что формирование ПЭО-покрытий на технически чистом титане ВТ1-0 с последующей обработкой поверхности фторполимером значительно снижает электрохимическую активность титана, что является важной задачей при использовании изделий из титана в промышленности.

Формирование ПЭО-покрытия на поверхности магниевого сплава существенно (более чем на 2 порядка) снижает плотность тока коррозии I_C и повышает поляризационное сопротивление R_P, что позволяет говорить о значительном снижении скорости коррозии обрабатываемого сплава (табл. 7, рис. 8). Внедрение же в состав ПЭО-покрытия фторполимерного вещества значительно улучшает коррозионные свойства образцов. Однократное нанесение фторорганического материала (ПТФЭ) снижает плотность тока коррозии на 2 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием, двукратное – приводит к повышению поляризационного сопротивления более чем в 3 раза в сравнении с КП 1. Наиболее высокие защитные свойства продемонстрировали образцы с трехкратным нанесением фторполимера. Для данных образцов плотность тока коррозии снижается, а поляризационное сопротивление повышается более чем на 6 порядков в сравнении с магниевым сплавом без покрытия и более чем на 3 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием.

Таблица 6 – Значения контактных углов и поверхностной энергии для разных видов поверхности

Вид поверхности	θ_{KY}, °		γ_s^d, мДж/м^2	γ_s^p, мДж/м^2	γ_s, мДж/м^2
	H_2O	CH_2I_2			
Магниевый сплав МА8					
Без покрытия	82,6 ± 0,6	54,9 ± 1,1	28,34 ± 0,26	5,23 ± 0,12	33,57 ± 0,38
ПЭО-покрытие	45,3 ± 4,1	73,6 ± 3,8	13,03 ± 0,31	40,09 ± 0,92	53,11 ± 1,23
КП 1	147,6 ± 2,7	96,4 ± 3,1	12,43 ± 0,56	1,73 ± 0,51	14,16 ± 1,07
КП 2	152,2 ± 1,3	109,2 ± 1,4	7,12 ± 0,34	1,01 ± 0,62	8,13 ± 0,96
КП 3	139,2 ± 1,3	102,2 ± 1,4	7,90 ± 0,22	0,43 ± 0,12	8,33 ± 0,34
МКП	169,9 ± 0,8	135 ± 1,1	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,8 ±0,1
Технически чистый титан ВТ1-0					
Без покрытия	75,1 ± 0,3	43,7 ± 0,4	37,72 ± 0,23	5,73 ± 0,14	43,45 ± 0,37
ПЭО-покрытие	75,2 ± 1,4	40,7 ± 1,3	39,26 ± 0,67	5,31 ± 0,58	44,57 ± 1,24
КП 1	131,3 ± 0,6	90,6 ± 1,2	12,45 ± 0,50	0,33 ± 0,07	12,78 ± 0,57
КП 2	130,2 ± 2,9	99,3 ± 1,5	8,91 ± 0,54	0,02 ± 0,06	8,93 ± 0,60
КП 3	128,1 ± 2,7	96,8 ± 3,6	9,85 ± 1,41	0,01 ± 0,05	9,86 ± 1,46

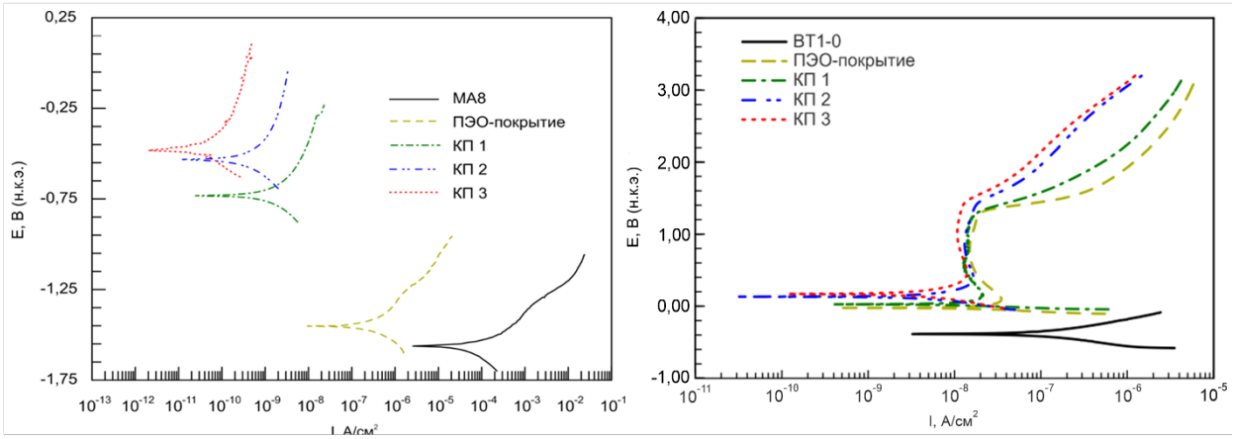


Рисунок 8 – Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8 и технически чистого титана марки ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки

Сформированные МКП продемонстрировали высокие антикоррозионные свойства благодаря их супергидрофобным характеристикам и толстому слою фторполимеров на поверхности, запечатавших большую часть пор. Однако эти показатели (табл. 7) уступают значениям для КП с многократной обработкой (КП 3), что можно объяснить меньшей толщиной фторполимерного слоя на поверхности МКП, из-за чего не все поры и дефекты на поверхности оказываются закрытыми.

Таблица 7 – Коррозионные характеристики образцов из титана марки ВТ1-0 и магниевого сплава МА8 с разными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	E_C, В (н.к.э.)		I_C, А/см^2		R_P, Ом·см^2	
	ВТ1-0	МА8	ВТ1-0	МА8	ВТ1-0	МА8
Без покрытия	–0,38	–1,61	$1{,}3\cdot10^{-7}$	$5{,}3\cdot10^{-5}$	$3{,}5\cdot10^{5}$	$0{,}7\cdot10^{3}$
ПЭО-покрытие	–0,07	–1,51	$1{,}7\cdot10^{-8}$	$2{,}5\cdot10^{-7}$	$1{,}1\cdot10^{6}$	$1{,}1\cdot10^{5}$
КП 1	0,03	–0,74	$1{,}6\cdot10^{-8}$	$2{,}5\cdot10^{-9}$	$1{,}6\cdot10^{6}$	$3{,}0\cdot10^{7}$
КП 2	0,13	–0,53	$8{,}2\cdot10^{-9}$	$7{,}0\cdot10^{-10}$	$7{,}2\cdot10^{6}$	$1{,}0\cdot10^{8}$
КП 3	0,13	–0,48	$7{,}2\cdot10^{-9}$	$3{,}4\cdot10^{-11}$	$9{,}5\cdot10^{6}$	$8{,}2\cdot10^{8}$
МКП	-	–1,28	–	$2{,}4\cdot10^{-9}$	–	$3{,}7\cdot10^{7}$

Анализ результатов трибометрии свидетельствует о существенном влиянии сформированных покрытий на износостойкость на магниевом сплаве, применение полимерсодержащих покрытий снижает износ в 1,8 раза (табл. 8). Наиболее высокую износостойкость среди образцов на магниевой основе демонстрируют покрытия КП 3, для которых износ снижается более чем в 27 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Еще более выраженный эффект достигнут на титановой подложке. Согласно данным (табл. 8), базовый ПЭО-слой на титане обладает малой износостойкостью, однако введение в его состав политетрафторэтилена (ПТФЭ) снижает износ не менее чем в 370 раз. Максимальные показатели зафиксированы для покрытий КП 3, где износ сокращается более чем в 1500 раз относительно базового ПЭО-покрытия.

МКП показало наименьшую скорость износа в сравнении с КП, образованными методом распыления УПТФЭ (табл. 8). При этом МКП превосходит наиболее стойкое к износу КП 3 более чем на порядок, что говорит о высокой износостойкости модифицированного покрытия.

Таблица 8 – Величина износа и адгезионные свойства покрытий, полученных на образцах из технически чистого титана ВТ1-0 и магниевого сплава МА8

Вид покрытия	Износ, мм^3/(Н·м)		L_{C2}, Н		L_{C3}, Н	
	ВТ1-0	*МА8*	*ВТ1-0*	*МА8*	*ВТ1-0*	*МА8*
ПЭО-покрытие	$2{,}4\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$	13,8 ± 0,2	4,6 ± 0,2	30,6 ± 0,4	10,2 ± 0,4
КП 1	$6{,}8\cdot10^{-5}$	$9{,}2\cdot10^{-4}$	15,2 ± 0,3	6,0 ± 0,3	36,8 ± 0,4	13,1 ± 0,4
КП 2	$1{,}8\cdot10^{-5}$	$4{,}2\cdot10^{-4}$	18,6 ± 0,2	6,1 ± 0,2	38,2 ± 0,5	13,3 ± 0,5
КП 3	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$6{,}1\cdot10^{-5}$	19,7 ± 0,4	7,0 ± 0,4	38,8 ± 0,6	13,5 ± 0,6
МКП	–	$4{,}1\cdot10^{-6}$	–	6,0 ± 0,1	–	10,9 ± 0,4

Анализ адгезионных свойств покрытий к магниевой подложке подтверждает положительное влияние фторполимерного материала на адгезию. Нагрузка L_{C2}, при которой наблюдалось начало отслаивания участков покрытий для полимерсодержащих слоев, более чем на 30 % выше, чем для ПЭО-покрытий (табл. 8). Наиболее высокие значения L_{C2} получены для КП 3 – (7,0 ± 0,4) Н, что более чем на 52 % выше, чем для ПЭО-слоя. Значение величины L_{C3}, при которой происходит истирание покрытия до подложки, для КП более чем на 28 % выше, чем для ПЭО-покрытия, что является следствием присутствия на поверхности КП фторполимера, имеющего низкий коэффициент трения и высокую пластичность.

Сформированное на поверхности титанового сплава покрытие обладает прочной адгезией к металлической подложке (табл. 8). Для КП 1 сила, при которой происходило смещение поверхностных слоев относительно металлической подложки, возросла до 15,2 Н, а для КП 3 – до 19,7 Н, что на 43 % выше, по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

Для модифицированного КП показатель L_{C2} увеличился до 6,0 Н, что на 30 % выше, чем у базового ПЭО-слоя, однако по сравнению с КП 2 и КП 3 это значение ниже, что говорит о меньшем количестве полимерного материала в порах МКП, компенсирующего разрушительное действие индентора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения полимерной системы на основе полиэтиленгликоля и теломеров тетрафторэтилена для создания пленок с изменяемой смачиваемостью. Установлено критическое молярное соотношение компонентов (теломеры ТФЭ – ПЭГ = 6,5), при котором система приобретает способность к обратимым фазовым переходам между гидрофильным и гидрофобным состояниями при температуре 60 °С, что принципиально отличает ее от традиционных систем с фиксированной смачиваемостью.

2. Установлены ключевые фазовые превращения и структурные изменения, происходящие в результате межмолекулярного взаимодействия между компонентами исследуемой полимерной системы. Показано, что межмолекулярные взаимодействия играют определяющую роль в поведении как отдельных компонентов, так и системы в целом. На основании комплексного анализа экспериментальных данных предложен и обоснован механизм переключения смачиваемости за счет образования при нагреве гидрофобной полимерной щетки и проявления на поверхности пленки гидрофобных свойств с контактным углом выше 140°.

3. На основе полимерной системы было сформировано композиционное покрытие методом намазывания полимерной системы на поверхность ПЭО-слоя на магниевой подложке. Полимерная система на поверхности покрытия сохранила свои свойства переключения смачиваемости под действием температуры, демонстрируя контактный угол в 145°. Нанесение полимерной системы на ПЭО-слой позволяет снизить скорость износа с $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ до $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ мм^3/(Н·м).

4. Впервые для технически чистого титана ВТ1-0 установлены закономерности формирования композиционных покрытий методом распыления УПТФЭ с варьированием кратности нанесения. Показано, что оптимальные защитные характеристики достигаются после трехкратного нанесения фторполимера. Модуль импеданса возрастает до $1{,}2 \cdot 10^7$ Ом·см², поляризационное сопротивление – до $9{,}5 \cdot 10^6$ Ом·см², что в 5,8 и 8,6 раз выше, чем у базового ПЭО-слоя. Плотность тока коррозии снижается до $7{,}2 \cdot 10^{-9}$ А/см², что в 2,4 раза ниже, чем у ПЭО-покрытия ($1{,}7 \cdot 10^{-8}$ А/см²), и в 18 раз ниже, чем у непокрытого титана ($1{,}3 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Кроме того, внедрение УПТФЭ снижает износ поверхности в 1500 раз (с $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ до $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)).

5. Установлено влияние кратности нанесения УПТФЭ на гидрофобно-супергидрофобные характеристики композиционных покрытий на магнии МА8 и титане ВТ1-0 методом ПЭО с последующим распылением фторполимера. Из-за малопористой структуры ПЭО-покрытий на титане ВТ1-0 наилучшие гидрофобные свойства зафиксированы для однократного нанесения УПТФЭ (θ = 131,3 ± 0,6°). В свою очередь высокопористая структура ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 максимальная гидрофобность достигается при двукратном нанесении: контактный угол (θ) = 152,2 ± 1,3°, угол натекания = 167,6 ± 0,3°, гистерезис = 10,1 ± 0,4°. Трехкратное нанесение приводит к снижению гидрофобности (θ = 139,2 ± 1,3°) из-за сглаживания микрорельефа избытком полимера.

6. На основе комплексного анализа установлено, что модифицированные композиционные покрытия на магниевом сплаве МА8, сформированные сочетанием методов ПЭО, погружения в суспензию УПТФЭ и распыления теломеров ТФЭ, обладают иерархической структурой, обеспечивающей супергидрофобность (контактный угол 169,9°, гистерезис 5,8°). Установлено, что коррозионная стойкость МКП превосходит

показатели базового ПЭО-слоя на 4 порядка ($|Z|_{f\to 0}$=2,3·10^{8} Ом·см^{2}), а износостойкость возрастает более чем в 1000 раз (4,1·10^{-6} мм^{3}/(Н·м)).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Nadaraia K.V., Suchkov S.N., Imshinetskiy I.M., Mashtalyar D.V., Kosianov D.Yu. **Belov E.A.**, Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New superhydrophobic composite coatings on Mg-Mn-Ce magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11 (5). P. 1721–1739.
2. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., **Belov E.A.**, Filonina V.S., Suchkov S.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite coatings formed on Ti by PEO and fluoropolymer treatment // Applied Surface Science. 2021. Vol. 536, No. 147976.
3. **Belov E.,** NadaraiaK., Imshinetskiy I., Mashtalyar D., Ignatieva L., Marchenko Y., Osmushko I., Gerasimenko M., Sinebruykhov S., Gnedenkov S., Polymer System Based on Polyethylene Glycol and TFE Telomers for Producing Films with Switchable Wettability // International Journal of Molecular Sciences. 2024, 25(9), 4904.
4. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., **Belov E.A.**, Imshinetskiy I.M., Kiryukhin D.P., Sinebryukhov S.L., Buznik V.M., Gnedenkov S.V. Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 350, No. 118225.
5. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., **Belov E.A.**, Imshinetskiy I.M., Sinebrukhov S.L., Gnedenkov S.V. Features of composite layers created using an aqueous suspension of a fluoropolymer // Polymers. 2022. Vol. 14 (22). P. 4667.
6. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshenetskiy I.M., **Belov E.A.**, Gerasimenko M.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite coatings of AMg3 alloy formed by a combination of Plasma Electrolytic Oxidation and fluoropolymer spraying // Molecules. 2023. Vol. 28 (2), No. 465.
7. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., **Belov E.A.**, Filonina V.S., Suchkov S.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Bioactive coatings formed on titanium by Plasma Electrolytic Oxidation: Composition and properties // Materials. 2020. Vol. 13 (18), No. 4121.
8. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., **Belov E.A.**, Suchkov S.N., Pleshkova A.I., Sinebrukhov S.L., Gnedenkov S.V. Wearproof composite coatings on Ti // Materials Research Proceedings. 2022. Vol. 21. P. 335–441.
9. **Belov E.A.**, Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Imshinetsky I.M., German A.P., Minaev A.N., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite coatings formed on PEO pretreated MA8 magnesium alloy in aqueous suspension of PTFE // Key Engineering Materials. 2021. Vol. 885. P. 95–102.
10. **Belov E.A.**, Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Anti-icing composite fluoropolymer coatings on titanium = Противообледенительные композиционные фторполимерные покрытия на титане // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2022. Vol. 15 (3.1). P. 204–209.
11. **Белов Е.А.**, Сучков С.Н., Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталяр Д.В. Влияние кратности нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена на смачиваемость композиционных покрытий на титане // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2026. Т. 23 № 3. С. 295-303.
12. **Белов Е.А.**, Сучков С.Н., Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталяр Д.В. Электрохимические и механические свойства композиционных покрытий, формируемых на ВТ1-0 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2026. Т. 23 № 3. С. 304-312.

13. **Белов Е.А.**, Имшинецкий И.М., Цветников А.К., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Бузник В.М. Композиционные покрытия, полученные методом ПЭО с последующим нанесением полимера из водной суспензии УТПФЭ // Вестник ДВО РАН. 2021. № 6. С. 5–21.

14. Машталяр Д.В., Надараиа К.В., **Белов Е.А.**, Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Изменение свойств композиционных покрытий в ходе климатических испытаний в камере соляного тумана // Вестник ДВО РАН. 2020. № 6. С. 84–90.

Патенты:

Патент РФ 2784064. Способ получения полимерных пленок с изменчивой смачиваемостью / Машталяр Д.В., Надараиа К.В., **Белов Е.А.**, Имшинецкий И.М., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Синебрюхов С.Л., Бузник В.М., Гнеденков С.В. № 2021139480; заявл. 29.12.2021; опубл. 23.11.2022, Бюл. № 33.