Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Дальневосточного отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Белов Евгений Алексеевич

Создание полимерных структур с контролируемой смачиваемостью

1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Машталяр Д.В.

Владивосток
2026

Оглавление

Введение 5

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 14

1.1 Смачиваемость твердого тела жидкостью 14

1.1.1 Гидрофобность и супергидрофобность 15

1.1.2 Гидрофильные и супергидрофильные поверхности 17

1.1.3 Гетеросмачиваемость 18

1.1.4 Переключаемая смачиваемость 19

1.2 Принципы переключения смачиваемости 20

1.2.1 Поверхности с переключаемыми свойствами полученные с использованием неорганических материалов 21

1.2.2 Органические вещества с переключаемой смачиваемостью 21

1.3 Изменение смачиваемости поверхности за счет формирования новых слоев 25

1.3.1 Плазменное электролитическое оксидирование как метод предварительной подготовки поверхности 26

1.3.2 Формирование композиционных покрытий на основе ПЭО-слоя 27

1.4 Перспективы применения материалов и поверхностей, способных к изменению смачиваемости 29

1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования 31

Глава 2 Материалы и методики экспериментов 33

2.1 Характеристики материалов. Подготовка образцов 33

2.2 Синтез полимерной системы ПЭГ – теломеры ТФЭ и формирование пленки на ее основе 34

2.3 Методы формирования покрытий с регулируемой смачиваемостью 34

2.3.1 Формирование базового ПЭО-слоя на титане марки ВТ1-0 34

2.3.2 Формирование базового ПЭО-слоя на сплаве магния МА8 35

2.3.3 Формирование слоев с регулируемой смачиваемостью 36
2.4 Исследование смачиваемости покрытий 37
2.5 Исследования термогравиметрическим методом 41
2.6 Исследование морфологии поверхности 42
2.7 Исследование изменений строения вещества методом ИК-спектрометрии с нарушенным полным внутренним отражением 42
2.8 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 43
2.9 Исследование электрохимических характеристик формируемых покрытий 43
2.9.1 Потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия 43
2.10 Исследование механических характеристик покрытий 46
2.10.1 Трибологические свойства 46
2.10.2 Испытания на адгезию покрытия 46
Глава 3 ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ СИСТЕМА СО СВОЙСТВОМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ 48
3.1 Свойства полимерной системы 48
3.1.1 Переключение свойств смачиваемости 48
3.1.2 Оценка свободной поверхностной энергии пленки 50
3.2 Морфология пленки на основе полимерной системы 51
3.3 Результаты термического анализа полимерной системы 53
3.4 Строение полимерной пленки 54
3.4.1 Данные ИК-спектрометрии полимерной системы 54
3.4.2 Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии полимерной системы 58
3.5 Анализ полученных данных и моделирование поведения компонентов полимерной системы при переключении свойств 63

3.6 Формирование композиционных покрытий с использованием полимерной системы 68

Глава 4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ 73

4.1 Сформированные композиционные покрытия 73

4.1.1 Строение композиционных покрытий 73

4.1.2 Строение модифицированных композиционных покрытий 78

4.2 Свойства смачиваемости композиционных слоев на магнии и титане 81

4.2.1 Свободная поверхностная энергия композиционных покрытий 87

4.3 Защитные свойства покрытий с регулируемой смачиваемостью 92

4.3.1 Коррозионные свойства магния с нанесенным защитным покрытием 92

4.3.2 Коррозионные свойства покрытий на титане 102

4.3.3 Коррозионные свойства модифицированных композиционных покрытий на сплаве магния МА8 108

4.3.4 Механические свойства композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8 109

4.3.5 Механическая стойкость композиционных покрытий на технически чистом титане марки ВТ1-0 112

4.3.6 Механическая стойкость модифицированных композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8 113

4.3.7 Адгезионная прочность композиционного покрытия на магниевой подложке 114

4.3.8 Адгезионная прочность покрытий на титановой подложке 115

4.3.9 Адгезионная прочность модифицированных композиционных покрытий на магниевой подложке МА8 116

Заключение 119

Список сокращений и условных обозначений 121

Список использованной литературы 123

Введение

Взаимодействие между твердым телом и жидкостью играет важную роль в физических и химических процессах, протекающих в естественных условиях и, в том числе в биологических системах. Оно определяется природой жидкости и твердого тела, а также рельефом его поверхности [1–3].

Термодинамическое равновесие при контакте капли жидкости с твердой поверхностью определяется минимумом свободной поверхностной энергии образующейся системы и характеризуется величиной угла смачивания. Исходя из этого, методы регулирования смачивания основаны, главным образом, на изменении удельных поверхностных энергий твердого тела на границе с газовой средой и в контакте с жидкостью. В связи с развитием технологий управления смачиваемостью особое внимание уделяется формированию новых поверхностных структур, которые способны обеспечить необходимый характер взаимодействия между твердой поверхностью и влагой в окружающей среде за счет снижения влияния влаги воздуха на материал поверхности [1], а также служить иным целям, вроде улавливания влаги из воздуха [2].

Формирование защитных гидрофобных покрытий представляется перспективным путем борьбы с коррозионным разрушением металлов и сплавов [4–6]. В настоящее время проблема коррозионного разрушения становится особенно актуальной в связи с широким применением металлов и сплавов в технике и медицине. Наряду со сталью в современных конструкциях все чаще используют алюминий, магний и титан [4, 6].

Титан является прочным, пластичным материалом, обладающим высокой химической инертностью благодаря оксидной пленке, образующейся на поверхности и защищающей его от воздействия окружающей среды [7–10]. Это делает титан коррозионностойким материалом, пригодным для применения в самых разных областях техники. Но этот же слой несет и проблемы применения титана в промышленности. Из-за образующейся пассивирующей пленки любые

изделия из титана в водной среде провоцируют гальваническую коррозию находящихся с ними в контакте металлов.

Магний – это легкий металл, с высокими физико-химическими свойствами, чаще применяется в качестве конструкционного материала [4, 5, 11]. Он обладает высокой удельной прочностью и низкой плотностью, благодаря чему его применение в различных отраслях промышленности позволяет снизить вес производимых изделий. Также магний легко поддается механической обработке и способствует поглощению вибраций, снижая их разрушительное влияние. Но при этом данный металл относится к группе щелочноземельных, что говорит о его электрохимической активности, которая проявляется в его быстром разрушении под действием внешних факторов среды [4, 5]. Поэтому сплавы магния при использовании требуют защиты от внешней среды, в частности с целью снижения степени взаимодействия поверхностных слоев со смачивающей жидкостью.

В литературе много исследований по формированию изолирующих покрытий на магнии и титане, но по вопросам, связанным с целенаправленным получением гидрофобных и супергидрофобных покрытий на этих металлах, количество работ довольно ограниченное [11–21]. Представленные в них методы формирования направлены в основном на создание прочных покрытий, обладающих особым строением с иерархической структурой и материалом, обеспечивающим минимальную свободную поверхностную энергию [14–18, 21].

Титановые и магниевые сплавы обладают огромными перспективами в качестве имплантационного материала в медицине [7, 11]. Гидрофильная поверхность этих материалов обеспечивает имплантату лучшее сродство со средой организма, снижает риск отторжения и ускоряет процесс регенерации тканей [22]. С этой целью формируются гидрофильные кальцийсодержащие покрытия на поверхности магния и титана. [11, 23].

Большой интерес представляют материалы, способные изменять свою смачиваемость при определенных условиях [24–27]. Их также называют

материалами с переключаемой смачиваемостью. Как правило к этому классу материалов относятся полимеры. Свойство переключаемости полимеров основано на изменении стехиометрического положения молекул в пространстве, под действием различных факторов, таких как свет, температура, кислотность или электрический ток. Данные вещества могут иметь большое значение в таких направлениях медицины, как таргетная доставка лекарственных препаратов к очагам заболеваний [29–38]. Их также можно использовать для создания функциональных поверхностей, способствующих ускорению процесса восстановления тканей, находящихся в контакте с имплантатами [39-44].

Зарекомендовавшим способом формирования функциональных покрытий для магния и титана является метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [11–19, 21]. Данный метод позволяет получить на поверхности изделия покрытия с развитой структурой, которые могут быть использованы для последующего внедрения в поры и дефекты полимерных материалов [12–18, 21] или биологически активных добавок [11, 13], способствующих росту клеток и костных структур. Внедрение фторполимерных материалов в сформированный ПЭО-слой приводит к получению покрытий, имеющих гидрофобные и супергидрофобные свойства поверхности [15].

Объекты исследовательских работ, направленных на регулирование смачиваемости, ее изменение и создание новых материалов, способных изменять эту характеристику, ограничиваются небольшим списком материалов и поверхностей. В основном применяются системы уже известных полимеров и их сополимеров, которые демонстрировали способность переключать свою смачиваемость. Например, поливинилпирролидон и поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ) [26, 27, 30, 32]. Чаще всего используют сополимер ПНИПАМ, как вещество, способное изменять смачиваемость поверхности при температуре, близкой к температуре человеческого тела. Свойство переключения смачиваемости оказывает большие перспективы для

использования в медицине и технике, что делает синтез данных материалов актуальным.

Тематика регулируемой и изменяемой смачиваемости открывает перспективы и новые возможности для дальнейших исследований в области медицины и сенсоров. Эти идеи уже инициировали исследования с целью создания биологически безопасного носителя и доставщика токсичных лекарств [29-44]. На основе проведенных исследований можно отметить возможности изменения процессов производства противораковых лекарств, обеспечения их большую безопасность для организма и обеспечения лучшего точечного воздействия.

Актуальность исследования обусловлена перспективами создания новых полимерных систем и материалов со свойствами изменения смачиваемости. Эти материалы представляют большой интерес для использования в медицине и других областях науки и техники, таких как направленные доставщики лекарственных компонентов и температурные детекторы.

Степень разработанности темы исследования. Анализ имеющихся литературных данных привел к выводу, что наличие большого количества работ, посвященных получению материалов с переменной смачиваемостью, актуальное для таргетной доставки лекарств, указывает на большие перспективы развития данного направления. Синтез новых материалов, обладающих способностью менять свойства поверхности с гидрофильной на гидрофобную, позволяет расширить возможности создания новых материалов со свойствами изменения смачиваемости.

Материалы, имеющие возможность регуляции уровня гидрофобности/гидрофильности, имеют важное практическое значение в технике. За счет обеспечения необходимого уровня смачиваемости поверхности можно регулировать уровень взаимодействия объекта с окружающей средой, предотвращая или сводя его к минимуму. Исследования в этом направлении также очень обширны, но связаны в основном с работами по

получению поверхностей с супергидрофобными свойствами, которые применяются для формирования защитных слоев. Исследования же методов регуляции смачиваемости покрытий за счет изменений морфологии и внедрения полимерного материала представлены небольшим списком работ.

Цель исследования – синтез полимерной системы на основе полиэтиленгликоля и теломеров тетрафторэтилена, способной к изменению 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 природу и механизм изменения 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 материал. 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 изменение смачиваемости. Установлена зависимость между структурой композиции и ее поверхностными свойствами. Предложен механизм термического изменения 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, с их механическими свойствами и структурно-морфологическими особенностями покрытий.

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 изменения 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 № 2784064. 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Научно обоснованный способ синтеза термочувствительной полимерной системы и установленные закономерности влияния ее состава и структуры на свойства пленок, проявляющих обратимое изменение смачиваемости под воздействием температуры.

– Новые экспериментальные данные, подтверждающие механизм изменения смачиваемости в зависимости от температуры окружающей среды, и предложена теоретическая модель, объясняющая наблюдаемые явления.

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

Степень достоверности и апробация 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.

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на следующих научных и научно-технических конференциях: XI Научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2019); ASCO-NANOMAT (Владивосток, 2020); 3rd International Symposium on Materials Science and Engineering (3rd ISMSE 2020) (Сеул, Южная Корея, 2020); Ежегодная научно-практическая конференция «Молодежь-XXI век» (Арсеньев, Россия, 2020); VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, Россия, 2021); XII Научная сессия-конкурс молодых ученых, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2021); International conference on modern trends in manufacturing technologies and equipment (Ялта, 2022); ASCO-NANOMAT (Владивосток, 2022); 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 результатам выполненных исследований опубликовано 26 работ, в том числе 14 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 11 материалов конференций и 1 патент РФ.

Личный вклад автора. Автор проанализировал литературные данные по теме исследования, провел основную часть экспериментов, выполнил обработку и анализ экспериментальных данных, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, материалов для

конференций, оформлении патента, выступал с устными докладами на конференциях.

Соответствие 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 изложена на 143 страницах, иллюстрирована 21 таблицей и 27 рисунками, включает введение, обзор литературы, материалы и методы, главы результатов исследования, заключение и список литературы, включающий 166 источников.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Смачиваемость твердого тела жидкостью

Смачиваемость – это в первую очередь способность жидкости растекаться по поверхности твердого тела или обладать гидродинамическим взаимодействием с ней, в присутствии других фаз (газа или другой жидкости), с обеспечением достижения термодинамического равновесия при контакте капли жидкости с твердой поверхностью. Смачиваемость может быть охарактеризована величиной контактного угла смачивания, который рассчитывается от точки контакта трех фаз по границе раздела воздух/жидкость [45]. При значениях контактного угла ниже порогового уровня, поверхность может считаться лиофильной и, следовательно, легко смачивается жидкостью вплоть до растекания по поверхности. Если же значение контактного угла выше данного порога, то поверхность может считаться лиофобной, так как практически не смачивается жидкими средами. Среди многообразных веществ, проявляющих определенные свойства по отношению к смачивающим средам, есть вещества, смачивающиеся полярными и неполярными средами [46]. Такие материалы называются амфифильными. В их химическом составе присутствуют характеристические концевые группы, придающие отдельным частям молекулы свойства, позволяющие взаимодействовать с полярными и неполярными средами в сходной степени [46].

Смачиваемость поверхности играет важную роль в процессах взаимодействия материала с окружающей средой. Во многих процессах жидкая фаза (вода или другие жидкости), взаимодействующая с твердой поверхностью не живой материей, ускоряет протекающие процессы деструкции. Это может происходить как из-за физического воздействия жидкости на материалы (эрозия), так и в результате в случае протекания физико-химического взаимодействия (коррозия). Придание поверхности гидрофобных или супергидрофобных свойств – это один из вариантов создания защитных покрытий, обеспечивающих меньший уровень контактного взаимодействия

между жидкой средой и поверхностью. В то время как придание поверхности гидрофильных свойств может оказать положительное влияние на его биологическую активность.

1.1.1 Гидрофобность и супергидрофобность

Особый интерес в области создания защитных покрытий направлен на создание покрытий, обладающих гидрофобными и супергидрофобными свойствами [47]. И если гидрофобные характеристики в основном объясняются материалом поверхности и его физико-химических свойствами, то для супергидрофобности все намного сложнее.

Принято считать покрытие гидрофобным при контактном угле выше 90°. Часто такие поверхности обладают также стойкостью к химическому воздействию. Супергидрофобной называется поверхность, контактный угол на которой выше 150°, а гистерезис контактного угла ниже 10° [16, 48–52]. Хотя ряд исследователей считает, что для подтверждения супергидрофобных свойств поверхности нужно обращать внимание на угол натекания, который образуется при растекании жидкости по поверхности должен быть 145° и выше [53].

Первые исследования гидрофобности представил Томас Юнг (Янг) в 1805 году [54], который изучал поведение капель воды на идеально гладкой поверхности. На основе этих экспериментов им было предложено знаменитое уравнение Юнга:

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{gs}+\gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}, \qquad (1.1)$$

где θ_Y – контактный угол, контактный угол Юнга, γ – энергия граничной поверхности между твердой фазой и газом (*gs*), твердой фазой и жидкостью (*sl*) и жидкостью и газом (*lg*).

Среди работ, имеющих дело с гладкими поверхностями, самый высокий контактный угол был получен на таких веществах, как политетрафторэтилен и длинноцепочечные фторсилановые мономеры, – он составлял не более 120°

[55]. Но в различных исследованиях встречаются поверхности, контактный угол на которых заметно выше [50–52].

При этом поведение капель при контактном угле выше 120° не соответствует уравнению Юнга (1.1), по которому контактный угол повышается с понижением поверхностной энергии. К тому же было выявлено изменение угла смачивания в зависимости от шероховатости поверхности, и тогда Венцель ввел поправочный коэффициент в уравнение Юнга (1.1) [56]:

$$\cos\theta_\omega = r_\omega \frac{\gamma_{gs}+\gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} = r_\omega \cos\theta_Y , \quad (1.2)$$

где θ_ω – угол контакта Венцеля фактической шероховатости твердой поверхности, r_ω – коэффициент, определяющий шероховатость поверхности, определяемый соотношением реальной площади поверхности к проецируемой, который всегда больше 1.

Однако даже в таких случаях, когда на поверхности наблюдается режим Венцеля, контактный угол не достигает значений 150° и поверхность не переходит в состояние супергидрофобного поведения. Сам эффект супергидрофобности первоначально был замечен при исследовании листьев лотоса, на которых капля воды перемещается при небольших наклонах. При наложении этих наблюдений на поведение капли на супергидрофобных поверхностях было выявлено, что уравнение Венцеля не описывает состояние жидкости на твердой поверхности в полной мере, поэтому в работах Касси и Бакстера уравнения (1.1) и (1.2) были переработаны и дополнены [56], а итогом стало уравнение Касси–Бакстера [57]:

$$\cos\theta_C = f'\cos\theta_Y + f' - 1, \quad (1.3)$$

где θ_C – статический контактный угол структурированной поверхности, θ_Y – контактный угол для гладкой поверхности, *f'* – доля площади контакта жидкости с твердым телом.

Понимание эффекта действия супергидрофобных поверхностей привело к появлению обширного числа работ, связанных с получением поверхностей, демонстрирующих «эффект листа лотоса» или близкий к нему [58–61].

Обусловлено это в основном идеей формирования покрытия, которое могло бы снизить степень взаимодействия между поверхностным слоем и жидкостью. Но стоит помнить, что такие поверхности неустойчивы и в процессе работы легко подвергаются разрушительному воздействию, как механическому, так и со стороны окружающей среды.

Также эффект супергидрофобности пытались применить для решения проблем, связанных с эксплуатацией техники в условиях Крайнего Севера. С этой целью проводились различные исследования по созданию противообледенительных покрытий [62–64], но возникла проблема с необходимостью получить гистерезис контактного угла на покрытии ниже 5°, что требовало затратных и сложных методов обработки.

Главной проблемой супергидрофобных покрытий является надежность сохранения созданной структуры. Под действием окружающей среды и загрязняющих факторов построенная иерархическая структура поверхности разрушается, что приводит к утрате ею первоначальных свойств. Поэтому одной из главных задач в данном направлении исследований является получение покрытия, способного сохранять долгое время свое супергидрофобное состояние после повреждения и загрязнения.

1.1.2 Гидрофильные и супергидрофильные поверхности

Гидрофильная поверхность, как и гидрофобная, работает по тем же принципам взаимодействия жидкости и материала, и ее поведение характеризуется также состоянием, описываемым уравнениями Венцеля и Касси–Бакстера (супергидрофобные и гидрофобные), в которых учитывается структура поверхности и химическая природа материала [65]. В природе представлено огромное количество материалов, обладающих гидрофильными свойствами.

Принципы получения гидрофильных и супергидрофильных поверхностей могут играть большую роль в создании имплантатов, цель которых – скорейшее восстановление поврежденных тканей организма. Это

могут быть как металлические изделия для лечения переломов [66], так и различные биологические полимеры с функцией регенерации тканей [22].

Супергидрофильная поверхность характеризуется контактным углом меньше 10°, при этом капля жидкости фактически растекается по поверхности. Но условия супергидрофильности, как и супергидрофобности, могут быть достигнуты только при наличии подходящей структуры, которая может выступать капиллярами, направляющими растекание капли воды по поверхности. В этой связи были разработаны различные методы формирования необходимых структур для придания поверхности требуемых свойств.

1.1.3 Гетеросмачиваемость

Помимо поверхностей, обладающих определенным типом смачиваемости (гидрофильной или гидрофобной), существуют поверхности, которые могут изменять свою смачиваемость, переходя из гидрофильного состояния в гидрофобное [67], или изменять угол смачивания в некотором диапазоне значений [68–70]. Данные типы поверхностей были обнаружены в дикой природе у различных животных и растений, для которых эти особенности имеют функциональное значение.

Примерами таких типов неоднородной смачиваемости поверхности являются: смачиваемость Януса [67], мозаичная [68] и градиентная [69]. Смачиваемость Януса, названная в честь двуликого древнеримского бога, представляет собой особенность построения микроскопических объектов, поверхность которых разделена на два полюса смачиваемости за счет разного химического состава или иной морфологии поверхности [67]. При мозаичной смачиваемости отдельные участки поверхности имеют разный состав или строение, обеспечивающие разные параметры смачиваемости [68]. При градиентной смачиваемости значения контактного угла сидячей капли постепенно изменяются при смещении по плоскости поверхности.

Из этого можно заключить, что различные по природе типы гетеросмачиваемости проявляют объекты, у которых есть участки с

различными свойствами поверхности, зависящими от особенностей их строения или состава. Одним из наиболее востребованных в настоящее время в научной среде видов гетеросмачиваемости является переключаемая смачиваемость.

1.1.4 Переключаемая смачиваемость

Вещества и поверхности, способные к переключению характера смачиваемости под действием различных факторов окружающей среды, таких как температура, излучение, изменения в химическом составе или подача электрического сигнала, вызывают пристальный интерес исследователей [71–77]. Такие особенности вещества или поверхности имеют большое значение для медицинского применения [31-41, 78–98]. На их основе создают как закрепляющиеся биосовместимые гидрогели, поддерживающие высокую локальную концентрацию препарата, так и микросферы-мицеллы, которые содержат действующее вещество и переносят его к очагу заболевания. Применение веществ с переменной смачиваемостью лежит в основе многих систем таргетной (направленной) доставки лекарств, особенно таких токсичных, как лекарства от рака.

Одним из наиболее известных полимеров, обладающих свойством переключения своей смачиваемости под действием температуры, является поли-N-изопропилакриламид, а некоторые из его сополимеров начинают реагировать на изменение pH окружающей среды в небольшом диапазоне [77, 99–105]. Сам материал исследовали во многих работах по тематике таргетной доставки лекарств. Тем не менее он еще не нашел широкого применения в современной медицине из-за отсутствия одобрения со стороны Food and Drugs Administration (FDA, США).

Принципы переключения смачиваемости в определенных условиях демонстрировали и другие вещества, и поверхности [31-41, 78–98], которые изначально не проявляли таких свойств. Например, полианилин меняет смачиваемость с гидрофильной на гидрофобную после дополнительной

обработки под действием электрического тока [103]. Оксид титана в своем обычном состоянии образует поверхность со специальной структурой, которая может становиться гидрофильной под действием светового излучения [104]. Но применение некоторых веществ в медицине мало осуществимо из-за их свойств. Так, полианилин обладает канцерогенными свойствами и может нанести непоправимый вред организму.

Важно отметить, что встречаются и различные работы по формированию веществ из полимеров по типу конъюгатов и сополимеров, которые способны к изменению смачиваемости в зависимости от температуры, кислотности окружающей среды и других типов воздействия [31-39, 78–86, 89–98]. Примером могут служить полимерные системы на основе полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона, полилактид-со-гликолида и других биоразлагаемых материалов [88].

При этом главной областью использования данных полимерных соединений является медицина и датчики. Формирование гидрогелей и мицелл, способствующих доставке лекарственных препаратов в необходимые участки тела, рассмотрено в обширном перечне исследований материалов и систем, способных изменять свою смачиваемость [31-37, 78–87, 89–98].

1.2 Принципы переключения смачиваемости

Идея получения материалов, переключающих смачиваемость с гидрофильной на гидрофобную или наоборот, стала основой большого количества исследований. Причем они проводились в области как органической, так и неорганической химии. В результате были получены различные сополимеры и поверхности, способные к переключению свойств смачиваемости и поведения.

1.2.1 Поверхности с переключаемыми свойствами, полученные с использованием неорганических материалов

Примером разработки материалов, способных к переключению смачиваемости, может служить работа Сюэ Чжоу и др. [104], в которой на поверхности титана была получена наноструктурированная пленка оксида титана, обладающая, за счет особенностей морфологии поверхности, выраженными гидрофобными свойствами с контактным углом около 161°. Однако под действием ультрафиолетового излучения поверхность полученной пленки оксида титана из супергидрофобной становится супергидрофильной. При этом повторный нагрев поверхности возвращает пленке супергидрофобную смачиваемость [104].

Сам процесс переключения свойств объясняется воздействием ультрафиолетового света на оксид титана и проявлением его фотокаталитических свойств. За счет них оксид титана, обладающий слабыми гидрофильными свойствами (около 80° для гладкой поверхности), начинает взаимодействовать с водой гораздо активнее, в том числе разлагая ее, что приводит к растеканию капли по поверхности пленки. Нагрев же необходим для полного удаления с ее поверхности воды, которая могла задержаться в пустотах и неровностях рельефа.

Как утверждают исследователи, данная пленка имеет перспективы для формирования противообрастающих покрытий. Она также сохраняла свои свойства после погружения в различные растворители. Но основным переключающим сигналом является УФ-излучение, которое присутствует в солнечном свете, поэтому применение данного вида покрытия будет ограничено закрытыми системами без доступа постороннего излучения.

1.2.2 Органические вещества с переключаемой смачиваемостью

В отличие от неорганических материалов, органические вещества имеют намного больший перечень веществ и смесей, способных к переключению своей смачиваемости под воздействием окружающей среды. Особенно в этом

списке выделяются полимеры, которые получили название «умных (smart) полимеров». Их было создано немного. К чистым веществам, способным к переключению смачиваемости, можно отнести полианилин и поли-N-изопропилакриламид [99–102], которые переключают свою смачиваемость под действием температуры.

Из материалов комбинированного состава можно выделить конъюгаты полиэтиленгликоля, сополимеры и композиты поливинилпирролидона, поливинилового спирта, полиметакрилата и его сополимеров и полилактид-со-гликолида [31-41, 78–98].

1.2.2.1 Свойства переключения смачиваемости поли-N-изопропилакриламида

Поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ) представляет собой одно из тех соединений, которые могут изменять свою смачиваемость под действием температуры [98–102]. Причем переключение свойств вещества происходит под действием температур, близких к температуре человеческого тела, что является очень удобным для проектирования точно настроенных доставщиков лекарств. Важно, что свойства полимера проявляются даже в водном растворе, формируя гидрофобный гель, который способен закрепиться в определенной области, насыщая пространство вокруг себя внедренными компонентами.

Сам механизм переключения основан на тепловом движении в молекулах. При комнатной температуре полимер легко взаимодействует с водой и растворяется. В растворе полимерные цепочки ПНИПАМ находятся в состоянии клубков, распределенных по всему объему. Это обусловлено особенностями состава и строения, т.е. наличием гидрофильных групп (формильных и аммонийных радикалов), которые за счет своих свойств образуют нековалентные связи в водном растворе [105].

Под действием температуры, превышающей нижнюю критическую температуру растворимости, цепочки полимера начинают сворачиваться в более компактные глобулы, зацепляя другие цепочки и образуя за счет этого

более жесткую структуру. Предлагаемые исследователями механизмы переключения смачиваемости строятся на основе экспериментальных, теоретических и моделируемых данных, но до сих пор механизмы перехода остаются до конца не выясненными [105].

При этом возможности этого механизма представляют большой интерес для исследователей, занимающихся поиском методов доставки лекарств и работающих в области биоинженерии, а также различных датчиков контроля окружающей среды.

1.2.2.2 Переключение смачиваемости поверхности на полианилине

Полианилин в первую очередь – это электропроводящий полимер, который за счет наличия общей электронной плотности способен выступать проводником электрического тока. Полианилин широко применяется в современной технике и особенно в электронике, связанной с химическими источниками тока.

В работе [103] проведены исследования пленки полианилина, которая обладала супергидрофобными свойствами с быстро переключаемой смачиваемостью. Переключение пленки осуществлялось за счет добавления к ней легирующей составляющей. В обычном состоянии пленка полианилина имеет гидрофильные свойства, за счет наличия аммонийных радикалов. Таким образом, исследователи проводят процесс легирования полимера перфтороктановой кислотой, за счет чего поверхность становится супергидрофобной [103].

Для перехода поверхности в гидрофильное состояние необходимо обработать пленку раствором щелочи, что приведет к удалению перфтороктановой кислоты с пленки и появлению супергидрофильных свойств поверхности. Сам процесс нанесения и удаления легирующего компонента может длиться до 7 циклов без изменений в значениях контактного угла [103].

Однако использование в данной системе перфторированной органической кислоты связано с множеством проблем и опасностей, так как эта

кислота представляет угрозу для здоровья человека и для окружающей среды. Это делает данные полимерные покрытия с переключаемой смачиваемостью малопригодными для широкого использования.

1.2.2.3 Системы, способные к переключению смачиваемости, на основе полиэтиленгликоля

Синтез систем, способных к переключению смачиваемости, на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) представлен во множестве работ, посвященных таргетным доставщикам лекарств [89–99]. При этом в основе методов формирования такой системы лежит получение конъюгатов, сочетающих в себе полиэфир и связанный с ним гидрофобный агент. Часто между двумя частями конъюгата присутствует линкер, вещество, способное улавливать изменения pH окружающей среды и способствующее переключению свойств полученной системы, а также стабилизирующее связь между веществами. В практическом применении полученную систему связывают с активным лекарственным веществом, формируя мицеллу, которая, достигнув определенной области организма, задерживается в ней, реагируя на необходимый сигнал (температура, кислотность и др.), после чего препарат высвобождается за счет разрушения мицелл и их альтернативной сборки с гидрофильными группами, направленными в целевую точку. Среди прочего, подобный механизм может использоваться и в качестве основы детекторов для улавливания изменения окружающей среды или состояния конкретной области/объекта.

Сам механизм работы полимерного конъюгата заключается в формировании вокруг гидрофобного агента мицеллы, чтобы прикрыть его от взаимодействия с системами организма, что обеспечивают цепочки полиэтиленгликоля. Переходный линкер в системе конъюгата выступает в роли сенсора для мицеллы: при обнаружении в окружающей среде условных сигналов происходит реструктурирование. Мицелла начинает разваливаться, выпуская в окружающую среду переносимое вещество, и после повторной

сборки закрепляется в точке выброса, постепенно вымываясь из организма естественными процессами.

Схожим образом работают все доставщики лекарств, меняется только реагирующий линкер и метод закрепления лекарственного препарата. Например, в работах с использованием поливинилпирролидона и полилактида-со-гликолида [95–97, 106] закрепление в целевой области происходит с образованием гидрогеля, который в последующем разрушается под действием внутренних процессов организма.

В результате анализа современных исследований можно заключить, что перечень материалов, способных к переключению своей смачиваемости под действием внешних факторов, весьма ограничен. Среди органических веществ это чаще всего полимерные системы, состоящие из нескольких элементов, представляющих как гидрофильные, так и гидрофобные цепочки, которые связаны между собой в виде сополимера или конъюгата либо образуют супрамолекулярные соединения. Свойства же материалов с переключаемой смачиваемостью вызывают большой интерес, что подтверждается большим количеством работ, направленных на медицинское применение таких систем.

1.3 Изменение смачиваемости поверхности за счет формирования новых слоев

Параметр смачиваемости поверхности изделий, превышающий определенные значения контактного угла, как сказано ранее, может способствовать защите их от разрушительного воздействия окружающей среды. Работ, направленных на формирование защитных покрытий с подобным механизмом, проведено достаточно много [11–21, 47, 108–111].

Одним из главных методов, связанных с изменением смачиваемости поверхности в необходимом направлении, является формирование специализированных покрытий с заданной структурой и морфологией. Эмали, краски, различные покрытия из керамики и полимеров, которые используются

в современной промышленности и технике, могут послужить основой для получения поверхности с супергидрофобными свойствами.

Одним из наиболее перспективных способов формирования на поверхности материалов слоев с необходимой смачиваемостью является создание композиционных покрытий (КП) [12, 14–21], которые не только защищают поверхность от механических и коррозионных повреждений, но и позволяют придать ей дополнительные свойства.

В упомянутых работах представлен метод, при котором происходит нанесение полимерной матрицы на покрытие с развитой морфологией [12, 14–21]. В исследованиях в основном доказывается возможность обволакивания полимерной составляющей керамикоподобного слоя или ее проникновения в поры покрытия. наиболее часто для данного метода формирования применялось сочетание метода плазменного электролитического оксидирования и нанесения на его поверхность полимерной составляющей [14–21].

1.3.1 Плазменное электролитическое оксидирование как метод предварительной подготовки поверхности

Плазменное электролитическое оксидирование представляет собой метод формирования прочного керамикоподобного слоя в результате обработки поверхности, происходящей в водной среде электролита под действием электрического тока [10, 12–18, 21, 112–121]. Сформированное таким образом покрытие обеспечивает материалу более высокую защиту от коррозии и износа по сравнению с естественным оксидным слоем на металлах.

В процессе ПЭО на металлах вентильной группы образуется оксидная пленка с односторонней проводимостью. В эту группу входят магний, титан, алюминий, цирконий и др. Среди них большой интерес представляют титан и магний как металлы, перспективные для имплантологии, потому что методом ПЭО позволяют получить покрытия, обеспечивающие биосовместимость и

высокую адгезию костной ткани за счет развитой поверхности и выделения ионов, участвующих в остеогенезе, что способствует ускорению восстановления костей [121, 122].

Для придания ПЭО-слою дополнительных свойств и повышенной твердости в состав электролита добавляют частицы различных материалов, таких как оксид кремния, циркония, цинка и других [123].

Но главной особенностью любого ПЭО-слоя является развитая поверхность. Полученный керамикоподобный слой закрывает всю поверхность металлической подложки, имеет высокую прочность и устойчив к воздействию температуры. Однако в его структуре присутствуют многочисленные поры и трещины. Благодаря высокой пористости слой ПЭО представляет собой удобную матрицу для внедрения различных материалов с целью придания большей устойчивости к коррозионному воздействию и снижения износа покрытия [12–21, 118, 119]. В основном применяются полимерные материалы, но возможно использование и других веществ для придания поверхности новых свойств.

1.3.2 Формирование композиционных покрытий на основе ПЭО-слоя

Внедрение полимерного материала в матрицу слоя ПЭО как метод формирования композиционных покрытий декларируется в обширном перечне исследований, в которых рассматриваются наиболее значимые аспекты формирования композиционных покрытий на основе ПЭО-слоя с использованием полимеров [12–21, 116, 117, 124–129].

Полимеры внедряют механически (трибоэлектрическим способом) [128] или погружением в суспензию с полимерным материалом [15, 18], применяют электрофоретическое осаждение [129] и одностадийный метод формирования КП [127], при котором фторполимер добавлялся прямо в электролит при проведении ПЭО. Самым технологичным методом оказалось распыление [21], которое позволяет покрывать большие площади.

Среди множества различных материалов, используемых для синтеза композиционных покрытий, одним из наиболее популярных является политетрафторэтилен (ПТФЭ) [12–21]. Тефлон представляет собой химически устойчивый полимер, обладающий широким диапазоном рабочих температур и демонстрирующий гидрофобные свойства [130–132]. При формировании КП полимер растекается по поверхности ПЭО-слоя, заполняя поры и дефекты, обеспечивая изоляцию металла подложки от взаимодействия с окружающей средой, а также увеличивая срок службы керамикоподобного слоя.

Важно упомянуть, что поверхность таких покрытий с фторполимерными материалами обладает гидрофобными свойствами, характеризуемыми высокими значениями угла смачивания [21, 22]. При этом контактный угол у таких покрытий намного выше, чем у гладкой поверхности ПТФЭ, что свидетельствует о влиянии морфологии полученных слоев на свойства поверхности.

Для повышения гидрофобности поверхности были определены и опробованы методы формирования композиционных покрытий с такими фторорганическими материалами, как теломеры ТФЭ, которые обеспечили поверхности гидрофобные свойства с контактным углом выше 170° [16].

В результате наблюдений было отмечено изменение смачиваемости в зависимости от количества фторполимера на поверхности [133, 134]. Кроме того, согласно анализу СЭМ-изображений, отмечались и изменения в морфологии поверхности [15, 134]. Происходящие при этом изменения обусловлены накоплением ПТФЭ на поверхности, что сначала обеспечивает покрытие всех неровностей, а после – заполнение дефектов и неровностей поверхности и получение гладкой полимерной плоскости.

Помимо фторорганических веществ для формирования композиционного слоя использовались золь-гели и другие вещества. Например, в работе [135] авторы представили самозалечивающиеся композиционные покрытия на основе ПЭО-слоя с внедрением в его состав золь-геля. Этим же коллективом проводились сравнительные исследования систем золь-геля для герметизации

слоя ПЭО и обеспечения лучших защитных свойств [136]. В этом случае формируются противокоррозионные покрытия, так как золь-гели препятствуют проникновению агрессивной среды к металлу подложки.

Формирование подобных покрытий – один из простейших методов создания слоев с высокими защитными свойствами. Также это способ придания поверхности новых свойств, таких как гидрофобность, высвобождение ингибирующих веществ или придание эффекта изменения свойств поверхности в ответ на определенные сигналы (изменение температуры, pH и т.д.). В связи с этим можно заключить, что сама методика получения композиционных покрытий хорошо изучена и создает большие перспективы для применения в технике (особенно в электронике для изготовления корпусов различной повседневной техники) и медицине.

1.4 Перспективы применения материалов и поверхностей, способных к изменению смачиваемости

Наиболее значимый вклад материалов с изменяемой смачиваемостью представлен в медицине, различных детекторах и специализированных покрытиях. Например, уже упомянутая таргетная доставка лекарств и закрепление источника терапевтического воздействия в очаге заболевания. За счет контролируемой доставки лекарств в пораженную зону данное направление исследований способно повысить эффективность работы многих препаратов, используемых внутривенно. Также реакция переключаемых полимеров на факторы окружающей среды может использоваться в веществах для быстрого закрытия кровоточащих ран, постоянного обеззараживания их для предотвращения появления инфекций. Или, как уже упоминалось, в качестве различных детекторов, которые будут способны улавливать изменения кислотности или температуры окружающей среды, после чего подавать считываемый сигнал.

Принципы работы таких полимеров позволяют сделать первые шаги в сторону создания наноразмерных механизмов. Так, принцип работы некоторых

описанных в исследованиях систем доставщиков лекарств в чем-то схож с представлениями о нанороботах. Сами же механизмы изменения свойств таких систем, по сути, просты и позволяют применять их во многих направлениях: от smart-ткани, которая способна высыхать за считанные минуты или изменять форму одежды точно по фигуре носителя, до создания искусственных мышц, которые могут использоваться в протезах и экзоскелете для помощи инвалидам. При этом, если удастся точно направлять подобные вещества-механизмы, то откроются новые перспективы, например, для проведения точечных операций в теле пациента.

Поверхность с изменяемой смачиваемостью имеет более ограниченные возможности применения, особенно в плане неорганических веществ и поверхностей. Поверхности с переключаемой смачиваемостью могут применяться для обшивки техники с функцией самоочистки либо, как в случае с полианилиновыми поверхностями, обеспечивать технике и электронике защиту от воды и короткого замыкания без необходимости полной изоляции компонентов электроники и придавать им дополнительную гибкость.

Использование веществ, характеризуемых изменением смачиваемости, имеет огромное значение в первую очередь для медицины. Согласно проведенным исследованиям [138], в особенности на пегилированных (ковалентно модифицированных фрагментами полиэтиленгликоля) доставщиках лекарств, при их применении наблюдалась такая реакция организма, как ускоренная очистка крови. Процесс характеризуется связыванием мицелл, полученных на основе конъюгатов полиэфира, при повторном введении препарата в организм пациента (в данном случае подопытной мыши) и удалением их из кровотока вследствие связывания мицелл иммуноглобулином в течение 5–28 сут после первой инъекции. В этот период времени захваченные иммуноглобулином мицеллы, часто несущие токсичные лекарственные препараты, накапливаются в клетках печени. Это может привести к раскрытию мицелл и нецелевому высвобождению препаратов, что окажет негативное влияние на состояние важного органа [138].

В медицине очень востребованы простые и удобные способы избирательного уничтожения раковых опухолей безоперационными методами и без общего отравления организма химиотерапией. Поэтому эксперименты по использованию ПЭГ в таргетных доставщиках лекарств будут продолжаться, и со временем появятся новые вещества, подходящие для получения необходимых полимерных систем.

Перспективы покрытий с регулируемой смачиваемостью связаны и с техникой (в основном электроникой). Формирование композиционных слоев с использованием тетрафторэтилена в основном направлено на получение защитных покрытий [15], но возможности регуляции смачиваемости поверхности позволяют расширить возможные сферы использования композиционных слоев. Таким образом можно получать КП, которые будут применяться для различных задач. Дополнительная же модификация композиционных слоев в направлении увеличения шероховатости покрытия позволяет получить покрытия, обладающие свойствами смачиваемости, близкими к супергидрофобности, за счет формирования иерархической структуры.

1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования

Анализ литературных данных показал, что разработка полимерного материала со свойствами переключения смачиваемости является очень актуальным и перспективным направлением исследований. Особенно многочисленны работы, посвященные использованию разнообразных полимерных веществ в создании систем таргетной доставки лекарств, специальных перевязочных материалов и т.д.

Трудности, с которыми сталкивается разработка новых материалов с переключаемой смачиваемостью, заключаются в установлении и практической реализации механизма переключения смачиваемости в необходимых условиях.

Одним из перспективных направлений является модификация поверхности вентильных металлов, таких как титан, магний и др., в том числе связанная с разработкой композиционных покрытий. Большинство работ посвящено исследованию смачиваемости полученных модифицированных поверхностей, в то же время исследований, связанных с созданием покрытий с регулируемой смачиваемостью крайне мало.

Для решения этой проблемы требуется:

– основываясь на анализе литературных данных, разработать процесс получения полимерной системы со свойствами переключения смачиваемости под действием внешнего сигнала на основе полиэтиленгликоля и теломеров тетрафторэтилена;

– разработать способ формирования композиционных покрытий на сплаве магния МА8 и технически чистом титане ВТ1-0 методом плазменного электролитического оксидирования и последующим внедрением в оксидный слой фторорганического материала.

Важность поставленной цели определяется ее научно-практической значимостью: синтез полимерной системы с функцией переключения смачиваемости позволит получить материал для формирования таргетных доставщиков лекарств и производства полимерных поверхностей с функцией высвобождения лекарственных веществ. Разработка метода регулирования смачиваемости поверхности с помощью нанесения контролируемого количества фторорганического материала позволяет расширить возможности применения используемых материалов, точно регулируя гидрофобные свойства покрытий.

Глава 2 Материалы и методики экспериментов

2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов

В качестве компонентов для полимерной системы использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ-1500, «Компонент-реактив», Россия, CAS 25322-68-3, $M_{ПЭГ}$ = 1500 Да), формула $HO–(CH_2–CH_2–O)_n–H$; и теломеры тетрафторэтилена в ацетоне (ТФЭ, 12,5% суспензия в ацетоне, «Черфлон», Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Россия), формула $R_1–(CF_2)_n–R_2$ [15], где концевые группы, R_1, R_2 – H, CH_3, CH_2COCH_3, а число *n* (длина ТФЭ блока) не превышает 14.

В качестве материалов для изготовления исследуемых образцов использовали технически чистый титан марки ВТ1-0 (масс.%: 0,25 Fe; 0,12 Si; 0,07 C; 0,12 O; 0,04 N; 0,01 H; остальное – Ti) и магниевый сплав МА8 (система Mg–Mn–Ce, масс.%: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg).

Размер образцов во всех проводимых экспериментах был одинаков и составлял 30 × 20 × 1,5 мм. Перед нанесением покрытий все образцы подвергали механической обработке шлифовальной бумагой с уменьшением зернистости, последовательно, до 3 мкм. Затем все образцы промывали дистиллированной водой и обезжиривали изопропиловым спиртом.

Для создания композиционных слоев (КП) в данной работе применяли ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) торговой марки «Форум®», полученный А.К. Цветниковым методом термоградиентного синтеза из фторопласта марки Ф-4 в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук [139]. Размер частиц УПТФЭ варьирует от 0,2 до 1,5 мкм (средний размер 0,35 мкм). В данной работе использовали 8 масс.% суспензию порошка УПТФЭ в изопропиловом спирте.

Для приготовления растворов электролитов использовали реактивы марок «ч.д.а.», «х.ч.», «о.с.ч.».

2.2 Синтез полимерной системы ПЭГ – теломеры ТФЭ и формирование пленки на ее основе

Для получения полимерной системы в 5 мл ацетона при постоянном перемешивании растворяли 0,1 г полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500). После полного растворения полимера в раствор добавляли 3 мл 12 масс.% суспензии теломеров тетрафторэтилена. Это соответствует молярному соотношению цепочек ПЭГ к цепочкам теломеров как 1:6,5 [140].

Пленку формировали нанесением раствора на ровную поверхность предметного стекла. Каплю полимерной системы распределяли по поверхности, формируя равномерный слой, после чего оставляли высыхать при комнатной температуре (Образец 1). Свойство изменния смачиваемости проявляется у поверхности пленки после термического прогрева-активации, которая заключалась в нагреве пленки до 70 °С и выдержке при заданной температуре 300 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры (Образец 2). Для проведения исследований по изменению смачиваемости пленку нагревали до 60 °С (Образец 3).

2.3 Методы формирования покрытий с регулируемой смачиваемостью

2.3.1 Формирование базового ПЭО-слоя на титане марки ВТ1-0

Процесс ПЭО проводили с использованием установки плазменного электролитического оксидирования. В качестве источника тока применялся тиристорный реверсивный агрегат ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4 номинальной мощностью 29 кВт, работающий от трехфазной сети 380 В, 50 Гц.

Управление процессом оксидирования, а также измерение электрических параметров выполняли с помощью программно-аппаратной автоматизированной системы управления и контроля (АСУиК), разработанной в ООО «Флерон». АСУиК предназначена для сопряжения компьютера и тиристорного агрегата посредством контрольно-измерительного блока, датчиков и программного обеспечения. Данная система обеспечивает

возможность задания и контроля параметров технологического процесса, ведения базы данных экспериментов, создания отчетов.

Процесс оксидирования образцов проводился в фосфатном электролите, содержащем 25 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, в комбинированном монополярном режиме, сочетающем две последовательные потенциодинамические стадии. На первой стадии происходил подъем напряжения с 30 до 270 В со скоростью 2 В/с. Далее напряжение плавно снижали до 230 В со скоростью 0,07 В/с.

Во время процесса ПЭО температуру электролита (8 °С) контролировали с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

2.3.2 Формирование базового ПЭО-слоя на сплаве магния МА8

В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов и выводами, сделанными из анализа литературных данных [13, 16, 21, 130], для формирования базового ПЭО-слоя был использован силикатно-фторидный электролит, содержащий 15 г/л ортосиликата натрия (Na_4SiO_4) и 5 г/л фторида натрия (NaF).

Образцы обрабатывались в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными. На первом этапе в анодной компоненте напряжение повышалось с 20 до 240 В со скоростью 1,05 В/с, катодная компонента была зафиксирована потенциостатически на значении минус 40 В. На втором этапе напряжение изменялось в анодной части с 240 до 200 В со скоростью 0,07 В/с, в катодной – с –40 до –10 В со скоростью 0,05 В/с. Длительность первого этапа 200 с, второго – 600 с. Соотношение анодного и катодного импульсов было равно 1; таким образом, коэффициент заполнения был равен 50 %. Частота поляризации 300 Гц.

Во время процесса ПЭО температуру электролита (8 °С) контролировали с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

2.3.3 Формирование слоев с регулируемой смачиваемостью

2.3.3.1 Формирование поверхности с регулируемой смачиваемостью с использованием распыления фторполимерной дисперсии

Формирование композиционных покрытий на сплаве магния и титане осуществлялось методом распыления с помощью краскопульта суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена с последующей термической обработкой. Распыление производилось под давлением 400 кПа, чтобы частицы УПТФЭ наносились на поверхность и проникали в поры, но не срывались с поверхности после нанесения. Расстояние от сопла распылителя до образца составляло 20 см для равномерного распределения материала по поверхности покрытия. Распыление проводилось от 1 до 3 раз по 5 с каждое, с термической обработкой после каждого цикла нанесения полимера. Термическая обработка проводилась при температуре 315 °С, длительностью 15 мин.

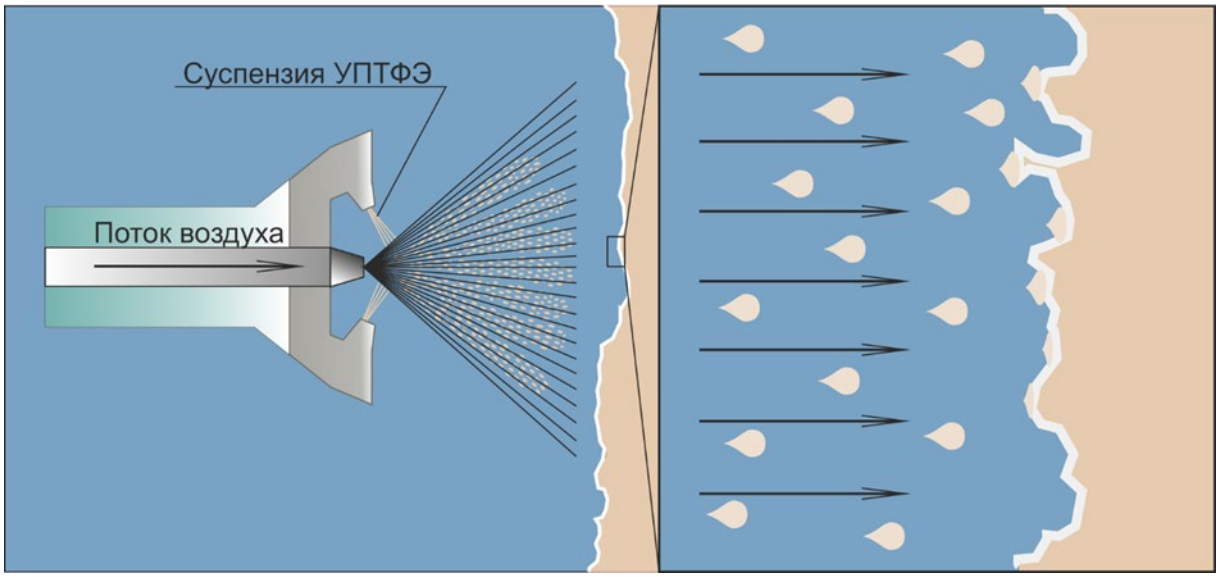


Рисунок 2.1. – Схема нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена методом распыления

2.3.3.2. Формирование поверхности с регулируемой смачиваемостью с использованием модифицированного метода внедрения фторорганических материалов

Для формирования модифицированного композиционного покрытия (МКП) полимерный слой наносили путем погружения образца с ПЭО-покрытием в спиртовую суспензию УПТФЭ с помощью установки Dip Coater RDC21 (Bungard electronic, Германия). Образец погружали в суспензию со скоростью 25 мм/мин и выдерживали 30 с для более равномерного распределения полимера. Затем образец извлекали со скоростью 10 мм/мин и сушили на воздухе при комнатной температуре. Далее проводилась термообработка при температуре 315 °C в муфельной печи (Nabertherm, Германия) в течение 15 мин с медленным охлаждением.

На образец после ПЭО и погружения в суспензию УПТФЭ наносили дополнительный полимерный слой распылением 2%-ной суспензии теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне с помощью краскопульта под давлением 5 МПа в течение 15 с с каждой стороны; расстояние между соплом и образцов составляло 15 см. После нанесения теломеров образцы высушивались на воздухе и подвергались термообработке при 275 °C в течение 1 ч, после чего резко охлаждались на воздухе.

2.4 Исследование смачиваемости покрытий

Смачиваемость полученных покрытий исследовали методом сидячей капли с помощью прибора DSA100 (Krüss, Германия). Метод сидячей капли заключается в измерении оптического контактного угла (КУ) и используется для оценки смачивающих свойств локализованной области твердой поверхности. Суть метода состоит в измерении угла между твердой поверхностью и касательной к поверхности капли в трехфазной точке согласно методике, изложенной в работе [143].

Для учета гравитационных искажений контура капли под ее собственным весом в данной работе при расчете КУ применялся метод Юнга–Лапласа [141–145]. В соответствии с уравнением Юнга (1.1) существует взаимосвязь между контактным углом θ, поверхностным натяжением жидкости γ_L, межфазным

натяжением γ_{SL} между жидкостью и твердым телом и свободной энергией твердой поверхности γ_S:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta. \quad (2.1)$$

Также в соответствии с уравнением Юнга–Лапласа (2.2) существует взаимосвязь между радиусами кривизны r_1 и r_2, поверхностным натяжением γ_L и давлением Лапласа p:

$$\Delta p = \gamma_L\left({}^{1}/_{r_1} + {}^{1}/_{r_2}\right). \quad (2.2)$$

Таким образом, для сидячей капли под действием гравитации кривизна зависит от гидростатического давления, которое является функцией веса жидкости. В то же время радиусы кривизны поверхности изменяются как функция высоты. С помощью метода Юнга–Лапласа параметры системы уравнений, моделирующих форму сидячей капли, определяются с помощью численного анализа: определяется точка пересечения моделируемого контура с профилем поверхности твердого тела (трехфазная точка).

Для проверки изменения поверхностных свойств материала его подвергали нагреву до определенной температуры. Для проверки смачиваемости использовали деионизированную воду, а также растворы с различным водородным показателем (0,01 М HCl, pH = 2 и 0,01 М NaOH, pH = 12).

Для оценки гистерезиса контактного угла на поверхности образцов применялся метод динамического контактного угла. На поверхность была посажена капля объемом в 10 мкл, в которую была осторожно введена игла дозатора. Объем посаженной капли начинали увеличивать путем введения воды со скоростью 0,3 мкл/с. Накачка капли происходила до момента, пока наблюдаемая линия контакта капли и поверхности не начинала увеличиваться, после чего фиксировался угол натекания. После стабилизации капли воду из нее удаляли через погруженную иглу со скоростью 0,3 мкл/с. При первых признаках уменьшения площади контакта посаженной капли и твердой

поверхности, был зафиксирован угол оттекания. Для определения гистерезиса контактного угла $\theta_{\text{ГКУ}}$ из значения угла натекания $\theta_{\text{УН}}$ отнимают значения угла оттекания $\theta_{\text{УО}}$:

$$\theta_{\text{ГКУ}} = \theta_{\text{УН}} - \theta_{\text{УО}}. \quad (2.3)$$

Поверхностную энергию твердого тела определяли посредством измерения контактного угла с использованием деионизированной воды и дийодметана в качестве тестовых (полярной и неполярной) жидкостей. Для установления влияния на смачиваемость метода и вещества обработки, а также морфологии поверхности в данной работе измеряли величину свободной поверхностной энергии (СПЭ). СПЭ измерялась по методу Оунса– Вендта–Рабеля–Кьельбле (ОВРК), который позволяет с высокой точностью определять влияние полярных и дисперсных взаимодействий на смачиваемость твердых поверхностей, в частности органических покрытий [146]. Для определения контактных углов использовались деионизированная вода (H_2O) и метилена иодид (CH_2I_2). Объем тестовой жидкости составлял 10 мкл для всех измерений. Значения контактного угла фиксировались после того, как капля в течение 30 с стабилизировалась на поверхности.

Далее полученные значения подставлялись в уравнение Оуэнса:

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l}\right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \cdot \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l}\right), \quad (2.4)$$

где θ – контактный угол между смачивающей жидкостью и поверхностью; γ_s^d – дисперсная составляющая свободной поверхностной энергии; γ_s^p – полярная составляющая свободной поверхностной энергии; γ_l – поверхностная энергия смачивающей жидкости; γ_l^d – дисперсная составляющая поверхностной энергии, γ_l^p – полярная составляющая поверхностной энергии.

Для большинства жидкостей значения поверхностной энергии известны (таблица 2.1) [148], поэтому при использовании двух и более тестовых

жидкостей можно рассчитать величины полярной и дисперсной составляющих поверхности твердого тела. Также данные величины можно получить графически, приведя уравнение Оуэнса к линейному виду (2.5) [141]:

$$\gamma_l \cdot \frac{1+\cos\theta}{2\cdot\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}, \quad (2.5)$$

где левая часть уравнения является функцией, $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$ в правой части – аргументом.

Таблица 2.1. Значения поверхностного натяжения деионизированной воды и метилена иодида [146]

Жидкость	γ_l^d, мН/м	γ_l^p, мН/м	γ_l, мН/м
H_2O	21,8	51,0	72,8
CH_2I_2	49,5	1,3	50,8

Примечание. γ_l^d – дисперсная составляющая поверхностного натяжения жидкости; γ_l^p – полярная составляющая поверхностного натяжения жидкости; γ_l – поверхностное натяжение жидкости.

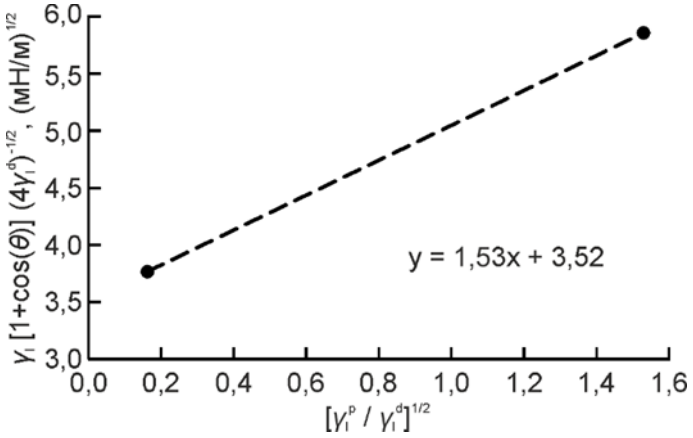


Рисунок 2.2. График линеаризованного уравнения Оуэнса (модель ОВРК) для ПТФЭ (R_a = 0,5 мкм)

Приведенный график (рисунок 2.1) был получен при изучении смачиваемости разными жидкостями гладкого (R_a = 0,5 мкм)

политетрафторэтилена марки фторопласт-4. Соответственно, величина поверхностной энергии данного материала составила (согласно уравнению (2.4)) 14,7 мДж/м^2, что вполне сопоставимо с литературными данными (таблица 2.2). Различия в величинах обусловлены в основном различиями в исследуемом материале (маркой и производителем полимера).

Таблица 2.2. Значения контактных углов и поверхностной энергии для политетрафторэтилена

Полимер	Контактный угол, °		γ_s^d, мДж/м^2	γ_s^p, мДж/м^2	γ_s, мДж/м^2
	H_2O	CH_2I_2			
Политетрафторэтилен [142]	108	88	12,5	1,5	14,0
Политетрафторэтилен (измеренные значения)	104,4	87,5	12,4	2,3	14,7

В последующем полученные значения дисперсной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии подставлялись в уравнение Фокса:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p. \quad (2.6)$$

2.5 Исследования термогравиметрическим методом

Изучение термической стабильности образцов проводилось на анализаторе DTG–60H (Shimadzu, Япония) со скоростью нагрева 2,5 град/мин в корундовых тиглях. Измерения происходили в атмосфере воздуха.

2.6 Исследование морфологии поверхности

Исследование морфологии полученных пленок проводили с использованием методов атомно-силовой и электронной микроскопии.

Изменение топографии поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии на приборе SPM-9600 (Shimadzu Corporation, Япония) полуконтактным методом. Рельеф поверхности исследовался на участке 6 × 6 мкм с разрешением 512×512 точек, по которому затем рассчитывались параметры.

Морфологические особенности поверхности исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа Sigma (Carl Zeiss Group, Германия). Перед анализом на образцы напыляли тонкий слой (100 нм) проводящего материала (хром). Напыляемая пленка обеспечивала достаточную электропроводность поверхностного слоя, необходимую для предотвращения образования и накопления на поверхности объемного электрического заряда. Съемка проводилась при мощности пучка 5 кВ и 40 пА.

2.7 Исследование изменений строения вещества методом ИК-спектрометрии с нарушенным полным внутренним отражением

ИК-спектры регистрировались с помощью вакуумного ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70v (Bruker, Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приставке НПВО BRUKER Platinum A225 ATR-Einheit с алмазным оптическим элементом в диапазоне 350–4000 cm^{-1}. Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ, входящих в программное обеспечение прибора OPUS.

2.8 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для исследования химического состава материалов использовалась система рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Specs, Германия), оснащенная системой сверхвысокого вакуума, полусферическим анализатором Phoibos-150 (радиус 150 мм), с Al$K\alpha$ излучением (1486,6 эВ). Калибровка по внутреннему стандарту – алифатический углерод (C1s устанавливается на 285,0 эВ). Все спектры записывались в режиме постоянной энергии пропускания анализатора 50 эВ.

2.9 Исследование электрохимических характеристик формируемых покрытий

2.9.1 Потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимические параметры композиционных покрытий, сформированных на титане марки ВТ1-0 и магниевом сплаве МА8, были исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Покрытия, полученные на технически чистом титане марки ВТ1-0 и магниевом сплаве МА8 с использованием теломеров ТФЭ, изучали с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (VMC-4) (Princeton Applied Research, США), позволяющей проводить эксперименты на четырех электрохимических ячейках одновременно. Каждый канал этой системы представляет собой модуль, включающий потенциостат, гальваностат и анализатор частотного отклика, что позволяет охватить весьма обширный круг объектов исследования.

Покрытия, полученные на магниевом сплаве МА8 и титане марки ВТ1-0 с использованием суспензии УПТФЭ, изучали с применением электрохимической системы ModuLab (Solartron Analytical, Великобритания).

Использование двух электрохимических систем обусловлено спецификой образцов и различием в электрическом сопротивлении исследуемых защитных слоев.

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3,5%-ном растворе NaCl. В качестве противоэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Рабочая площадь поверхности образцов составляла 1 см^2.

Перед началом электрохимических измерений для установления потенциала свободной коррозии E_C и достижения стационарных условий эксперимента образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин. Последнее измеренное значение потенциала стабилизировалось потенциостатически при проведении ЭИС. Во время записи импедансного спектра синусоидальный сигнал имел амплитуду 10 мВ (среднеквадратичное значение). Измерения проводили в диапазоне частот от 0,01 Гц до 0,1–1 МГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду.

При проведении потенциодинамических измерений использовали разную скорость развертки потенциала в зависимости от материала подложки и применяемых фторорганических материалов. Измерения образцов с покрытиями, сформированными на титане марки ВТ1-0, проводили со скоростью развертки потенциала 0,167 мВ/с, а для покрытий на сплаве МА8, учитывая низкую коррозионную стойкость магния и его сплавов, – со скоростью 1 мВ/с и 5 мВ/с для образцов с КП, полученными с применением УПТФЭ и теломеров ТФЭ соответственно. Развертка потенциала осуществлялась в диапазоне от E_C – 0,15 В до E_C + 0,50 В.

При моделировании экспериментальной зависимости плотности тока I от приложенного потенциала E уравнением Батлера–Фольмера (2.7) был использован алгоритм Левенберга–Марквардта (LEV):

$$I = I_C\left(10^{\frac{E-E_C}{\beta_a}} - 10^{\frac{(E-E_C)}{\beta_c}}\right). \qquad (2.7)$$

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии E_C, плотность тока коррозии I_C, а также констант тафелевской зависимости катодного β_c и анодного β_a участков поляризационной кривой.

Поляризационное сопротивление R_P определялось в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов $\Delta E = E_C \pm 20$ мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, в которой наблюдается линейная зависимость $I = f(E)$. Расчет значений R_P выполнен по формуле:

$$R_P = \frac{\Delta E}{\Delta I}. \quad (2.8)$$

Для моделирования экспериментальных импедансных спектров эквивалентными электрическими схемами (ЭЭС) в данной работе использован элемент постоянной фазы *CPE* (constant phase element) вместо идеального конденсатора. Использование *CPE* в эквивалентных электрических схемах обусловлено гетерогенностью исследуемых систем. Импеданс *CPE* рассчитывается по формуле (2.8):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}, \quad (2.9)$$

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$); j – мнимая единица; n – экспоненциальный коэффициент; Q – частотно-независимый параметр.

Импедансные спектры представлены в данной работе экспериментальными данными (обозначены символами) и теоретическими кривыми, построенными на основе рассчитанных параметров ЭЭС и описывающими с высокой степенью точности экспериментальные результаты (значения параметра χ^2 находятся в интервале $(1{,}0–1{,}5)\cdot 10^{-4}$).

2.10 Исследование механических характеристик покрытий

2.10.1 Трибологические свойства

Антифрикционные параметры КП измеряли на установке Revetest RST (CSM Instruments, Швейцария). С использованием данного прибора производятся измерения износа, коэффициента трения, времени истирания и количества оборотов.

Испытания проводили при комнатной температуре при скорости скольжения 50 мм/с. Трибологическое поведение покрытий исследовали в режиме сухого трения при нагрузке 10 Н. В качестве контртела использовали корундовый шар (α-Al_2O_3). Профиль трека износа покрытий устанавливали с применением профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd., Великобритания). Скорость износа была получена с помощью уравнения:

$$P = \frac{\Delta V_{\text{образца}}}{NF}, \tag{2.10}$$

где P – значение скорости износа, (мм^3/(Н·м)); $\Delta V_{\text{образца}}$ – потеря объема образца при испытании (мм^3); N – длина пробега (мм); F – приложенная нагрузка (Н).

Потеря объема образцов рассчитывалась по формуле:

$$\Delta V = SL, \tag{2.11}$$

где L – длина окружности трека истирания (мм); S – площадь поперечного сечения трека износа (мм^2).

Во всех проведенных экспериментах износ контртела не был обнаружен и не учитывался при расчете.

2.10.2 Испытания на адгезию покрытия

Адгезионные характеристики покрытий оценивали с помощью установки Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария). Исследование адгезии царапанием проводили путем измерения критической нагрузки, при которой наблюдались характерные разрушения покрытия. Индентор представлял собой конический алмазный наконечник (типа Роквелла) с углом при вершине 120° и

радиусом закругления 200 мкм. Путь перемещения индентора вдоль поверхности образца составлял 5 мм при увеличении прилагаемой нагрузки от 1 до 20 Н со скоростью 0,1 Н/с (для магниевого сплава) и от 1 до 40 Н со скоростью 0,2 Н/с (для титана).

Глава 3 ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ СИСТЕМА СО СВОЙСТВОМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ

3.1 Свойства полимерной системы

3.1.1 Переключение свойств смачиваемости

Полимерную систему на основе полиэтиленгликоля и теломеров ТФЭ, синтезированную в ацетоне, наносили на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Полученную пленку обозначили как Образец 1. После термической активации полимерной системы образец получил обозначение Образец 2. Нагрев Образца 2 выше 60 °С приводит к его переходу в состояние, обозначенное как Образец 3.

Пленка полимерной системы полиэтиленгликоль (ПЭГ) - теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) (Образец 1) на стекле гидрофильна. Поведение капли на поверхности полимерной системы схоже с тем, что демонстрирует капля на поверхности гидрофильного полиэтиленгликоля. Капля после размещения на пленке начинает растекаться по поверхности, угол смачивания в течение 1 мин уменьшается от 90° до 30° (рисунок 3.1).

Условия активации полимерной системы были определены экспериментальным путем в процессе изучения температурного перехода пленки от гидрофильной к гидрофобной и обратно. При детальном анализе установлено, что изменение смачиваемости пленки происходит при более низких температурах, чем первичная температура активации [140]. Термический анализ выявил, что активация начинается при температуре около 50 °С. С учетом этого поддерживаемая температура нагрева была доведена до 70 °С, а время выдержки при данной температуре увеличено до 5 ч.

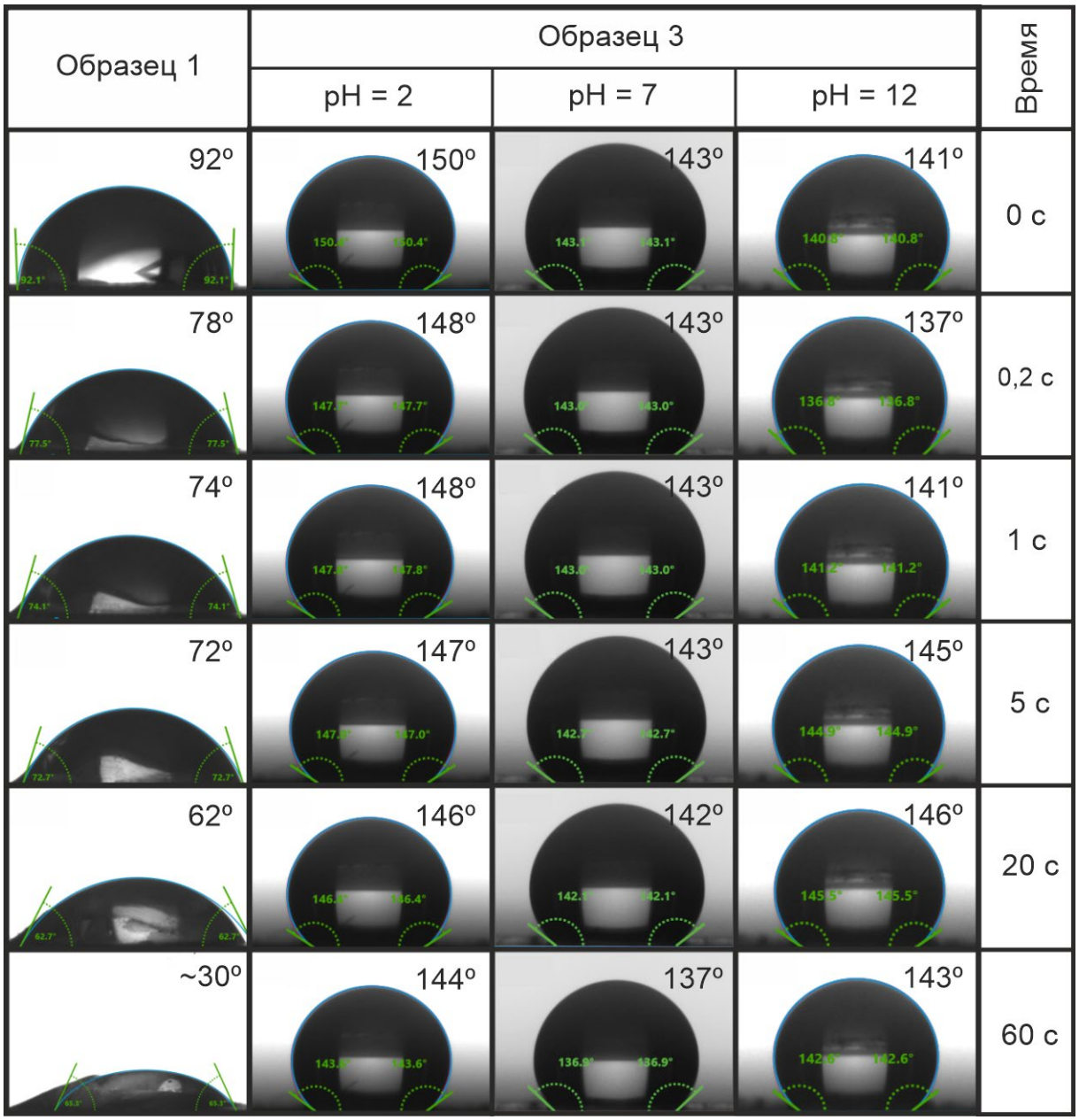


Рисунок 3.1. – Динамика изменения контактного угла капли, посаженной на поверхность стекла до нагрева (Образец 1) и при нагреве до 60 °С (Образец 3), с каплями различных смачивающих сред [148].

При нагреве образца 2 до 60 °С происходит изменение смачиваемости, и гидрофильная пленка становится гидрофобной (Образец 3). Контактный угол при этом достигал значений 150° (рисунок 3.1). В то же время смачиваемость мало подвержена влиянию водородного показателя среды. Как видно из рисунка 3.1, поверхность сохраняет высокую гидрофобность при 60 °С с течением времени.

3.1.2 Оценка свободной поверхностной энергии пленки

Оценка свободной поверхностной энергии (СПЭ) полученной полимерной системы 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 (таблица 3.1). Наблюдается незначительное преобладание неполярного взаимодействия на поверхности пленки: γ_s^d(25,9 мДж/м^2) > γ_s^p(17,6 мДж/м^2) для поверхности до термической активации.

После активации (Образец 2) СПЭ для охлажденной пленки повышается до значения 53 мДж/м^2 (таблица 3.1).

Для охлажденной после активации пленки выявлено изменение соотношения полярной и дисперсной составляющих поверхностной энергии. Наблюдается увеличение влияния полярной составляющей по сравнению с материалом до активации: γ_s^p (36 мДж/м^2) > $2\gamma_s^d$ (17,6 мДж/м^2). Такое увеличение полярной составляющей по сравнению с Образцом 1 может быть обусловлено большей подвижностью и свободой гидрофильных молекул ПЭГ в системе.

Таблица 3.1 – 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	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

Примечание: γ_s – свободная поверхностная энергия (СПЭ); γ^d_s – дисперсная составляющая СПЭ; γ^p_s – полярная составляющая СПЭ.

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) (таблица 3.1). Указанные изменения свидетельствуют об изменении структуры полимера под воздействием температуры. Значение поверхностной энергии активированной полимерной системы близко к данному параметру для политетрафторэтилена, у которого полярная составляющая также близка к нулю [148].

Если сравнивать значения свободной поверхностной энергии исходных веществ, т.е. ПЭГ-1500 и теломеров ТФЭ (таблица 3.1), можно увидеть их взаимное влияние в системе. Поверхностная энергия для полученной полимерной системы до активации и после нагрева до 60 °С (образцы 1 и 2) находится ближе к значению полиэтиленгликоля (таблица 3.1), 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 полученной полимерной системы после активации оно равняется 13 мДж/м^2. Из анализа данных, особенно при сравнении значений поверхностной энергии для пленки теломеров и ПТФЭ (14 мДж/м^2) [148], можно заключить, что полученные величины обусловлены не самим материалом, а особенностями его морфологии.

3.2 Морфология пленки на основе полимерной системы

Одним из важных аспектов, влияющих на смачиваемость поверхности, является ее морфология. Наличие иерархической структуры у материала позволяет поверхности демонстрировать супергидрофобные свойства.

Согласно проведенным исследованиям, контактный угол на поверхности пленки, полученной на основе полимерной системы, при нагреве после активации достигает 150°, что превосходит значения для гладкой поверхности

гидрофобных материалов (120°) [148]. Этот эффект объясняется влиянием морфологии полученной пленки на характер смачиваемости материала.

Методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) был изучен рельеф поверхности пленки (рисунок 3.2). Полимерная система в процессе удаления растворителя образует многочисленные дисперсные структуры, которые формируют поверхность с развитой морфологией (рисунок 3.2а, в) (Образец 1). После термической активации пленки особенности структуры сохранились, но рельеф стал менее развитым (рисунок 3.2б, г) (Образец 2), из чего можно предположить, что именно за счет этих изменений в системе происходит снижение влияния дисперсной составляющей на значения СПЭ.

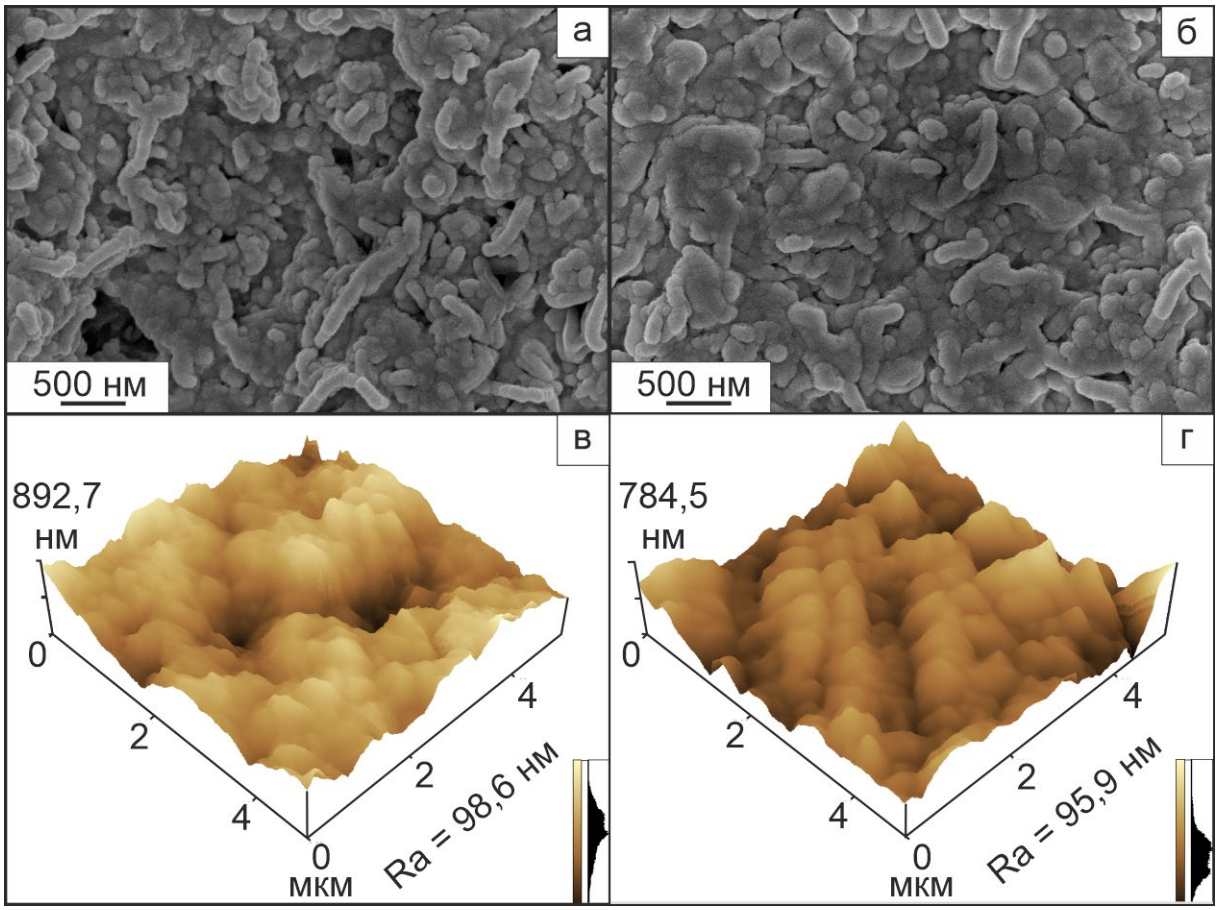


Рисунок 3.2 – Морфология пленки полимерной системы до (а, в) и после термической активации (б, г). Показаны изменения, фиксируемые СЭМ (а, б) и АСМ (в, г)

3.3 Результаты термического анализа полимерной системы

Анализ литературных источников показывает, что производные полиэтиленгликоля изменяют свою структуру в зависимости от температуры и pH окружающей среды [94–97]. Данные особенности полимера могут быть использованы для получения материала с изменяемой смачиваемостью.

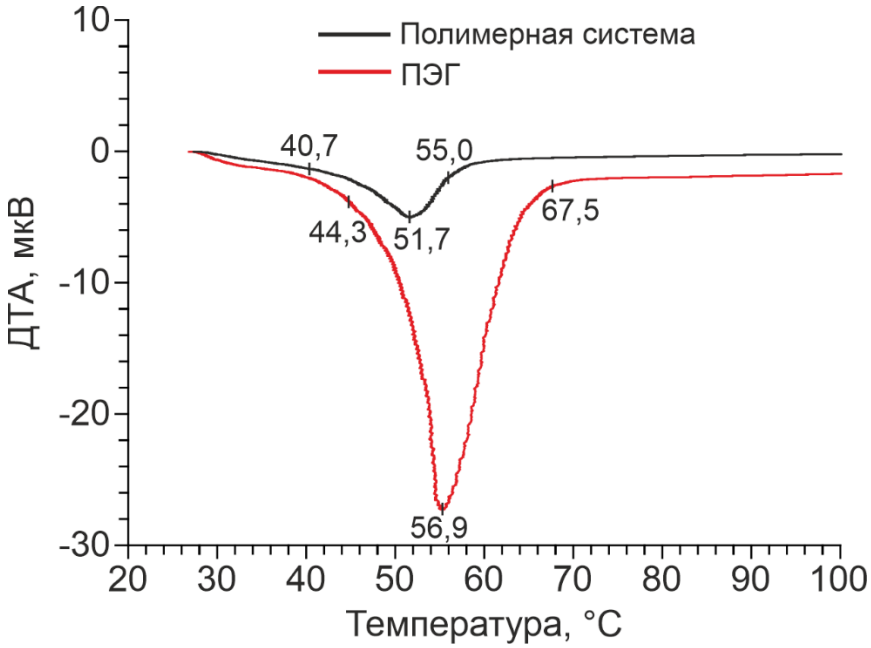


Рисунок 3.3 – Дифференциальный термический анализ полимерной системы и исходного полиэтиленгликоля

Температурное поведение полимерной системы исследовано методами дифференциального термического анализа (ДТА). На рисунке 3.3 приведены кривые ДТА исследуемого вещества. На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с минимумом при 51,7 °C (рисунок 3.3), что обусловлено размягчением ПЭГ, который представляет собой основную гидрофильную составляющую системы. При исследовании установлено, что первые признаки размягчения, т.е. протекающих в полимерной системе изменений, наблюдаются при температуре 40,7 °C, а окончание процесса изменений – при 56,9 °C. Из анализа кривой ДТА для полимерной системы следует, что эти температуры соответствуют началу и концу эндоэффекта с

пиком около 55 °С (рисунок 3.3). Наличие других тепловых эффектов при нагревании до 150 °С не было обнаружено.

3.4 Строение полимерной пленки

3.4.1 Данные ИК-спектрометрии полимерной системы

Данные ИК-спектроскопии для образцов исходных материалов и сформированной системы до и после активации позволили выявить особенности их молекулярной структуры.

ИК-спектр раствора теломеров ТФЭ, синтезированного в ацетоне (рисунок 3.4, синий), 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 [149, 150], 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 [149]. Помимо этих полос, в спектре теломеров просматриваются малоинтенсивные полосы при 1730, 1420 и 1369 $см^{-1}$, которые, согласно работам [149, 150], 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 [149]. 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, представленным в работе Л.Н. Игнатьевой и др. [150].

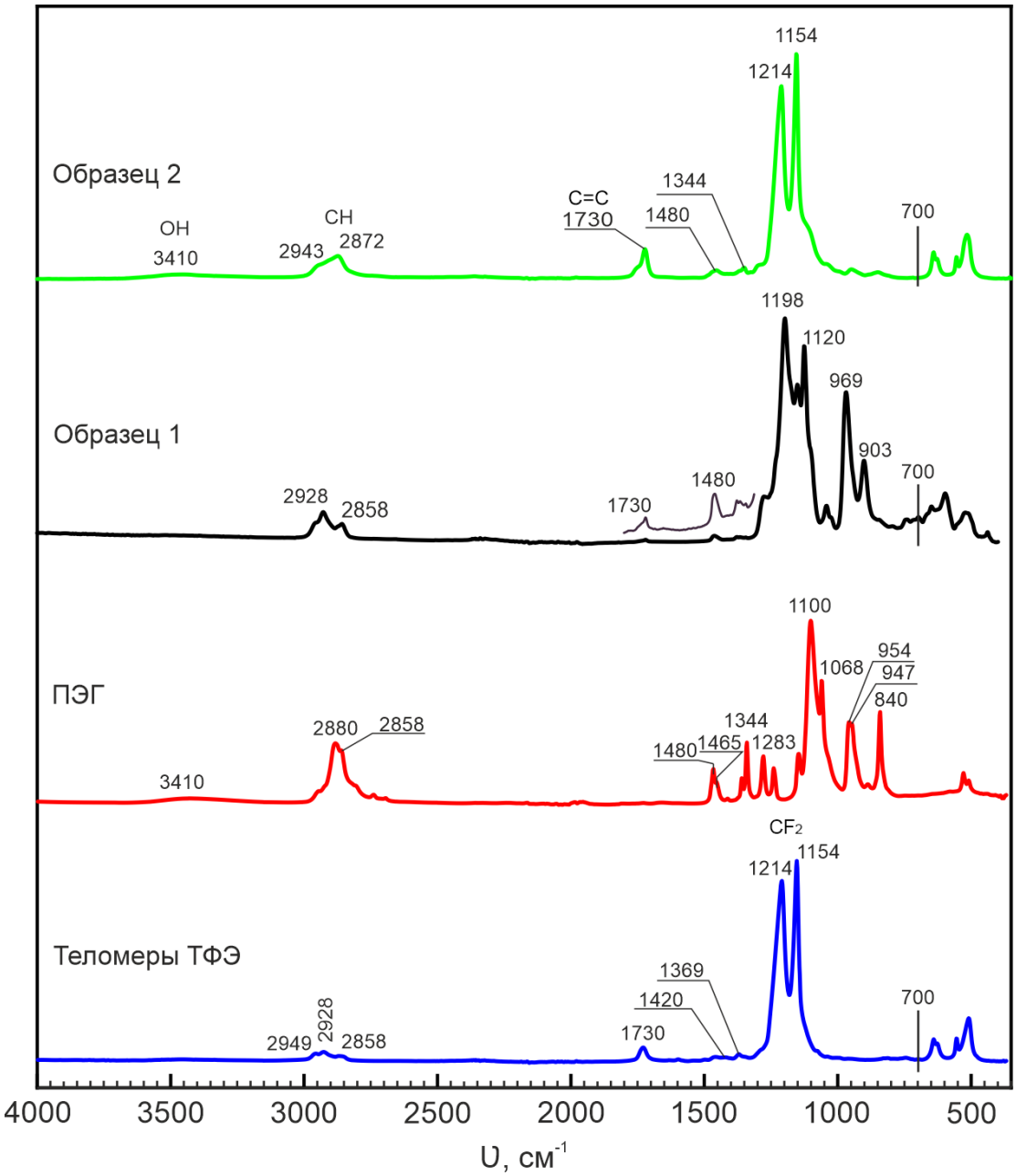


Рисунок 3.4 – ИК-спектры пленок, полученных из растворов теломеров ТФЭ в ацетоне (синий), полиэтиленгликоля (красный), полимерной системы ПЭГ -теломеры ТФЭ: Образец 1 (черный) и Образец 2 (зеленый)

Обычно в ИК-спектре полиэтиленгликоля выделяют несколько характеристических полос, которые используют для идентификации наличия данного полимера [151–156]. 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 трансконфигурации 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 (рисунок 3.4, черный), 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 $–CF_2–CF_2–$, характерного 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, либо (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, полиэтиленгликоля. Характерно, что в ИК-спектре полученного продукта практически не наблюдается полос, наличие которых можно связать с присутствием исходного полиэтиленгликоля. 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 $–CH_2–$ групп 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 так же, как и в исходном ПЭГ, просматривается широкая полоса в области 3410 $см^{-1}$. Это область расположения валентных колебаний OH, 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* (COC) исходного ПЭГ и полученного при смешивании теломеров ТФЭ с ПЭГ композита.

Из всего вышеперечисленного можно предположить, что в первоначально нанесенной системе межмолекулярные связи оказывают большое влияние на колебания связей, за счет чего полосы поглощения в ИК-спектре сильно сместились. После термической активации большая часть межмолекулярных связей разорвалась, а на поверхности оказались цепочки теломеров, которые были закреплены за счет затвердевшего ПЭГ.

3.4.2 Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии полимерной системы

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован состав полимерной системы и химическое состояние элементов. Значения энергии связи и относительные концентрации групп приведены в таблице 3.2. Обзорный спектр (рисунок 3.5) 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} (рисунок 3.5) 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. В данной работе предложено разложение пика фтора на две основные компоненты (688,9 эВ и 687,4 эВ) по двум причинам. Главная из них – это влияние водородной связи на положение остовного уровня электроотрицательного атома. Как было отмечено в работе [157], 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, т.е. атомов фтора, участвующих в водородной связи CF···H между теломерами тетрафторэтилена и полиэтиленгликолем и лежащих более глубоко относительно поверхности. Оба эффекта придают одинаковое 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 фтор-связанных атомов углерода к атомам фтора близко к стехиометрии политетрафторэтилена. Состояние атомов углерода, связанных 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 1*s* 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}.

Отмеченные количественные и структурные особенности материала по данным РФЭС 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.

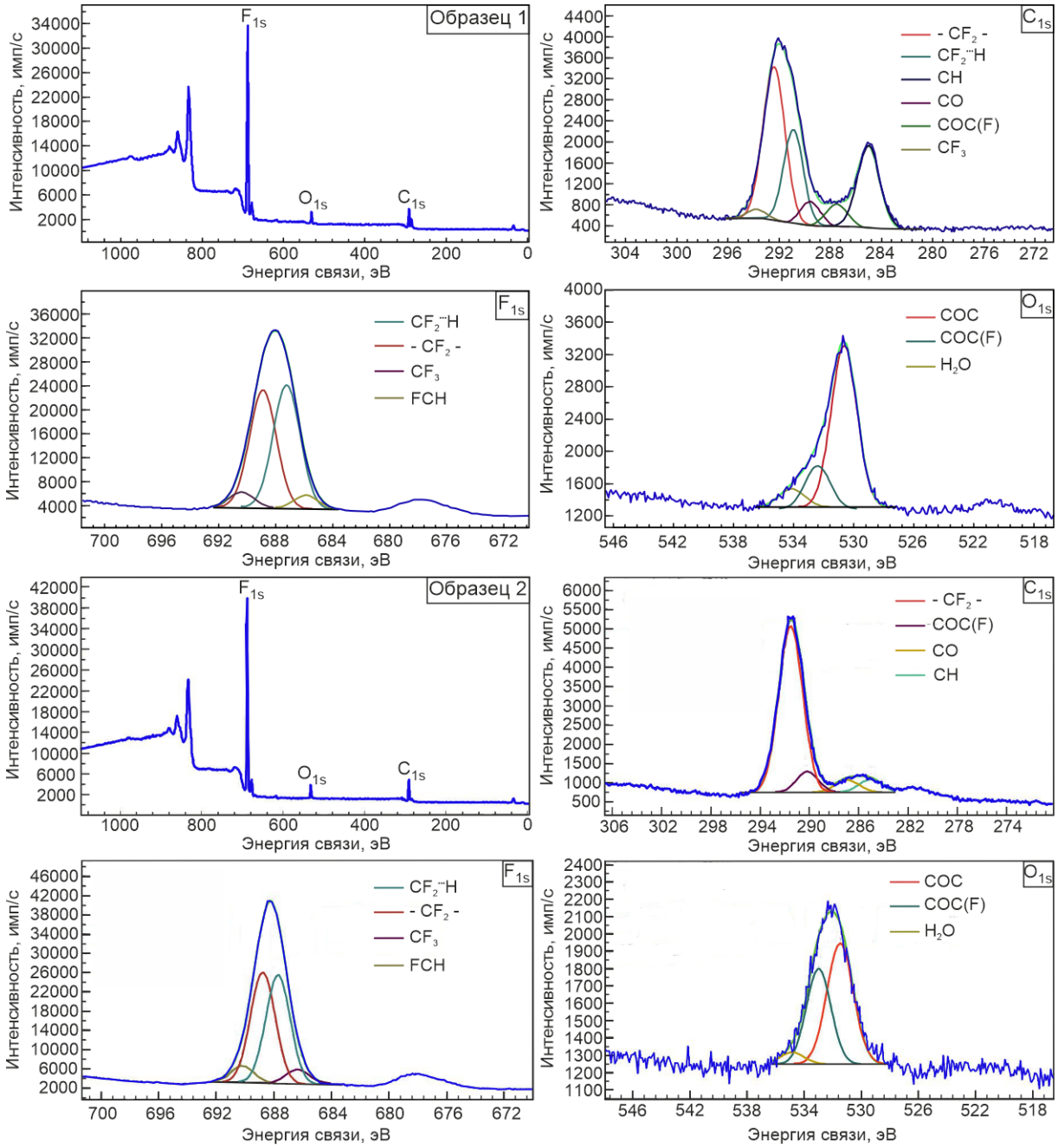


Рисунок 3.5 – Обзорный спектр и спектры высокого разрешения для образцов 1 и 2 с разложением основных пиков элементов полимерной системы.

Анализ РФЭС-спектров высокого разрешения Образца 2, подвергнутого термической обработке (рисунок 3.5), позволяет обнаружить новые особенности полученной полимерной системы. Так, была выявлена более узкая линия энергии связи углерода, отнесенная к фторированному углероду (291,5 эВ). Это говорит об одном или нескольких энергетически близких химических

состояниях атомов углерода. 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 количество атомов фтора и углерода у поверхности становится заметно больше.

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

Таблица 3.2 – Относительное содержание (ат.%) и энергии связи (эВ) элементов в образцах

Образец 1													
	Возможные химические состояния												
	C_{1s}						F_{1s}				O_{1s}		
	CF_2	CF_2···H	CH	CO	COC(F) C=O	CF_3	CF_2···H	CF_2	CF_3	FCH	COC	COC(F)	H_2O
Энергия связи, эВ	292,4	290,9	285,0	287,3	289,6	294,1	689,3	687,8	690,8	686,3	531,1	532,9	534,5
Относительное содержание, ат.%	13,4	7,3	6,8	2,2	2,2	0,8	29,0	27,5	3,2	2,8	3,5	0,9	0,4
Образец 2													
	CF_2	CF_2···H	CH	CO	COC(F) C=O	CF_3	CF_2···H	CF_2	CF_3	FCH	COC	COC(F)	H_2O
Энергия связи, эВ	291,5		285,0	286,9	290,2	---	688,8	687,7	690,2	686,3	531,5	533,0	534,8
Относительное содержание, ат.%	22,6		1,8	1,8	2,6	---	29,8	30,5	4,3	4,0	1,5	1,0	0,1

3.5 Анализ полученных данных и моделирование поведения компонентов полимерной системы при переключении свойств

По данным ИК-спектроскопии можно сделать заключение о взаимодействии теломеров ТФЭ и полиэтиленгликоля в синтезированной полимерной системе. При этом если в структуре теломеров ТФЭ фторуглеродная цепочка $–(CF_2)_n–$ в целом сохраняется, то в структуре полиэтиленгликоля наблюдаются более существенные изменения. Так, полосы в области 3410 $см^{–1}$, характеризующие колебания –ОН групп, в ИК-спектре сформированного композита не просматриваются. Это дает основание предполагать отсутствие в заметном для ИК-спектроскопии количестве групп ОН в структуре сформированного образца. 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. В ИК-спектре композита появляются полосы при 969 и 903 $см^{–1}$. Эти полосы не наблюдаются в ИК-спектре полиэтиленгликоля, но характерны для колебаний $–(CH_2–O)_n–$ в ИК-спектре другого полиэфира – полиоксиметилена.

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

Одним из признаков наличия супрамолекулярного взаимодействия между компонентами системы является приобретение системой свойств, которые не характерны для отдельных компонентов. В случае системы ПЭГ-

теломеры была выявлена способность к переключению смачиваемости поверхности под действием термического нагрева.

Данные РФЭС подтверждают преобразования, происходящие в полимерной системе и обусловленные образованием новых связей и их влиянием на свойства материала. Так, выявлено отмеченное выше увеличение на поверхности доли таких элементов, как фтор и углерод, связанный с фтором, в образце 2 по сравнению с образцом 1. Это обусловлено именно процессом активации, при котором за счет температурного нагрева происходит размягчение полиэтиленгликоля и выход наружу 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 (рисунок 3.6). Сами цепочки полиэфира находятся в сжатом состоянии в виде глобул, что является энергетически более выгодным (рисунок 3.6). За счет такого прилегания теломеров к полиэфиру вода на поверхности полимерной системы контактирует в основном с гидрофильными группами ПЭГ.

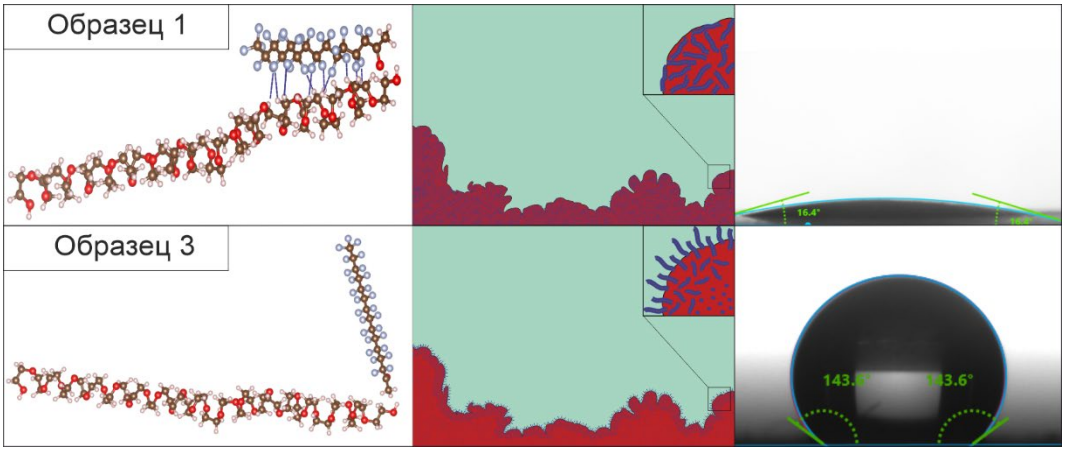


Рисунок 3.6 – Поведение полимерной системы до и после термического воздействия [148]

В активированном состоянии под воздействием температуры полиэтиленгликоль размягчается. Глобулы полиэфира разворачиваются благодаря более активному движению атомов в молекуле (рисунок 3.6), и происходит воздействие на цепочки теломеров, что приводит к вытеснению

молекул теломеров ТФЭ на поверхность. За счет вытеснения цепочек на поверхность образуется структура щетки [158] с гидрофобными группами (–CF_3 и –CF_2–), что придает поверхности новые свойства.

При охлаждении подвижность молекул ПЭГ в полимерной системе снижается. Вместе с этим уменьшается давление цепочек полиэфира на теломеры тетрафторэтилена, благодаря чему последние возвращаются в близкое к исходному положение, а поверхность пленки становится гидрофильной. Согласно данным РФЭС, на поверхности образца 2 меньше связанных атомов фтора CF_2- и CF_3-групп теломеров ТФЭ с водородной связью; это означает, что теломерные цепочки легче переходят из «прилегающего» положения к образованию гидрофобной полимерной щетки.

В последующих экспериментах Образец 2 проявляет свойство переключения смачиваемости под действием температуры. Причем, согласно данным ДТА и смачиваемости полимерной системы, первые признаки кратковременного перехода начинаются около 41 °С. Переход поверхности в гидрофобное состояние происходит после полного размягчения полиэтиленгликоля, выше 55 °С (рисунок 3.3).

Происходящие в полимерной системе изменения могут быть объяснены супрамолекулярным взаимодействием веществ. Это подтверждается как наличием нековалентных связей между атомами фтора теломеров ТФЭ и водорода ПЭГ, так и проявлением свойств, присущих супрамолекулярной системе, которые не были характерны для отдельных веществ ранее, до их взаимодействия. В данном случае это наличие у полимерной системы способности изменять характер смачиваемости водой под воздействием температуры.

На основе этих данных был предложен механизм взаимодействий, протекающих на поверхности полимерной системы и приводящих при нагревании к изменению свойств поверхности. На рисунке 3.6 представлено протекание процесса переключения смачиваемости как результата взаимодействия между молекулами теломеров ТФЭ и полиэтиленгликоля. При

этом образующаяся под воздействием температуры полимерная щетка (схожая структура представлена в работе С. Родченко и др. [158]), состоящая из поднятых над поверхностью цепочек теломеров, и является причиной появления у системы гидрофобных свойств.

С целью подтверждения предложенной модели и на основе уже полученных данных была построена математическая модель взаимодействия молекул теломеров ТФЭ и ПЭГ с использованием веществ, схожих по строению с исходными, а именно октофторбутана и диэтилового эфира этиленгликоля (рисунок 3.7), атомы фтора и водорода которых образуют нековалентные связи. Из справочных данных [158] известно, что длина связи F–H составляет 0,92 Å, а длина нековалентной водородной связи F···H примерно 1,4 Å.

Для расчетов в модельной системе был использован метод теории функциональной плотности с функционалом B3LYP5 и базисом 6-311G. Проводилась оптимизация геометрии отдельно для каждого из элементов. Далее структуры сшивались при разных длинах водородной связи F···H (все атомы углерода находятся в одной плоскости). Расчеты выполнялись для симметричного расположения атомов согласно точечной группе C_s. Длины водородной связи выбирали в диапазоне 1,40–2,20 Å с шагом 0,2 Å, что перекрывает диапазон значений, представленных в исследованиях разных авторов. Значения расщепления энергии уровней F_{1s} представлены в таблице 3.3. Для оценки влияния водородной связи на F_{1s}-уровень использовались центральные звенья CF_2 и CH_2 каждого из используемых в модели соединений. Это необходимо, чтобы смоделировать окружение в лентах полимеров, соответствующее исследуемым в эксперименте образцам.

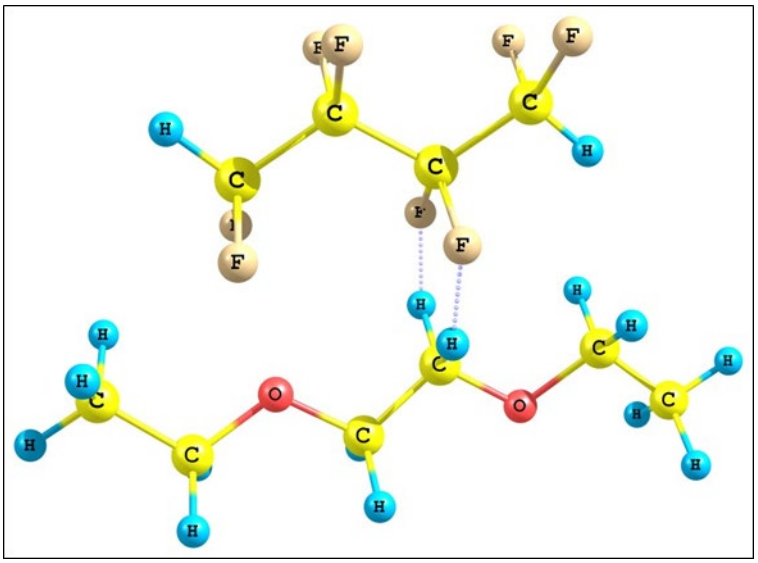


Рисунок 3.7 – Модель октофторбутана и диэтилового эфира этиленгликоля для расчета энергии нековалентных связей фтор–водород

Таблица 3.3 – Расщепление уровней F_{1s} для разных длин водородной связи

F···H, Å	ΔF_{1s}, эВ
2,20	0,13
2,00	0,15
1,80	0,20
1,60	0,28
1,40	0,33

Из полученных данных (таблица 3.3) следует, что даже самая короткая и обладающая наибольшей энергией водородная связь с фтором сильно уступает слабой водородной связи с кислородом [157]. Это приводит к тому, что при контакте воды с поверхностью полученной полимерной системы молекулы воды начинают образовывать водородные связи с молекулами ПЭГ как наиболее энергетически выгодные. Это может являться причиной разрушения полимерной системы в неактивированном состоянии при контакте с водой. В активированном же состоянии цепочки теломеров способны существенно замедлить скорость этого процесса за счет ограничения площади контакта.

Из вышеизложенного можно заключить, что полимерная система, синтезированная на основе полиэфира ПЭГ и теломеров ТФЭ, демонстрирует свойства переключения своей смачиваемости за счет влияния супрамолекулярного взаимодействия. В процессе термической обработки водородные связи ПЭГ–теломер рвутся за счет подводимого тепла, которое приводит к началу теплового движения молекул. При этом, из-за особенностей образования пленки, система формируется с развитой морфологией поверхности, на которой в последующем образуется полимерная щетка из гидрофобных цепочек.

3.6 Формирование композиционных покрытий с использованием полимерной системы

Основываясь на положительных результатах ранее проведенных исследований по формированию композиционных покрытий с использованием фторполимерных материалов [141, 145], были предприняты действия по формированию композиционных покрытий с использованием полимерной системы на основе ПЭО-слоя. Наиболее распространенными методами нанесения материалов, в частности полимеров, на развитую поверхность являются методы погружения и распыления. Помимо перечисленных методов использовался метод нанесения, описанный в п. 2.2 (*Синтез полимерной системы ПЭГ – теломеры ТФЭ и формирование пленки на ее основе*). В качестве основы служило ПЭО-покрытие на сплаве магния МА8, на которое наносилась полимерная система (п. 2.3.2, *Формирование базового ПЭО-слоя на сплаве магния МА8*).

Метод погружения позволяет получить по всей поверхности образца тонкий полимерный слой (таблица 3.4), что позволяет полностью сохранить морфологические особенности формируемого ПЭО-покрытия. Однако в данном случае после активации происходит нарушение сплошности такой тонкой полимерной пленки и раскрытие участков поверхности гетерооксидного

слоя, вследствие чего эффект переключения смачиваемости на поверхности отсутствует.

Таблица 3.4 – Влияние метода нанесения на толщину формируемого полимерного слоя

Метод нанесения	Толщина слоя, мкм
Погружение	0,2 ± 0,03
Распыление	250 ± 10
Намазывание на поверхность	1,4 ± 0,3

При распылении, в процессе которого потоком воздуха полимерная система наносится на поверхность, образуется неравномерный полимерный слой из сферических элементов. Покрытие в таком случае получается исключительно гидрофобным, так как весь объем ПЭГ сосредоточивается внутри сферы с внешней оболочкой из теломеров. При термической обработке не происходит трансформации формы сформированных сфер и, как следствие, свойства поверхности не изменяются.

Третий метод нанесения – намазывание суспензии на поверхность. Благодаря такому способу количество наносимого полимерного материала достаточно для заполнения пор и формирования плотного слоя (таблица 3.4). Процесс активации не влияет на целостность полимерного слоя.

Факт переключения свойств оценивали согласно условиям, описанным в п. 3.1.1 (*Переключение свойств смачиваемости*). Анализ значений контактных углов композиционного покрытия подтверждает факт перехода поверхности из гидрофильного состояния в гидрофобное при нагреве и обратно (таблица 3.5). Капля, нанесенная на ненагретую/охлажденную поверхность, быстро растекалась. После нагрева до 60 °С поверхность становилась гидрофобной (контактный угол около 145° ± 2) и сохраняла свои свойства до тех пор, пока система сохраняла свою температуру. В дальнейшем, после охлаждения композиционного покрытия, поверхность снова становилась гидрофильной, а при повторном нагреве меняла свои свойства на гидрофобные.

Таблица 3.5 – Контактный угол композиционного покрытия, сформированного с использованием полимерной системы

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

Композиционные покрытия такого типа имеют ограничения для применения на практике. Наличие в полимерной системе полиэтиленгликоля, который является водорастворимым полимером, не позволяет использовать покрытия для усиления антикоррозионной защиты базового ПЭО-слоя. Однако полимеры в составе композиционного покрытия могут повышать уровень его защиты от механических повреждений и износа в процессе трибологических испытаний (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Износостойкость покрытия после формирования композиционного слоя

Тип поверхности	Скорость износа, $мм^3/(Н·м)$
Базовый ПЭО-слой	$1{,}7·10^{-3}$
ПЭО + Образец 1	$1{,}3·10^{-5}$
ПЭО + Образец 2	$4{,}2·10^{-6}$

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что сформированное покрытие демонстрирует свойства переключения смачиваемости под действием температуры. При этом покрытие сохраняет морфологические особенности базового гетерооксидного слоя, а не представляет собой сплошную ровную полимерную поверхность (таблица 3.7 и рисунок 3.8). Следовательно, морфология подложки (основы) не влияет на свойства нанесенной полимерной системы, которая продолжает проявлять свою функцию переключения смачиваемости.

Таблица 3.7 – 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

Примечание. R_a – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля; R_q – среднеквадратичная шероховатость; R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам.

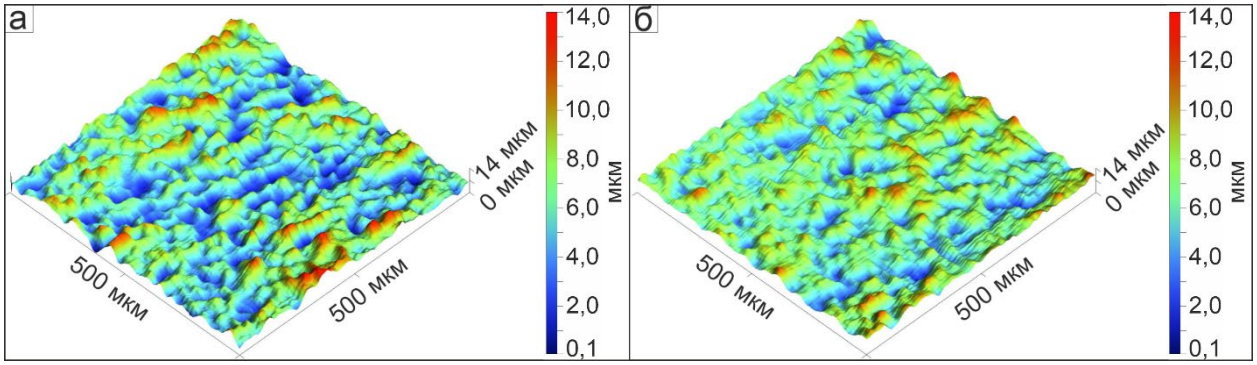


Рисунок 3.8 – 3D-профили поверхности базового ПЭО-слоя (а) и композиционного слоя с нанесением полимерной системы на поверхность базового ПЭО-слоя (б)

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 из одного состояния в другое. Процессу перехода не мешает наличие развитой структуры

поверхности у подложки, на которую было произведено нанесение системы ПЭГ-ТФЭ.

Предложенный научный подход к созданию данной системы открывает перспективы для разработки детекторов, регистрирующих температурные изменения за счёт зависимости молекулярной массы используемого полиэтиленгликоля от внешних условий. Кроме того, эта методика может быть применена для получения лекарственных форм, в которых гидрофобное ядро, содержащее активные фармацевтические компоненты, будет заключено в гидрофильную оболочку из ПЭГ.

Глава 4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ

Формирование защитных покрытий на поверхности является одним из хорошо зарекомендовавших себя методов увеличения времени эксплуатации различных изделий, в особенности металлических. В качестве способа создания защитных покрытий было также проверено сочетание плазменного электролитического оксидирования и внедрения фторорганических материалов распылением. При этом задача регулирования свойства смачиваемости в представленных исследованиях изначально не ставилась и являлась скорее побочным результатом проведенных изысканий. При этом правильная регуляция смачиваемости может иметь огромное значение для получения защитных покрытий с минимальными затратами используемых материалов и времени.

Целью данного раздела является изучение возможностей формирования композиционных покрытий с помощью контролируемого распыления фторорганической дисперсии с дальнейшей термической обработкой и проверка их защитных свойств от коррозии и износа.

4.1 Сформированные композиционные покрытия

4.1.1 Строение композиционных покрытий

На основе уже существующих исследований [12–21] были установлены режимы и электролитические системы для ПЭО на сплаве магния МА8 и технически чистом титане марки ВТ1-0, что позволило разработать способ формирования матрицы, подходящей для создания на ее основе композиционных покрытий путем обработки базового ПЭО-слоя фторорганическими дисперсиями. В качестве способа обработки использовался метод распыления (spray-coating), суть которого заключается в нанесении необходимого вещества на поверхность металлов и сплавов

специализированными устройствами с использованием направленного потока этого вещества (рисунок 2.1).

В ходе данной работы были проведены исследования влияния количества распыляемого вещества на состав, структуру и качество композиционных покрытий, формируемых описанным выше методом. Для этого были получены три вида покрытий с разным количеством внедряемого вещества (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Количественные характеристики суспензии и наносимого полимера для формирования композиционных покрытий

Параметр	Кратность нанесения		
	Х 1	Х 2	Х 3
Масса ПТФЭ на поверхности при погружении, мг/см^2	1,0	2,2	2,8
Масса ПТФЭ при распылении на поверхности, мг/см^2	0,5	1,0	1,4

На рисунке 4.1 представлены оптические изображения магниевого сплава МА8 и титана марки ВТ1-0, а также ПЭО- и композиционных покрытий с однократным (КП 1), двукратным (КП 2) и трехкратным нанесением фторполимера (КП 3) (таблица 4.1). Анализ изображений позволяет сделать вывод, что поверхность сформированных покрытий является однородной и не имеет видимых дефектов, за исключением КП 3 на титане марки ВТ1-0. Это покрытие не является в полной мере композиционным, потому что из-за избытка полимера, после заполнения пор и дефектов, на поверхности образуется толстая пленка, которая полностью перекрывает поверхность и *ее* морфологические особенности, и термическая обработка которой приводит к последующему растрескиванию и отслаиванию полимера от базового покрытия.

Вместе с этим термическая обработка приводит к образованию частиц чистого углерода в массе вещества, что сказывается на внешнем виде композиционного слоя, что отражено на рисунке 4.1.

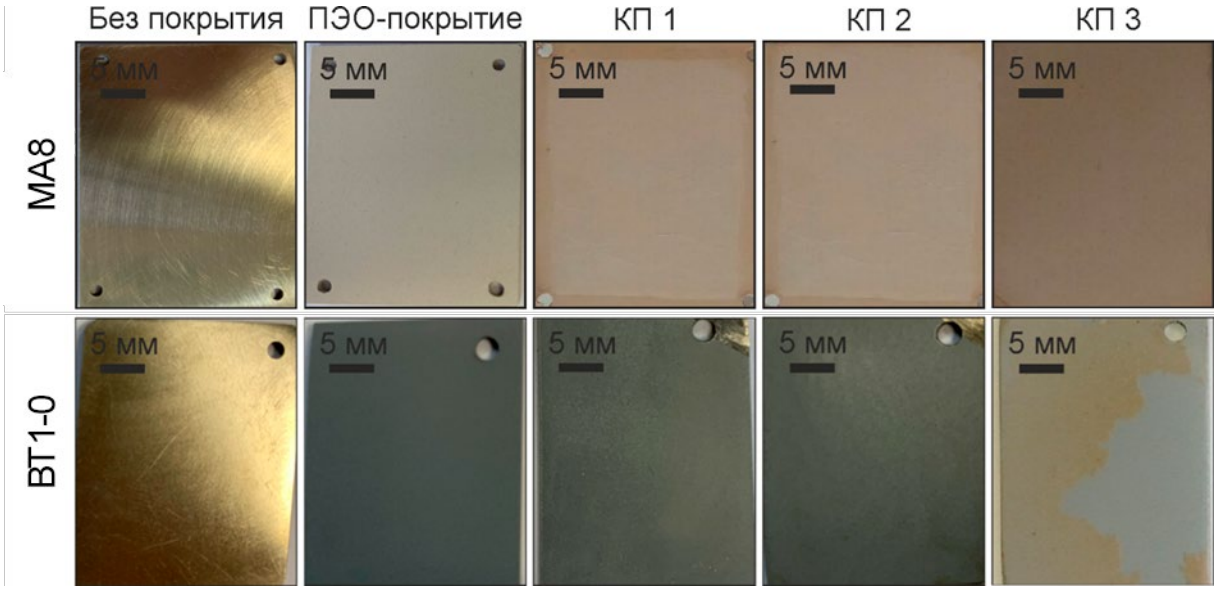


Рисунок 4.1. – Оптические изображения материалов без покрытия, с ПЭО-покрытием и композиционными покрытиями КП 1, КП 2 и КП 3

Таблица 4.2 – Толщина (d) и пористость по поверхности ($P_{пов}$) и поперечному шлифу ($P_{поп}$) ПЭО- и композиционных покрытий, сформированных на сплаве магния и технически чистом титане

Покрытие	МА8			ВТ1-0		
	d, мкм	$P_{пов}$, %	$P_{поп}$, %	d, мкм	$P_{пов}$,%	$P_{поп}$, %
ПЭО	35	6,26	11,17	7	14,45	4,40
КП 1	36	4,07	9,11	7	–	3,81
КП 2	36	3,61	9,45	8	–	3,76
КП 3	37	1,39	8,33	10	–	3,58

Примечание. Прочерк – отсутствие данных.

При оценке поперечных шлифов композиционных покрытий не было выявлено существенной разницы в образовании композиционного слоя, в связи с чем на рисунке 4.2 приведены СЭМ-изображения только КП 2.

Анализ полученных данных свидетельствует о заполнении полимером пор и дефектов базового покрытия, что позволяет снизить доступ окружающей среды к подложке покрытия. СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий демонстрируют уменьшение поперечной пористости $P_{поп}$ покрытий при увеличении объема распыляемого вещества за счет заполнения преимущественно верхнего пористого слоя ПЭО-покрытия. Для КП на магниевом сплаве характерно наибольшее уменьшение поперечной пористости (рисунок 4.2), поскольку ввиду небольшой толщины ПЭО-покрытия и высокой мощности плазменных разрядов в процессе оксидирования образуются глубокие поры большого диаметра, которые во время термической обработки лучше заполняются полимером. Высокий показатель $P_{поп}$ является также следствием большой толщины покрытия (таблица 4.2).

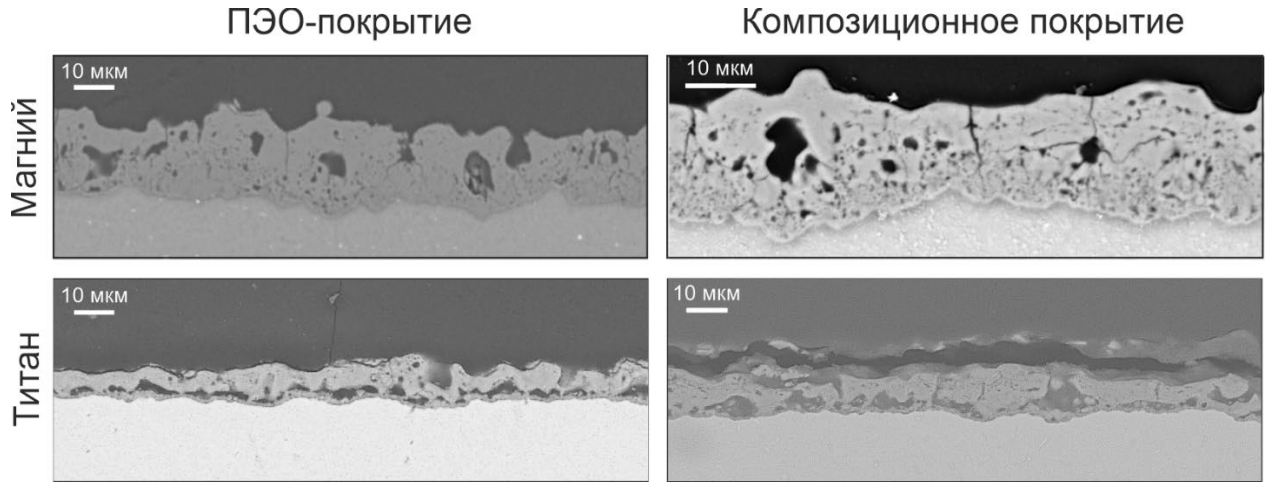


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения поперечного шлифа ПЭО-покрытий и КП 2 на магниевом сплаве и титане ВТ1-0

Анализ СЭМ-изображений поверхности ПЭО- и композиционных покрытий показал полное заполнение пор на ПЭО-покрытии на титане. Однако при объеме 0,95 мл/см² в полимерной пленке начинают формироваться

дефекты. В случае КП 3 (ВТ1-0) наблюдается отслоение полимерного слоя от ПЭО-покрытия. Поверхность ПЭО-покрытия на ВТ1-0 отличается низкой шероховатостью и незначительной пористостью, что связано с малым размером пор. Благодаря этому даже небольшого количества полимера достаточно для образования тонкой пленки. Дальнейшее увеличение количества наносимой суспензии приводит к росту толщины покрытия и, как следствие, к повышению внутренних напряжений в полимере, что вызывает образование трещин в композиционном покрытии при термообработке. Это, в свою очередь, способствует возникновению напряжений в полимерной пленке и ее отслаиванию от основы.

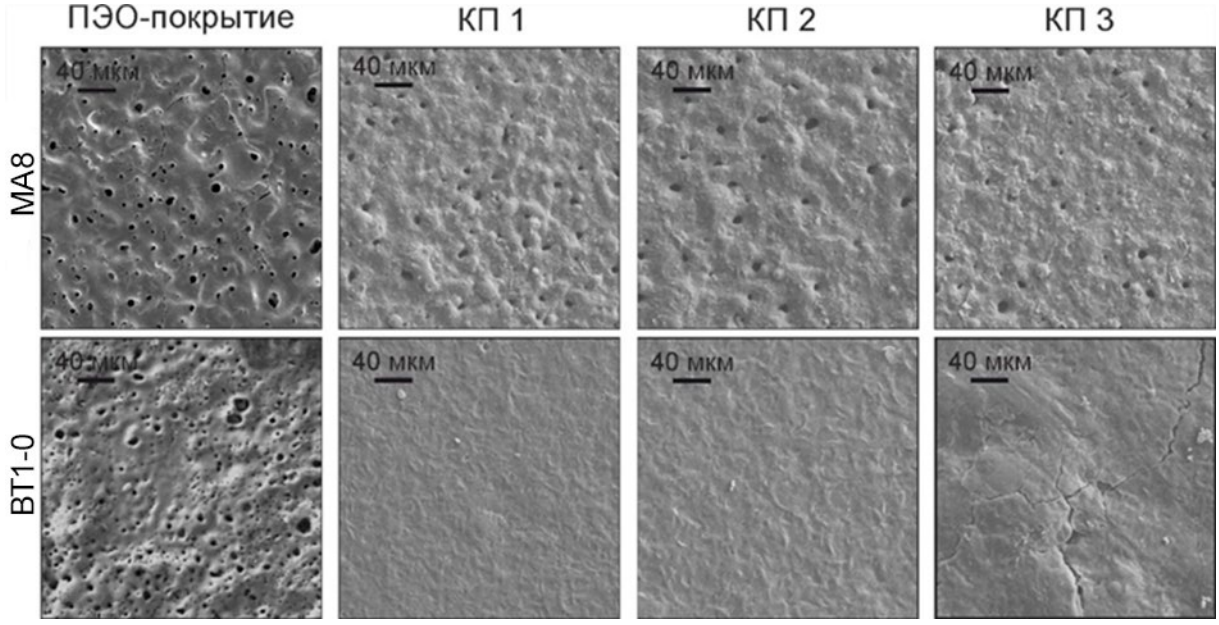


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображения поверхности ПЭО- и композиционных покрытий на магниевом сплаве и титане марки ВТ1-0

В отличие от титана, на магниевом сплаве из-за высокой пористости ПЭО-покрытий разрушения полимерного слоя не происходит. Напротив, увеличение количества наносимого вещества способствует значительному снижению пористости и формированию более развитой поверхности, что не характерно для титановых покрытий (рисунок 4.3).

ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8 характеризуются большим количеством пор со средним диаметром около 0,85 мкм, однако дисперсия

данной величины достаточно велика (рисунок 4.4). После обработки покрытия фторорганическими веществами количество пор сокращается, а кривая распределения становится более симметричной. С увеличением объема наносимого вещества средний диаметр пор возрастает. При этом КП 2 отличается меньшим средним размером пор по сравнению с КП 1 и КП 3, но имеет минимальную дисперсию. Оптимальный объем вещества (примерно 0,65 мл/см²) обеспечивает заполнение практически всех пор размером менее 3 мкм и большей части пор свыше 6 мкм.

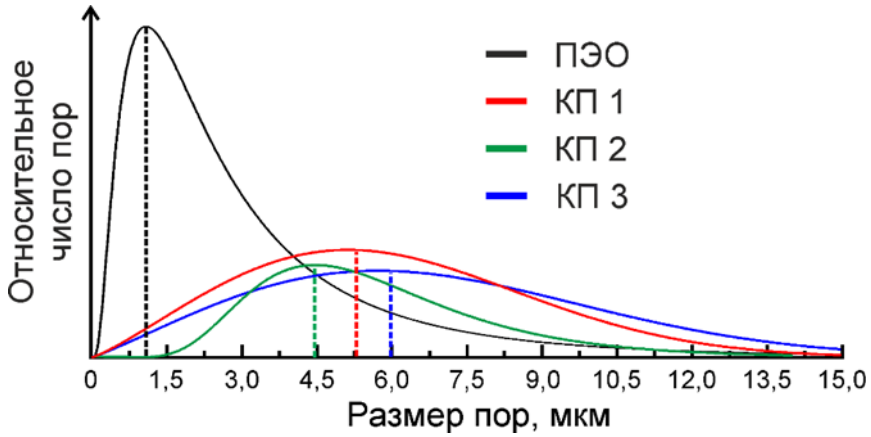


Рисунок 4.4 – Распределение пор по размерам для ПЭО- и композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8

4.1.2 Строение модифицированных композиционных покрытий

Альтернативный метод создания супергидрофобных защитных покрытий заключается в модификации композиционных материалов. Процесс изготовления модифицированных композиционных покрытий (МКП) включает несколько этапов: сначала нанесение на образец с ПЭО-покрытием слоя УПТФЭ из полимерной суспензии методом погружения с последующим термоотжигом. Затем на полученную поверхность распыляются теломеры тетрафторэтилена и проводится дополнительная термическая обработка.

В ходе исследования были проанализированы свойства МКП, включая смачиваемость до нанесения теломеров (КП) и после их нанесения с термической обработкой (МКП).

Согласно данным анализа СЭМ-изображений поперечного шлифа (рисунок 4.5), толщина модифицированного покрытия на магниевой подложке составляет 36–37 мкм, что на 1–2 мкм больше, чем у исходного ПЭО-слоя. МКП имеют развитую поверхность с иерархической структурой (рисунок 4.5), что достигается распылением теломеров ТФЭ на первый слой полимера с микрошероховатостями, полученный методом погружения в суспензию УПТФЭ.

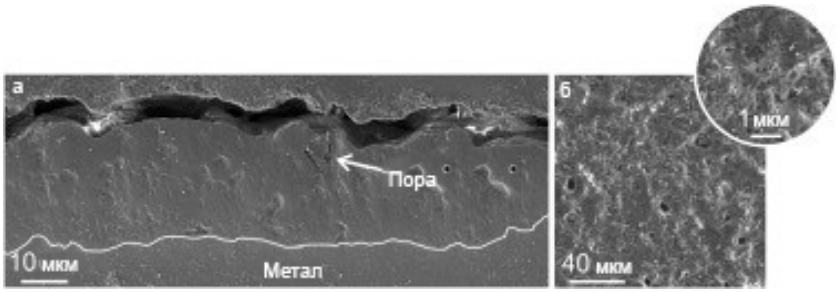


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения поперечного сечения (а) и поверхности (б) модифицированного композиционного покрытия [164]

Более детальный анализ СЭМ-изображений позволяет установить, что пористость $P_{пов}$ МКП составляет 1,4–1,6 %. Такая пористость обусловлена наличием небольшого количества крупных пор (более 6 мкм) и большого количества пор среднего размера (около 1,6 мкм). Из анализа поперечного сечения покрытий хорошо видно, что эти поры не достигают магниевой подложки, поэтому они не оказывают существенного влияния на защитные свойства покрытий.

Таблица 4.3 – Параметры шероховатости образцов с различным типом обработки поверхности, полученные методом оптической профилометрии

Покрытие	R_a, мкм	R_t, мкм	R_z, мкм	R_v, мкм
Базовый ПЭО-слой	2,7 ± 0,5	8,5 ± 1,7	13,4 ± 1,9	10,2 ± 0,4
КП	2,6 ± 0,2	9,9 ± 1,8	11,5 ± 1,2	8,4 ± 2,2

МКП	1,2 ± 0,1	7,3 ± 3,5	7,2 ± 1,3	7,2 ± 2,4

Примечание. R_a – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля; R_t – вертикальное расстояние между наивысшей и низшей точками профиля; R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам; R_v – расстояние между самой глубокой впадиной профиля и срединной линией.

Анализ 3D-профилей (рисунок 4.6) выявил существенные различия в структуре полимерсодержащих покрытий. Покрытие, сформированное методом погружения (КП), сохраняет топографические особенности исходного ПЭО-слоя – тонкий полимерный слой практически не маскирует рельеф основания, что проявляется в наличии выраженных неровностей с высокими пиками и глубокими впадинами (рисунок 4.6). В отличие от этого, нанесение теломеров методом распыления на слой УПТФЭ с последующей термообработкой обеспечило существенное выравнивание поверхности, что подтверждается снижением параметра R_t на 26 % (таблица 4.3). В результате для МКП было достигнуто минимальное значение средней шероховатости R_a = 1,2 ± 0,1 мкм по данным оптической профилометрии.

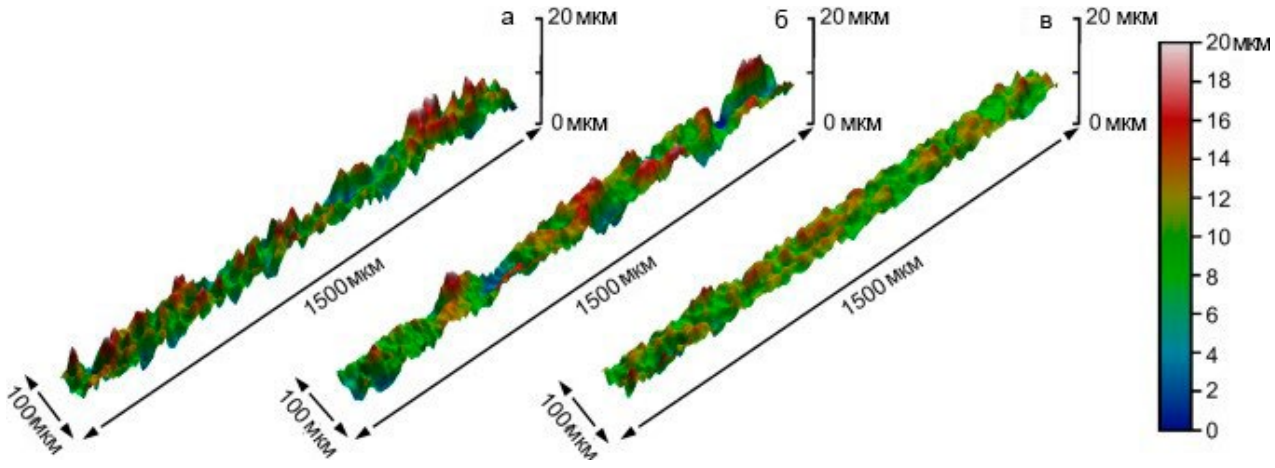


Рисунок 4.6 – 3D-профили поверхности ПЭО-покрытия (а), композиционного покрытия, полученного путем погружения в УПТФЭ (б), и МКП, полученного путем погружения в УПТФЭ с последующим распылением раствора теломеров (в) [164]

Наблюдаемое уменьшение шероховатости и пористости поверхности обусловлено несколькими последовательными этапами процесса термической обработки. В ходе повторяющихся температурных воздействий происходит последовательное размягчение фторполимерного слоя, способствующее его равномерному перераспределению по поверхности. Этот процесс приводит к эффективному заполнению микродефектов и выравниванию рельефа, что в конечном итоге существенно улучшает топографические характеристики обработанной поверхности. Полученные результаты имеют значительный практический потенциал для разработки износостойких и функциональных покрытий в различных отраслях промышленности.

4.2 Свойства смачиваемости композиционных слоев на магнии и титане

Результаты исследования смачиваемости образцов из магниевого сплава МА8 и технически чистого титана ВТ1-0 (без покрытий, с ПЭО-покрытием и композиционными покрытиями КП 1, КП 2, КП 3) представлены в таблице 4.4. Анализ результатов показал, что образование ПЭО-покрытий на магниевом сплаве существенно повышает их смачиваемость. Это связано с двумя основными причинами. С одной стороны, оксидные поверхности адсорбируют воду значительно активнее, чем металлические. С другой стороны, ПЭО-покрытия имеют развитую микроструктуру, что увеличивает площадь контакта жидкости с поверхностью. Кроме того, пористая структура ПЭО-слоя способствует проникновению капли жидкости вглубь покрытия.

ПЭО-покрытия на титане характеризуются меньшим размером пор и их низкой концентрацией по сравнению с таковыми на магниевом сплаве. В результате контактные углы смачивания для титана и его ПЭО-покрытия практически одинаковы. Обработка ПЭО-покрытий фторполимером повышает гидрофобность титановых образцов, что связано с химической модификацией и созданием микро-/наношероховатости поверхности. Анализ смачиваемости композиционных покрытий не выявил значимых различий между титановыми

образцами. Однако среди исследованных вариантов покрытие КП 1 (однократное нанесение УПТФЭ) демонстрирует оптимальные характеристики: минимальный разброс значений контактного угла ($\theta_{КУ}$) и наименьший показатель гистерезиса смачивания ($\theta_{ГКУ}$), что свидетельствует о его большей стабильности и однородности по сравнению с другими поверхностями.

Нанесение фторполимера на ПЭО-покрытия, как на магнии, так и на титане приводит к появлению у поверхности гидрофобных свойств (величина контактного угла с поверхностью композиционных покрытий превышает 90°) Наибольшие значения КУ наблюдаются у композиционных покрытий на образцах из магниевого сплава МА8 (таблица 4.4). Так, для КП 1 контактный угол составляет (147,6 ± 2,7)°, а при двукратном нанесении фторполимера этот показатель возрастает до (152,2 ± 1,3)°. Однако дальнейшее увеличение количества ПТФЭ (трехкратное нанесение) снижает КУ до (139,2 ± 1,3)°. Это снижение связано с изменением морфологии поверхности: избыток фторорганического полимера сглаживает микрорельеф, уменьшая вклад шероховатости в гидрофобные свойства. Данный вывод подтверждается значениями гистерезиса контактного угла – для образца с двукратным нанесением он в два раза ниже, чем для образца с трехкратной обработкой (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Параметры смачиваемости образцов из магниевого сплава МА8 и титана марки 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

Примечание. $\theta_{КУ}$ – значение статического контактного угла лежащей капли на поверхности; $\theta_{Н}$ – значения динамического контактного угла капли, натекающей на поверхность; $\theta_{О}$ – значения динамического контактного угла капли, оттекающей с поверхности; $\theta_{ГКУ}$ – значения гистерезиса контактного угла.

Поверхности с контактным углом более 150° и гистерезисом контактного угла (ГКУ) менее 10° классифицируются как супергидрофобные [159]. Исходя из этих критериев, покрытие КП 2 на магниевом сплаве МА8 можно считать промежуточным между гидрофобными и супергидрофобными.

Однако, как отмечают некоторые авторы [159], данные параметры не всегда отражают реальное физическое взаимодействие поверхности с жидкостью. В качестве альтернативного критерия они предлагают использовать угол натекания, который должен превышать 145° – в этом случае поверхность практически не взаимодействует с водой ни химически, ни за счет адгезионных сил. Применяя этот подход, можно отнести покрытия КП 1 и КП 2 к супергидрофобным, поскольку их углы натекания составляют 156,7° и 167,6° соответственно, тогда как КП 3 находится на границе перехода в супергидрофобное состояние. Дополнительное подтверждение гидрофобности полученных композиционных покрытий следует из работы [156], где указано, что переход от гидрофильных к гидрофобным свойствам происходит при угле оттекания выше 90° (что соответствует свободной энергии гидратации ΔGsl = 113 мДж/м^2). Таким образом, комплексный анализ трех ключевых параметров смачиваемости – гистерезиса контактного угла, угла натекания и угла оттекания [159, 160] – позволяет сделать вывод, что покрытия КП 1 и КП 2 на магниевом сплаве МА8 обладают супергидрофобными свойствами.

Динамика изменения контактного угла для композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8 в процессе измерения угла натекания ($\theta_Н$) и угла оттекания ($\theta_О$) представлена на рисунке 4.7. 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 микрорельефных особенностей ПЭО-слоя, к которым вода проявляет повышенную адгезию по сравнению с фторполимерными участками поверхности.

Тем не менее, покрытия КП 1 и КП 2 обладают ярко выраженными супергидрофобными характеристиками, в то время как КП 3 на сплаве МА8 проявляет стандартные гидрофобные свойства с повышенными значениями контактного угла. Минимальные показатели гистерезиса смачивания в сочетании с высокой подвижностью капли на этих поверхностях указывают на их перспективность для создания самоочищающихся покрытий. Такие свойства позволяют предположить, что данные материалы могут эффективно использоваться в приложениях, где требуется предотвращение загрязнения и легкое удаление частиц с поверхности.

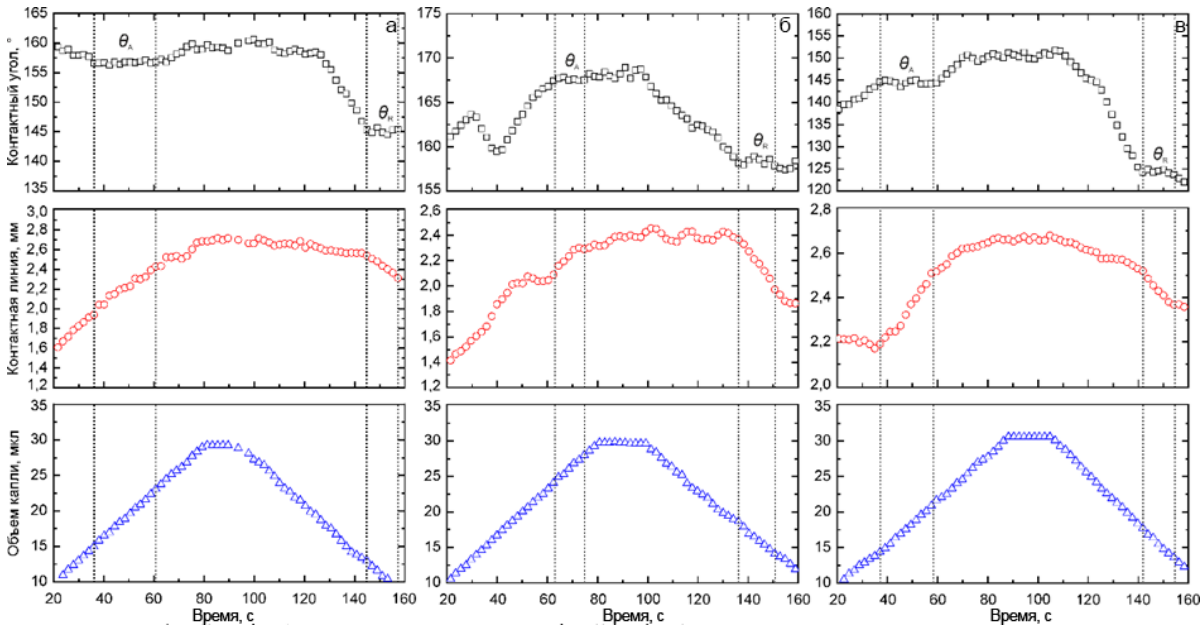


Рисунок 4.7 – Графики изменения контактного угла (верхняя панель), длины контактной линии (средняя панель) и объема капли (нижняя) в процессе измерения углов натекания и оттекания на поверхности КП 1 (а), КП 2 (б) и КП 3 (в), сформированных на магниевом сплаве МА8

Особенности микроструктуры ПЭО-покрытий на титане – незначительная шероховатость и ограниченная пористость с малым количеством мелких пор – приводят к тому, что композиционные покрытия на этом материале демонстрируют менее выраженные гидрофобные свойства по сравнению с магниевым сплавом (рисунок 4.8, таблица 4.4). Однако даже в этих условиях покрытие КП 1 показывает результат с контактным углом свыше 131°, что свидетельствует о его высокой гидрофобности. Интересно отметить, что 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. Такая закономерность может быть связана с изменением характеристик поверхности при многослойном нанесении покрытий.

Динамика изменения величины КУ и длины контактной линии для композиционных покрытий на титане представлена на рисунке 4.8.

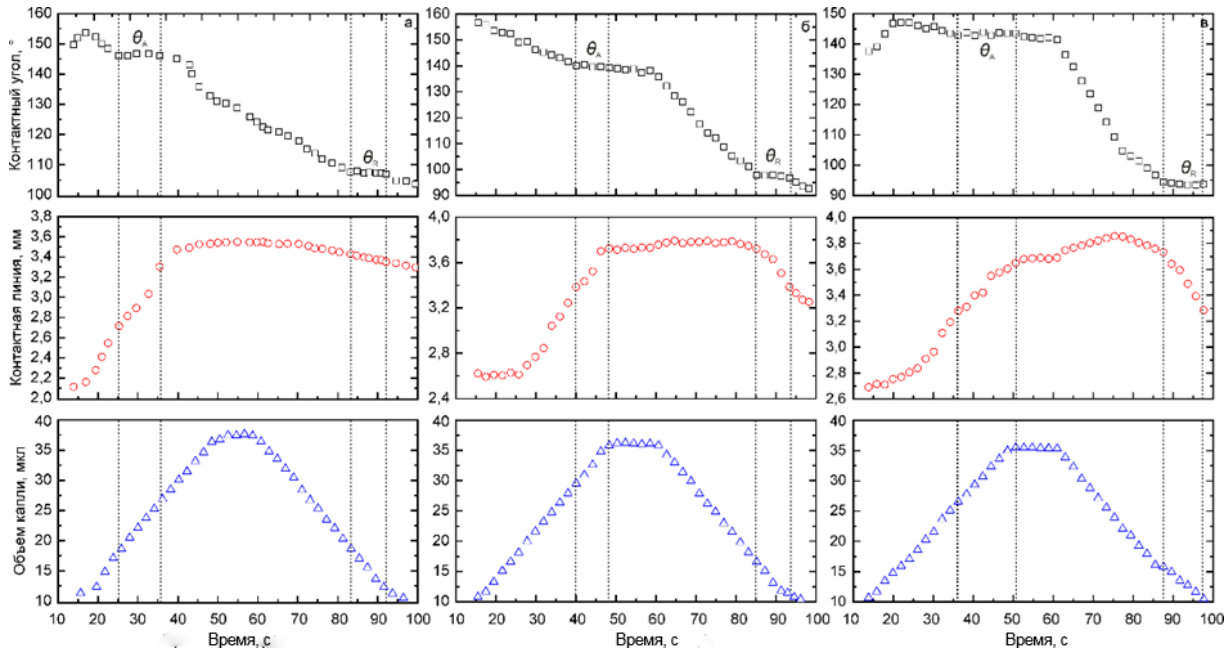


Рисунок 4.8 – Графики изменения контактного угла (верхняя панель), длины контактной линии (средняя) и объема капли (нижняя) в процессе измерения углов натекания и оттекания на поверхности КП 1 (а), КП 2 (б) и КП 3 (в), сформированных на титане марки ВТ1-0 [161]

Экспериментальные данные показывают: фиксированное положение контактной линии при изменении объема капли свидетельствует о низкой подвижности жидкости на композиционных покрытиях. Это подтверждается максимальными значениями угла гистерезиса смачивания у всех исследуемых образцов. Наибольшие значения ГКУ зафиксированы для покрытий КП 3 на титане, что объясняется толстым полимерным слоем, который скрыл морфологические особенности поверхности, в результате чего морфология стала близкой к гладкому слою фторполимера.

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 (таблица 4.4 и рисунок 4.7), КП 2 и КП 3 на сплаве магния демонстрируют супергидрофобные свойства поверхности, несмотря на значения контактного угла выше 130 ° и низком показателе гистерезиса. В то время как для покрытия на титане значения контактного угла изменялись незначительно (находясь около 130°) и обладали значением гистерезиса КУ заметно выше 10° (около 40–50°) [161].

Модифицированные композиционные покрытия, благодаря сложной микроструктуре поверхности, продемонстрировали исключительно высокие значения контактного угла, достигающие 169,9° (таблица 4.5), что, согласно данным [160, 162, 163], соответствует критериям супергидрофобности. Сравнительный анализ показал значительное увеличение контактного угла у МКП по сравнению с исходными композиционными покрытиями (таблица 4.4).

Таблица 4.5 – Параметры смачиваемости композиционных покрытий до и после модификации теломерами ТФЭ

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

4.2.1 Свободная поверхностная энергия композиционных покрытий

4.2.1.1 Свободная поверхностная энергия покрытий, полученных распылением УПТФЭ

Сравнительный анализ компонент поверхностной энергии для политетрафторэтилена, приводимых в литературных источниках [146] и измеренных в данном исследовании, выявил ключевое различие в полярной составляющей (0,8 мДж/м^2), которая определяет интенсивность сильных межмолекулярных взаимодействий. Полученные данные свидетельствуют о повышенной химической неоднородности изучаемого фторполимерного покрытия по сравнению с литературными аналогами. Отметим, что, несмотря

на обнаруженные незначительные расхождения, методика определения поверхностной энергии методом ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) демонстрирует высокую точность измерений. Это подтверждает надежность примененного экспериментального подхода для количественной оценки поверхностных свойств материалов.

Свободная поверхностная энергия количественно характеризует интенсивность химических и межмолекулярных взаимодействий на границе раздела твердого тела и жидкости. Данный параметр напрямую зависит от химического состава поверхности материала. Рассчитанные параметры на основе экспериментальные данные показывают, что для металлических поверхностей (магниевого сплава и титана) значения СПЭ составляют 33–44 мДж/м^2 (таблица 4.6), что соответствует результатам других исследований [159]. Металлические поверхности являются высокоэнергетическими, поскольку атомы в материале связаны преимущественно металлической связью. Нанесение ПЭО-покрытий приводит к росту СПЭ благодаря образованию керамикоподобного слоя, состоящего из оксидов металлов, к которым намного легче взаимодействовать с диполями воды.

Анализ компонентов свободной поверхностной энергии 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 (таблица 4.6). В то же время ПЭО-покрытия на магниевом сплаве демонстрируют доминирование полярной компоненты (75 %), что объясняется их составом и структурой, способствующей проникновению жидкости и формированию сложной границы раздела фаз (жидкость/твердое тело). В случае титана ПЭО-покрытия демонстрируют смачиваемость и СПЭ, близкие к значениям для металлической поверхности. Это объясняется сходством химического состава (оксидная природа как ПЭО-слоя, так и естественной оксидной пленки на титане) и

особенностями структуры (малым уровнем шероховатости относительно металла до формирования ПЭО (таблица 4.2)).

Таблица 4.6 – Значения контактных углов и поверхностной энергии для разных видов поверхности

Вид поверхности	$\theta_{КУ}$, °		γ_s^d, мДж/м^2	γ_s^p, мДж/м^2	γ_s, мДж/м^2
	H_2O	CH_2I_2			
МА8	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
ВТ1-0	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

Примечание. $\theta_{КУ}$ – Значения контактного угла смачивающей жидкости на поверхности образца; γ_s^d – дисперсная составляющая свободной поверхностной энергии; γ_s^p – полярная составляющая свободной поверхностной энергии; γ_s – значения свободной поверхностной энергии

Обработка ПЭО-покрытий фторорганическими веществами приводит к значительному уменьшению величины поверхностной энергии, которая для всех исследуемых композиционных покрытий не превышала 16 мДж/м^2 (рисунок 4.9, таблица 4.6). Уменьшение СПЭ обусловлено образованием плотной полимерной пленки на ПЭО-покрытии, на что в том числе указывают и крайне низкие значения полярной составляющей СПЭ, что характерно для фторполимеров [141].

Композиционные покрытия КП 1 (однократное нанесение УПТФЭ методом распыления) демонстрируют значения поверхностной энергии в диапазоне 12–16 мДж/м^2 для всех исследованных металлических подложек (таблица 4.6). Наименьшие показатели СПЭ зафиксированы для титановых

образцов, что коррелирует с более сглаженной морфологией их поверхности. Из этого можно сделать вывод, что структура и состав поверхности ПЭО-покрытия оказывают значительное влияние на значения свободной поверхностной энергии. Открытые участки ПЭО-слоя и не заполненные полимером поры контактируют с тестовыми жидкостями и увеличивают СПЭ.

Значения СПЭ для КП 2 и КП 3 на всех исследуемых металлах находятся в диапазоне 8–10 мДж/м^2. Эти показатели значительно (в 1,5 раза) ниже, чем у монолитного ПТФЭ (14,7 мДж/м^2), используемого в качестве эталонного материала. Подложка для низкоэнергетического полимерного слоя является высокоэнергетической, следовательно, в этом случае синергия исключена. Это согласуется с предположением о наличии иерархической структуры поверхности композиционных покрытий, смачиваемость которой соответствует состоянию Касси–Бакстера.

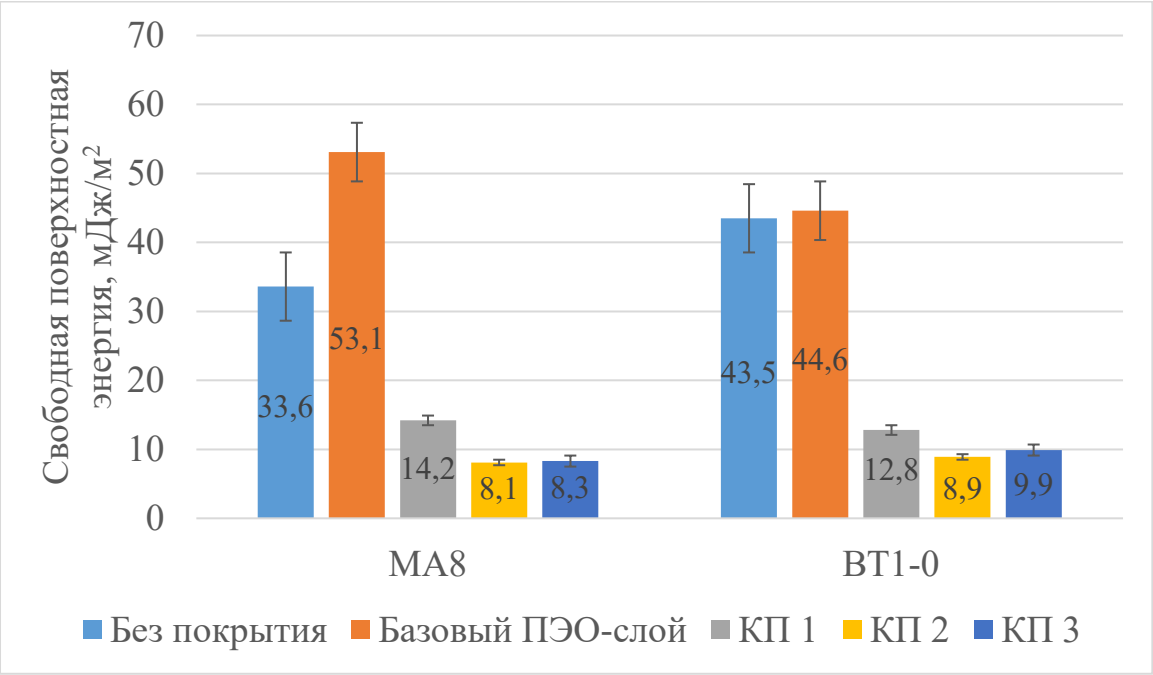


Рисунок 4.9 – Расчетные значения свободной поверхностной энергии исследуемых образцов

Таким образом, определенные в работе контактные углы для композиционных покрытий свидетельствуют о состоянии Касси, соответственно, отражают не только взаимодействие жидкости с материалом поверхности покрытий, но и морфологические особенности изучаемых структур, вследствие чего использование этих значений КУ не совсем корректно для расчета СПЭ по выражению (2.4), поскольку они были подготовлены для отполированных гладких поверхностей. Измерить контактный угол по Юнгу для композиционных покрытий невозможно, поскольку это нарушит их уникальную структуру. Однако, учитывая, что поверхность композиционных покрытий почти полностью состоит из ПТФЭ, можно приближенно считать, что поверхностная энергия таких покрытий сопоставима по величине с поверхностной энергией гладкого фторполимера.

4.2.1.2 Свободная поверхностная энергия модифицированного композиционного покрытия

Нанесение полимерного материала на поверхность базового ПЭО-слоя привело к заметному снижению значений СПЭ (таблицы 4.6 и 4.7). Из полученных данных видно, что в сравнении с базовым ПЭО-слоем композиционное покрытие, сформированное при погружении в суспензию, обладает намного меньшим (в 6-7 раз) значением свободной поверхностной энергии (таблицы 4.6 и 4.7). Оно ниже значений поверхностной энергии гладкого ПТФЭ в 1,5 раза (таблица 2.2).

Таблица 4.7 – Значения контактных углов и свободной поверхностной энергии для композиционного покрытия на магниевом сплаве МА8 и модифицированного композиционного покрытия

Тип поверхности	$\theta_{КУ}$, °		γ_s^d, мДж/м^2	γ_s^p, мДж/м^2	γ_s, мДж/м^2
	H_2O	CH_2I_2			
КП 3	139,2 ± 1,3	102,2 ± 1,4	7,9 ± 0,2	0,4 ± 0,1	8,3 ± 0,3
МКП [142]	169,9 ± 0,8	135 ± 1,1	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,8 ±0,1

При этом, в сравнении с показателями КП 3, на основе которого было сформировано МКП, значения свободной поверхностной энергии снизились в 4 раза – с 8,3 до 1,8 мДж/мм^2, что заметно ниже, чем для даже самых инертных гладких поверхностей из н-перфторэйкозана, показатели СПЭ которого не были ниже 6,7 мДж/м^2 [148].

Такие низкие значения свободной поверхностной энергии полученных покрытий по сравнению с данными работы [147] обусловлены особенностями рельефа поверхности. Из-за влияния морфологии контактные углы оказываются значительно выше, чем у гладких поверхностей из того же материала. Шероховатость уменьшает площадь контакта воды с поверхностью, поэтому реальная площадь взаимодействия отличается от видимой. Это соответствует модели Касси–Бакстера, согласно которой контакт с поверхностью с иерархической структурой, и воды происходит преимущественно через воздушные карманы, находящиеся в неровностях поверхности. Таким образом, низкая поверхностная энергия МКП объясняется тем, что вода взаимодействует лишь с небольшими участками материала.

Таким образом, снижение значения поверхностной энергии покрытия после нанесения теломеров ТФЭ на поверхность первоначального композиционного покрытия, объясняется увеличением ее шероховатости. За счет этого площадь реальной поверхности контакта жидкости с покрытием заметно выше, чем наблюдаемая, при этом сам контакт происходит через множество микро- и нанонеровностей покрытия.

4.3 Защитные свойства покрытий с регулируемой смачиваемостью

4.3.1 Коррозионные свойства сплава магния с нанесенным защитным покрытием

Формирование на поверхности металлов ПЭО-покрытия, а затем композиционного слоя положительно сказывается на его способности

противостоять коррозии. На это влияют как особенности структуры, так и изменения состава поверхности.

На рисунке 4.10 представлено изменение электродного потенциала исследуемых образцов в 3,5%-ном растворе NaCl в течение 900 с. Значения потенциала для магниевого сплава МА8 без покрытия мало изменяются во времени и остаются в пределах от –1,60 до –1,70 В. Электродный потенциал образца после плазменного электролитического оксидирования становится более положительным вследствие формирования на поверхности магниевого сплава слоя, обладающего защитными свойствами.

Обработка ПЭО-покрытий фторорганическими веществами приводит к смещению электродного потенциала в положительную область. Начальные значения потенциала варьируют от –0,95 до –0,65 В в зависимости от количества нанесенных слоев (рисунок 4.10). Для образца КП 1 (однократное нанесение 0,35 мл/см^2 фторорганической дисперсии с термообработкой) после 300 с экспозиции в электролите наблюдается резкое падение потенциала с –0,7 до –1,42 В с последующими колебаниями в диапазоне от –1,53 до –0,89 В (рисунок 4.10). Столь значительные колебания потенциала, видимо, являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя. В случае КП 2 (двукратное нанесение, 0,65 мл/см^2) потенциал плавно достигает стационарного значения в интервале от –0,95 до –0,62 В в течение 900 с. Наибольший потенциал (–0,25 В) и наилучшая стабильность зафиксированы для КП 3 (трехкратное нанесение, 0,95 мл/см^2), что объясняется формированием более плотного и однородного полимерного слоя с минимальными дефектами. Рост значений потенциала относительно показателей базового ПЭО-слоя и металла без покрытия свидетельствует об изменениях электрохимических процессов на поверхности. Значительно более высокую стабильность показатели КП 2 и КП 3 приобрели из-за заполнения пор и дефектов базового ПЭО-слоя фторполимером и образования сплошного изолирующего слоя.

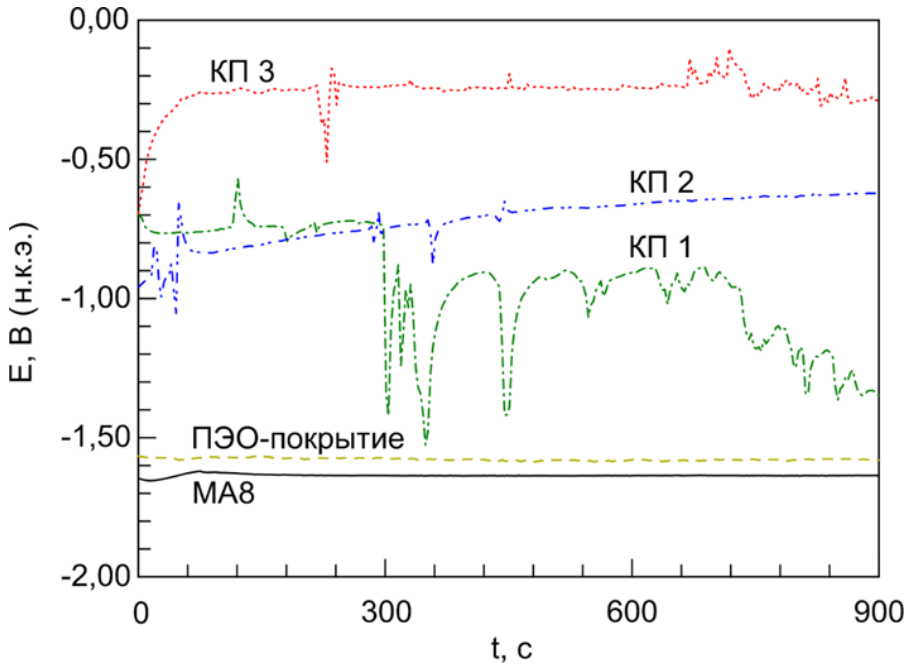


Рисунок 4.10 – Динамика изменения электродного потенциала в течение 15 мин выдержки в 3,5 масс.% растворе NaCl для образцов с разными видами поверхностной обработки

Для более глубокого понимания защитного механизма композитных покрытий требуется расчет и подбор оптимальных эквивалентных электрических схем. Для описания процессов переноса заряда на границе раздела электрод/электролит соответствующими ЭЭС использован элемент постоянной фазы *CPE* вместо идеального конденсатора, что обусловлено гетерогенностью исследуемых систем (рисунок 4.11).

Данные электрохимической импедансной спектроскопии представлены в виде диаграмм Боде (зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f) и Найквиста (зависимость мнимой части импеданса Z'' от действительной Z'). Исходя из анализа результатов ЭИС (рисунок 4.12), формирование на поверхности магниевого сплава МА8 ПЭО-покрытия приводит к увеличению значений модуля импеданса на низких частотах $|Z|_{f\to 0\ \text{Гц}}$ почти на 2 порядка, а наличие в составе композиционного покрытия фторполимера – к увеличению $|Z|_{f\to 0\ \text{Гц}}$ более чем на 2 порядка по сравнению с ПЭО-покрытием. Повышение кратности обработки композиционного слоя

фторполимерным материалом увеличивает значения $|Z|_{f\to 0\ \text{Гц}}$ до 28 раз по сравнению с КП 1 (рисунок 4.12). Наиболее высокие значения модуля импеданса получены для КП 3. Для этого типа покрытий $|Z|_{f\to 0\ \text{Гц}} = 7{,}6\cdot 10^8$ Ом·см^2, что более чем на 6 порядков превышает данную величину для магниевого сплава без покрытия.

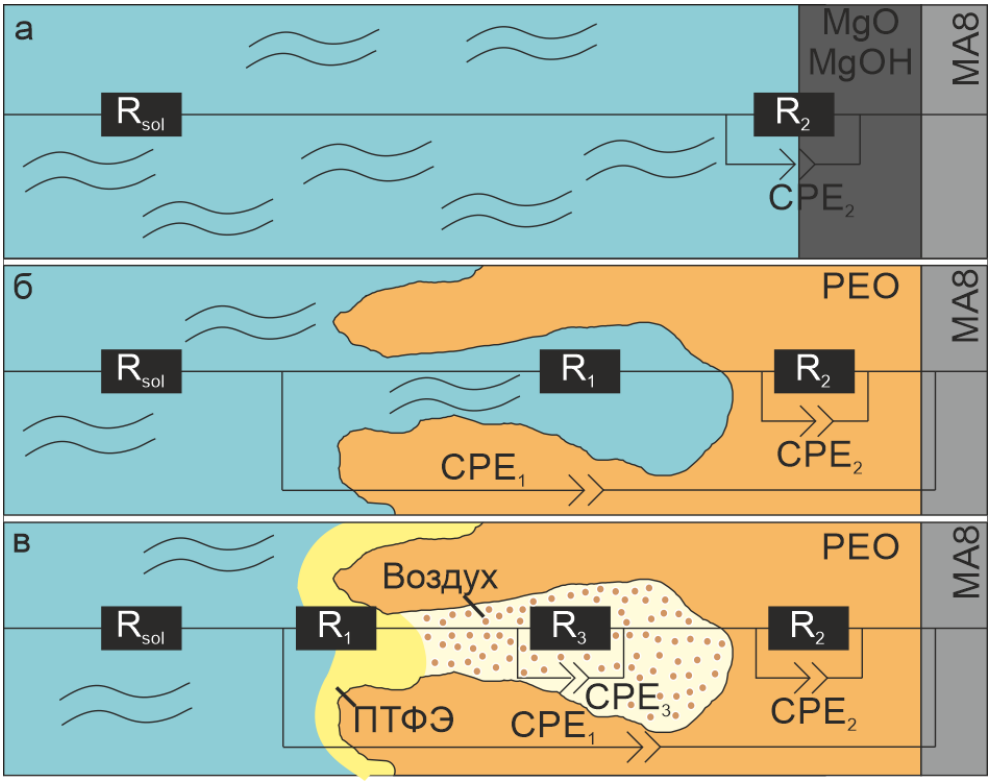


Рисунок 4.11 – Модели структуры покрытий и соответствующие эквивалентные электрические схемы, применяемые для моделирования экспериментальных импедансных данных: для магниевого сплава без покрытия (а), для ПЭО-покрытия (б) и композиционных покрытий (в) [134]

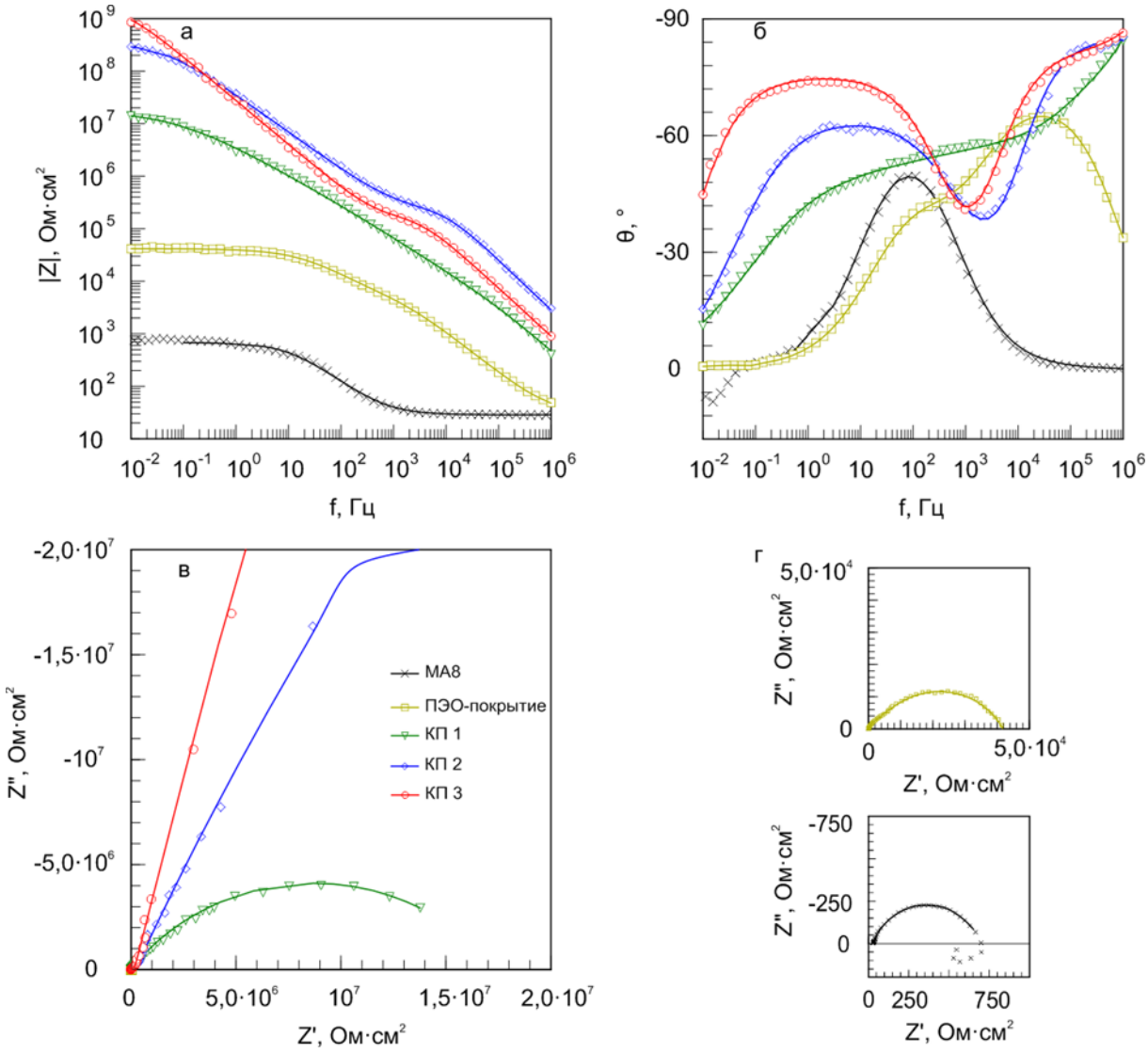


Рисунок 4.12 – Диаграммы Боде (а, б) и Найквиста (в, г) для образцов из магниевого сплава МА8 после разной поверхностной обработки. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными ЭЭС

Существенное повышение значений $|Z|_{f\to 0\ \text{Гц}}$ для образцов с композиционным покрытием по сравнению с образцами с ПЭО-слоем является следствием запечатывания фторорганическим материалом пор и дефектов базового ПЭО-покрытия.

На графике зависимости фазового угла от частоты у образца без покрытия присутствует перегиб в области средних частот с минимумом около –50° (рисунок 4.12*б*). На низких частотах данный график уходит в область

положительных значений (рисунок 4.12*б*). Диаграмма Найквиста образца магниевого сплава без покрытия характеризуется емкостной полуокружностью в области средних и высоких частот и индуктивной полуокружностью на низких частотах (рисунок 4.12*г*). Присутствие емкостной составляющей является следствием сопротивления переносу заряда на границе металл/электролит, а также емкости двойного электрического слоя. Присутствие индуктивной части объясняется адсорбцией промежуточных продуктов в ходе протекания питтинговой коррозии.

В связи с этим область частот, используемая для анализа и моделирования экспериментальных данных, была намеренно ограничена, что является распространенной практикой при проведении импедансных исследований. Таким образом, зависимость, полученная для магниевого сплава без покрытия, была смоделирован с применением простой ЭЭС с одной R_2–CPE_2-цепочкой, где R_2 – сопротивление переносу заряда, а CPE_2 – емкость двойного электрического слоя (рисунок 4.11*а*).

График зависимости фазового угла от частоты образца с ПЭО-покрытием имеет два перегиба, один из которых расположен в высокочастотной области с минимумом около –60°, а второй – в области средних частот с минимумом около –40° (рисунок 4.12*б*). На диаграмме Найквиста для образца с ПЭО-слоем также имеются две полуокружности емкостного характера – в области средних и высоких частот (рисунок 4.12*г*). Наличие двух временных констант на этих диаграммах объясняется структурой ПЭО-покрытия. Как известно, ПЭО-покрытие состоит из двух слоев – внешнего пористого слоя (временная константа в высокочастотной области) и тонкого внутреннего почти беспористого подслоя (временная константа в среднечастотной области). Для описания приведенной зависимости была использована эквивалентная электрическая схема с двумя *R*–*CPE*-цепочками (рисунок 4.11*б*). Здесь R_1–CPE_1 описывает внешнюю пористую часть ПЭО-покрытия, а R_2–CPE_2-элемент – внутреннюю беспористую часть.

Импедансный спектр композиционных покрытий также содержит две временные константы (рисунок 4.12*б*). Отметим, что перегибы на графиках полимерсодержащих слоев расположены выше, чем у базового ПЭО-слоя. На диаграмме Найквиста для разных видов покрытий значения Z' и Z'' возрастают в ряду: ПЭО-покрытие → КП 1 → КП 2 → КП 3 (рисунок 4.12*в*). В целом данные, приведенные на рисунке 4.12, свидетельствуют об улучшении коррозионной стойкости композиционных покрытий по сравнению с ПЭО-слоем. Для описания переноса заряда на границе раздела электролит / композиционное покрытие была использована двух-*R*–*CPE*-цепочечная ЭЭС, как и в случае ПЭО-покрытия. При этом R_1–CPE_1 описывает внешнюю пористую часть композиционного покрытия, заполненную фторполимером, а R_2–CPE_2 – внутреннюю беспористую часть (рисунок 4.11*в*).

Анализ изменений расчетных параметров ЭЭС свидетельствует о существенном влиянии способа формирования покрытий на перенос заряда на границе раздела электролит/покрытие. После обработки фторполимерным материалом базового ПЭО-слоя наблюдается существенное возрастание сопротивления внешнего пористого слоя R_1, при этом значения Q_1 уменьшаются (таблица 4.8). Значения же n_1 увеличиваются, что говорит о повышении гомогенности покрытия. Отметим, что для КП 2 были зафиксированы более высокие значения R_1 и n_1 и меньшие значения Q_1, чем для КП 3 (таблица 4.8). Вероятно, это объясняется уменьшением глубины пор у КП 3 по сравнению с КП 2 в результате их заполнения фторполимером при трехкратной обработке фторорганическими веществами. Сопротивление R_2 беспористого подслоя возрастает при увеличении кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером (таблица 4.8). При этом наблюдается также постепенное снижение значений Q_2 в процессе проникновения фторполимера в поры ПЭО-слоя и увеличения его толщины. Возрастание параметра n_2 в ряду КП 1 → КП 2 → КП 3 подтверждает предположение об увеличении толщины беспористого подслоя вследствие проникновения

фторполимерного материала ко дну пор в ходе термической обработки (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов из магниевого сплава МА8 с разными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$\lvert Z\rvert_{f\to 0\ \text{Гц}}$, Ом·см^2	R_1, Ом·см^2	CPE_1		R_2, Ом·см^2	CPE_2		R_3, Ом·см^2	CPE_3	
			Q_1, (Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n)	n_1		Q_2, (Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n)	n_2		Q_3, (Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n)	n_3
Без покрытия	$0{,}7\cdot10^3$	–	–	–	656,0	$5{,}8\cdot10^{-5}$	0,77	–	–	–
ПЭО–покрытие	$5{,}1\cdot10^4$	$6{,}0\cdot10^3$	$1{,}1\cdot10^{-7}$	0,82	$3{,}7\cdot10^4$	$1{,}1\cdot10^{-6}$	0,64	–	–	–
КП 1	$1{,}2\cdot10^7$	$8{,}5\cdot10^3$	$2{,}8\cdot10^{-9}$	0,86	$1{,}8\cdot10^7$	$8{,}8\cdot10^{-8}$	0,55	–	–	–
КП 2	$3{,}4\cdot10^8$	$2{,}6\cdot10^5$	$1{,}2\cdot10^{-10}$	0,95	$3{,}5\cdot10^8$	$7{,}3\cdot10^{-9}$	0,71	–	–	–
КП 3	$7{,}6\cdot10^8$	$2{,}0\cdot10^5$	$6{,}9\cdot10^{-10}$	0,91	$1{,}8\cdot10^9$	$7{,}1\cdot10^{-9}$	0,83	–	–	–
МПК	$2{,}3\cdot10^8$	$2{,}1\cdot10^5$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	0,97	$4{,}3\cdot10^6$	$2{,}7\cdot10^{-9}$	0,86	$1{,}9\cdot10^8$	$3{,}0\cdot10^{-8}$	0,62

Коррозионные свойства образцов из магниевого сплава МА8 были исследованы также методом потенциодинамической поляризации (таблица 4.9; рисунок 4.13). Отметим, что формирование на поверхности магниевого сплава ПЭО-покрытия существенно (более чем на 2 порядка) снижает плотность тока коррозии I_C и повышает поляризационное сопротивление R_P (рисунок 4.13), что позволяет говорить о значительном снижении скорости коррозии обрабатываемого сплава. 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 по сравнению с ПЭО-покрытием, двукратное – приводит к повышению поляризационного сопротивления более чем в 3 раза по сравнению 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 по сравнению с магниевым сплавом без покрытия и более чем на 3 порядка по сравнению с ПЭО-покрытием (рисунок 4.13; таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Коррозионные характеристики образцов из 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
Без покрытия	–1,61	$5{,}3\cdot10^{-5}$	$0{,}7\cdot10^{3}$
ПЭО-покрытие	–1,51	$2{,}5\cdot10^{-7}$	$1{,}1\cdot10^{5}$
КП 1	–0,74	$2{,}5\cdot10^{-9}$	$3{,}0\cdot10^{7}$
КП 2	–0,53	$7{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}0\cdot10^{8}$
КП 3	–0,48	$3{,}4\cdot10^{-11}$	$8{,}2\cdot10^{8}$
МКП	–1,28	$2{,}44\cdot10^{-9}$	$3{,}69\cdot10^{7}$

Примечание. E_C – потенциал коррозии; I_C – плотность токов коррозии; R_P – поляризационное сопротивление.

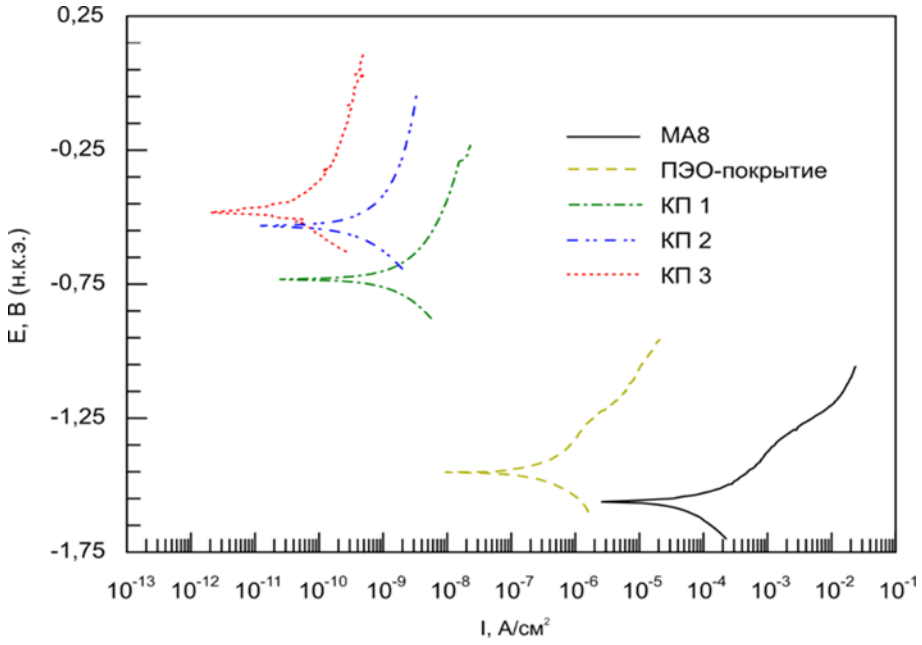


Рисунок 4.13 – Потенциодинамические поляризационные кривые образцов из магниевого сплава МА8 с разными видами поверхностной обработки

4.3.2 Противокоррозионные свойства покрытий на титане

Анализ данных электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 4.14) исследуемых композиционных покрытий на титане подтверждает результаты потенциодинамической поляризации, свидетельствующие о существенном влиянии кратности обработки фторорганической дисперсией базового ПЭО-слоя на характер переноса заряда на границе раздела фаз поверхность/электролит. Спектр для образца без покрытия может быть описан с применением электрической эквивалентной схемы с одной *R*–*CPE*-цепочкой (рисунок 4.15*б*), где R_2 – сопротивление переносу заряда, а CPE_2 – емкость слоя естественного оксида.

На диаграмме Боде (зависимость фазового угла от частоты) у образца без покрытия наблюдается перегиб в области средних частот. Спектр для ПЭО-покрытий описывается двух-*R*–*CPE*-цепочечной ЭЭС (рисунок 4.15*б*), где элемент R_2–CPE_2 моделирует внутренний беспористый подслой ПЭО-покрытия, а R_1–CPE_1 – внешний пористый слой. Такая же ЭЭС применялась для

описания КП 2 и КП 3, только R_1–CPE_1 моделирует пористый слой, заполненный полимером, а R_2–CPE_2 – внутренний слой, толщина которого увеличилась за счет полимера, находящегося на дне пор. Нестандартную форму имел спектр для КП 1, моделирование которого проводилось с применением ЭЭС с тремя *R*–*CPE*-цепочками (рисунок 4.11*в*), что обусловлено наличием трех выраженных временных констант на диаграмме Боде (рисунок 4.14*г*).

Изменение вида спектра в зависимости от кратности нанесения композиционного полимерсодержащего слоя позволяет сделать вывод о более сложной структуре таких покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Для образца КП 1 отмечается третья временная константа, обусловленная запечатыванием полимером пор с воздухом: в таком случае R_1–CPE_1 моделирует границу раздела электролит / полимерная пленка / воздушное пространство, имеющую высокое сопротивление R_1 переносу заряда (таблица 4.10). В свою очередь R_3–CPE_3 моделирует наличие полимера внутри пористой части покрытия. Ту же часть полимерного материала, которая заполнила поры и дефекты без образования воздушных карманов, позволил смоделировать элемент R_2–CPE_2.

Для образцов КП 2 и КП 3 третьей временной константы не наблюдается, что может быть обусловлено заполнением пористой части ПЭО-слоя полимером и, соответственно, отсутствием воздуха в запечатанных порах. На это косвенно указывает увеличение значений R_1 и уменьшение Q_1, что возможно при росте толщины полимерного слоя (таблица 4.10). Динамика изменения значений параметров R_2 и Q_2 указывает на увеличение толщины беспористого подслоя композиционных покрытий, что обусловлено проникновением полимера ко дну пор. Уменьшение значений n_2 (таблица 4.10) для КП 2 и КП 3 является следствием увеличения гетерогенности пористого ПЭО-слоя, обусловленного разной проводимостью полимера и соединений ПЭО-покрытия, что также свидетельствует о частичном и/или полном заполнении пор УПТФЭ.

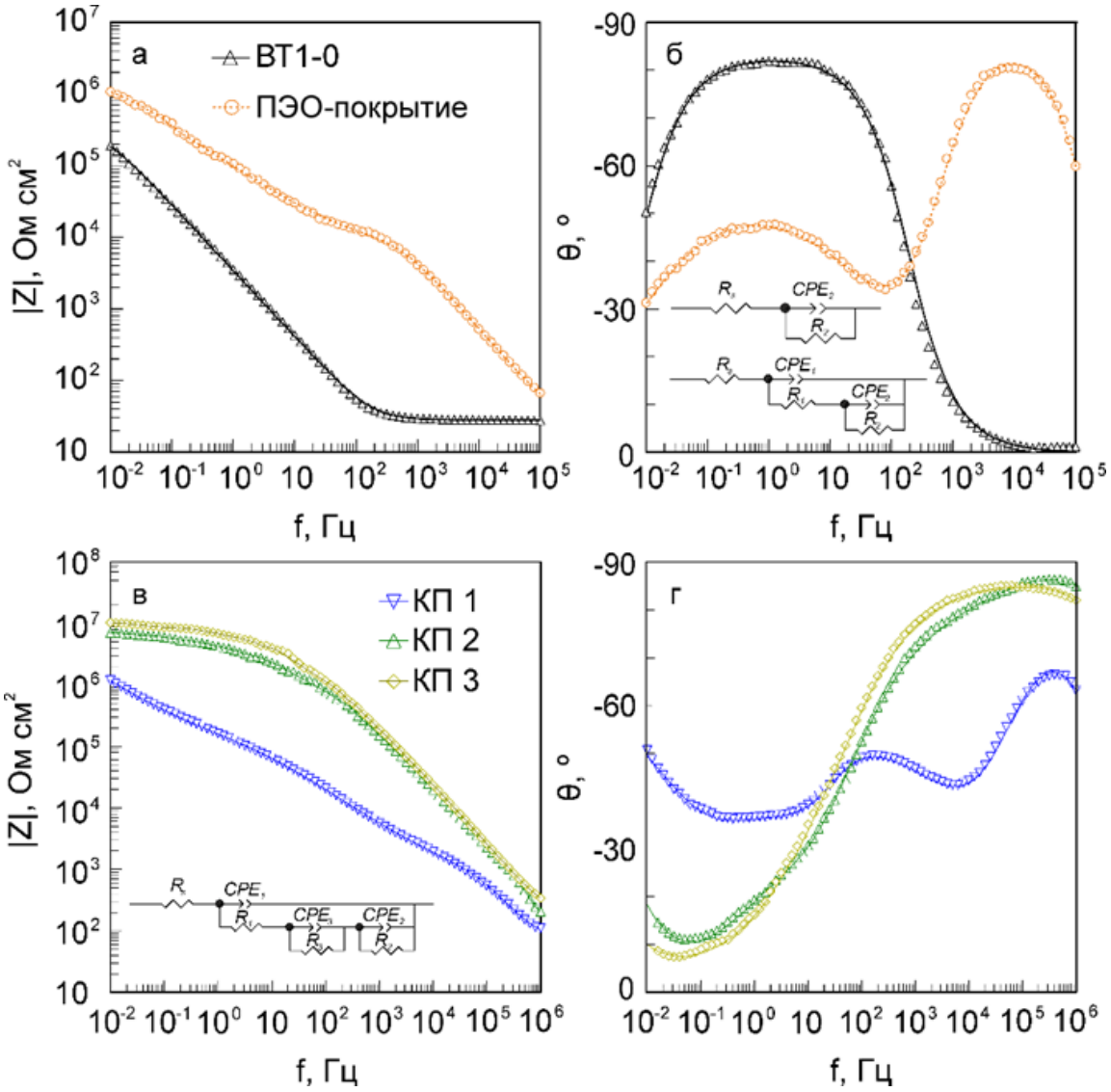


Рисунок 4.14 – Диаграммы Боде для образцов из титана марки ВТ1-0 без покрытия и с ПЭО-покрытием (а, б), с композиционными покрытиями: КП 1, КП 2, КП 3 (в, г). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными ЭЭС [165]

Таблица 4.10 – Расчетные параметры эквивалентных электрических схем для образцов из технически чистого титана марки ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	R_1, Ом·см^2	*CPE₁*		R_2, Ом·см^2	*CPE₂*		R_3, Ом·см^2	*CPE₃*	
		Q_1, Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n	n_1		Q_2, Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n	n_2		Q_3, Ом$^{-1}$·см$^{-2}$·с^n	n_3
Без покрытия	–	–	–	$3{,}4\cdot10^{5}$	$5{,}4\cdot10^{-5}$	0,92	–	–	–
ПЭО-покрытие	$9{,}4\cdot10^{3}$	$4{,}1\cdot10^{-8}$	0,96	$2{,}1\cdot10^{6}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$	0,58	–	–	–
КП 1	$1{,}4\cdot10^{3}$	$1{,}2\cdot10^{-8}$	0,88	$1{,}9\cdot10^{4}$	$7{,}7\cdot10^{-7}$	0,83	$3{,}5\cdot10^{5}$	$2{,}6\cdot10^{-6}$	0,51
КП 2	$6{,}2\cdot10^{4}$	$7{,}2\cdot10^{-10}$	0,98	$5{,}7\cdot10^{6}$	$1{,}1\cdot10^{-8}$	0,67	–	–	–
КП 3	$1{,}4\cdot10^{5}$	$1{,}2\cdot10^{-9}$	0,95	$1{,}2\cdot10^{7}$	$3{,}4\cdot10^{-8}$	0,38	–	–	–

По совокупности проведенных электрохимических исследований на покрытиях, формируемых на магниевом сплаве МА8 и технически чистом титане ВТ1-0, можно сделать вывод, что обработка ПЭО-покрытий фторорганическими дисперсиями позволяет значительно улучшать коррозионные свойства данных материалов.

Согласно полученным данным (рисунок 4.15, таблица 4.11), образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 без покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью. Это обусловлено эффектом пассивации и самопассивации титана и титановых сплавов в коррозионных средах. Особенно быстро пассивация титана происходит в среде, в которой присутствуют окисляющие агенты, в первую очередь кислород. В таком случае на поверхности титана образуется оксидная пленка Ti_xO_y, предохраняющая его от коррозионных разрушений. Таким образом, в отличие от магниевых и алюминиевых сплавов, основной проблемой при применении титановых материалов в промышленности является не их коррозия, а возможность образования гальванопары между ними и менее коррозионностойкими металлами и сплавами. Такая контактная коррозия в среде электролита зачастую приводит к разрушению деталей, частей и механизмов, изготовленных из разных металлов или сплавов.

В ходе проведенных электрохимических исследований было установлено снижение плотности тока коррозии и увеличение потенциала коррозии образцов с ПЭО-покрытием по сравнению с металлом без покрытия (рисунок 4.15), что, несомненно, снижает вероятность коррозии металлов, которые потенциально могут контактировать с титаном в электролитах.

Исходя из анализа представленных на рисунке 4.15 поляризационных кривых, можно сделать вывод о том, что внедрение в состав ПЭО-покрытия политетрафторэтилена оказывает положительное влияние на защитные свойства получаемых слоев, снижая плотность тока коррозии и приводя к облагораживанию потенциала коррозии (таблица 4.11).

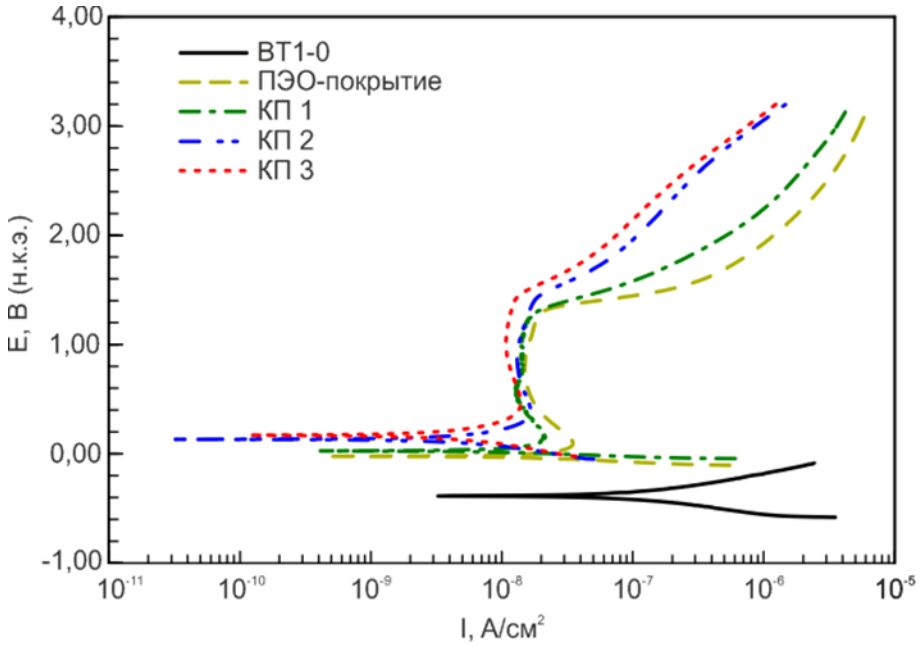


Рисунок 4.15 – Потенциодинамические поляризационные кривые образцов из технически чистого титана марки ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки [165]

Увеличение количества фторполимерного компонента в составе композиционных покрытий приводит к усилению их защитных свойств (таблица 4.11). Таким образом, улучшение защитных характеристик происходит в ряду ПЭО-покрытие → КП 1 → КП 2 → КП 3.

Таблица 4.11 – Коррозионные характеристики образцов из титана марки ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	E_C, В (н.к.э.)	I_C, А/см^2	R_P, Ом·см^2
Без покрытия	–0,38	$1{,}3\cdot10^{-7}$	$3{,}5\cdot10^{5}$
ПЭО-покрытие	–0,07	$1{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}1\cdot10^{6}$
КП 1	0,03	$1{,}6\cdot10^{-8}$	$1{,}6\cdot10^{6}$
КП 2	0,13	$8{,}2\cdot10^{-9}$	$7{,}2\cdot10^{6}$
КП 3	0,13	$7{,}2\cdot10^{-9}$	$9{,}5\cdot10^{6}$

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

4.3.3 Противокоррозионные свойства модифицированных композиционных покрытий на сплаве магния МА8

Согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии образцов с модифицированным композиционным покрытием на сплаве МА8, они демонстрировали высокими защитными свойствами (таблица 4.8), что подтверждается данными потенциодинамической поляризации (таблица 4.9). По сравнению с базовым ПЭО-слоем модуль импеданса для образца МКП вырос на 4 порядка. Это обусловлено сочетанием полимерного слоя ПТФЭ и поверхностными модификациями теломерами ТФЭ, сочетание которых позволило изолировать магниевую подложку от коррозионной среды.

Данные, полученные из диаграмм Боде и Найквиста, описывают поведение модифицированных композиционных слоев ЭЭС с тремя *R*–*CPE*-цепочками. Цепочка R_1–CPE_1 описывает внешнюю поверхностную часть со всеми особенностями ее рельефа, обусловленными сочетанием морфологии ПЭО с нанесением фторорганических материалов. Элемент R_3–CPE_3 описывает влияние пустот и пузырьков воздуха, образованных в процессе формирования покрытия, которые и обеспечивают наибольшую степень защиты у сформированных слоев. Для описания влияния внутренней беспористой части покрытия используется R_2–CPE_2-цепочка. Анализ расчетных параметров по сравнению с базовым ПЭО-слоем продемонстрировал серьезное влияние фторполимерного материала на перенос заряда через границу электролит/электрод. Заметен рост сопротивления внешнего пористого слоя R_1, при этом значение Q_1 также существенно снижается по сравнению с

аналогичным параметром для образца с ПЭО-слоем, и это соотносится с данными для композиционных слоев (таблица 4.8 и 4.10). Увеличение значения n_1 является показателем высокой гомогенности полученного покрытия. Значение сопротивления R_2 беспористого подслоя для МКП также возрастает за счет проникновения полимера в поры, что подтверждается снижением значений Q_2 (таблица 4.8).

Появление третьей компоненты обусловлено запечатанным в порах и дефектах воздушных карманов, образовавшихся в процессе формирования композиционного слоя и закрепленных после модификации (таблица 4.8). При этом, согласно значениям n_3 и Q_3, формирование воздушных полостей неравномерно.

Коррозионные характеристики, рассчитанные по потенциодинамическим поляризационным кривым, свидетельствуют об увеличении защитных свойств МКП по сравнению с базовым ПЭО-слоем (таблица 4.9). Плотность тока коррозии снижается на 2 и 1 порядок по сравнению с образцами без покрытия и ПЭО-слоем соответственно.

Сформированные модифицированные композиционные покрытия продемонстрировали высокие защитные свойства против коррозии благодаря сформированному полимерному слою, закрывающему большую часть пор и дефектов. Но эти показатели (таблица 4.8, 4.9) уступают значениям тех же параметров для композиционных покрытий с многократной обработкой (КП 3, таблица 4.8, 4.9), что можно объяснить тонким слоем фторполимерного материала на поверхности модифицированного композиционного покрытия, из-за чего не все поры и дефекты на поверхности оказываются закрыты.

4.3.4 Механические свойства композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8

Магний и его сплавы отличаются низкой износостойкостью, однако их удельные прочностные характеристики остаются достаточно высокими. Это делает их перспективными материалами для отраслей, где требуются

малогабаритные корпусные конструкции, включая высокотехнологичную промышленность, авиакосмическую сферу и машиностроение. Еще одним преимуществом магниевых сплавов является их повышенная удельная вибрационная прочность: благодаря демпфирующим свойствам магния данный показатель у них в 20 раз выше, чем у легированной стали.

Представленные в таблице 4.12 основные механические характеристики магния свидетельствуют о том, что магниевые сплавы являются достаточно мягкими, вследствие чего имеют низкую износостойкость.

Таблица 4.12 – Основные механические характеристики магниевого сплава МА8 [166]

Предел прочности $\sigma_в$, МПа	118–196
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	30–88
Твердость НВ, кг/мм^2	30–36
Относительное удлинение δ, %	8–12
Модуль упругости *E*, МПа	41 000 – 43 000

Анализ результатов трибометрии свидетельствует о существенном влиянии сформированных покрытий на износостойкость магниевого сплава, а также на процесс истирания. Так, базовое ПЭО-покрытие истирается в течение первых 2 200 циклов (рисунок 4.16). При этом наблюдается постепенный рост коэффициента трения, что является следствием равномерного истирания ПЭО-слоя в ходе эксперимента. Для полимерсодержащих покрытий характер износа существенно меняется. Независимо от количества внедренного полимера, для всех композиционных слоев можно выделить два этапа истирания:

1) равномерное истирание внешней полимерной пленки композиционного покрытия, характеризуемое низкими значениями коэффициента трения (около 0,1–0,2);

2) истирание композиционного слоя до металла, при котором наблюдается резкий рост коэффициента трения до 0,6–0,7 (рисунок 4.16).

Учитывая, что характер износа композиционных покрытий на магниевом сплаве аналогичен наблюдаемому на титановой подложке, в работе представлены данные только для магниевого сплава (рисунок 4.16).

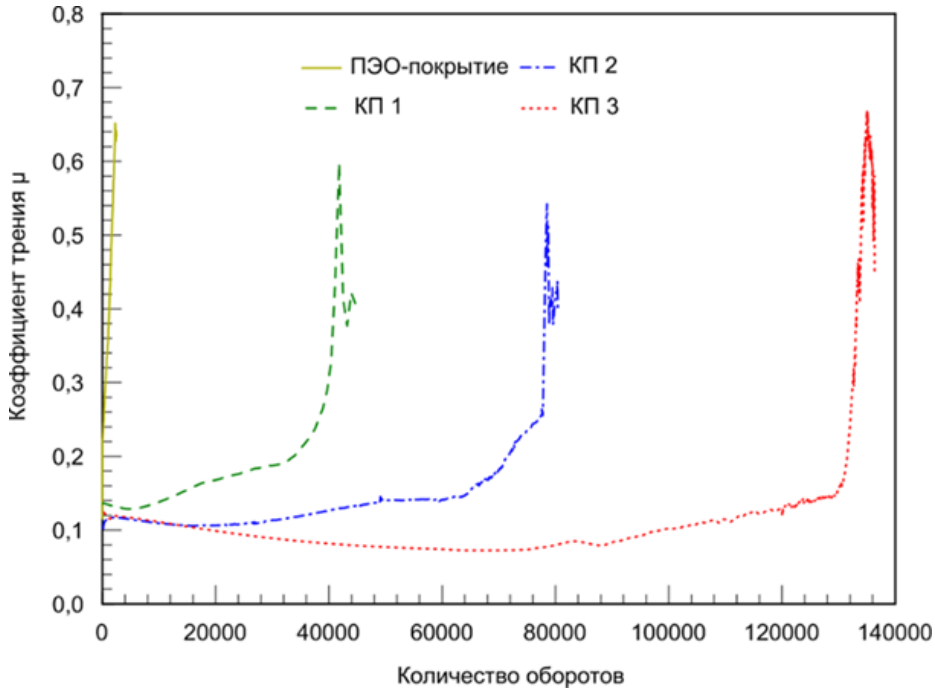


Рисунок 4.16 – Зависимость коэффициента трения от количества циклов для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционными покрытиями

Отметим, что длительность первого этапа напрямую зависит от количества внедренного ПТФЭ. Так, КП 3 выдерживает наибольшее количество циклов (около 130 000) до второго этапа (рисунок 4.16). Длительность второго этапа меняется незначительно в зависимости от количества внедренного в базовое ПЭО-покрытие полимера и составляет около 5000–7000 циклов (рисунок 4.16). Таким образом, износостойкость образцов в первую очередь определяет длительность первого этапа, которая, в свою очередь, зависит от количества внедренного УПТФЭ. Низкие значения коэффициента трения (около 0,1) на длительном этапе процесса истирания

(рисунок 4.16) позволяют характеризовать формируемые композиционные покрытия как антифрикционные.

Согласно анализу данных (таблица 4.13), внедрение в ПЭО-слой на магниевом сплаве полимерного материала снижает износ покрытий в 1,8 раза. Наиболее высокую износостойкость продемонстрировали образцы КП 3 – для этих полимерсодержащих слоев износ снижается более чем в 27 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Величина износа образцов из магниевого сплава МА8 и технически чистого титана ВТ1-0 с разными видами поверхностной обработки

Материал	Вид покрытия	Износ, $мм^3/(Н \cdot м)$
МА8	ПЭО-покрытие	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
	КП 1	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$
	КП 2	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$
	КП 3	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
	МКП	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$
ВТ1-0	ПЭО-покрытие	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
	КП 1	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$
	КП 2	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
	КП 3	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$

4.3.5 Механическая стойкость композиционных покрытий на технически чистом титане марки ВТ1-0

Несмотря на высокую прочность титана, одну из наиболее существенных проблем при использовании титана в узлах трения представляет явление контактного схватывания – повышается вероятность заклинивания механизма и, как следствие, его разрушения. Таким образом, поверхность титана также нуждается в модификации и улучшении трибологических характеристик.

Согласно анализу трибологических данных (таблица 4.13), базовый ПЭО-слой на поверхности титана имеет малую износостойкость. Внедрение в состав ПЭО-слоя политетрафторэтилена снижает износ покрытий как минимум в 370 раз. Наиболее высокую износостойкость демонстрируют образцы КП 3 – износ снижается более чем в 1500 раз по сравнению с базовым ПЭО-покрытием (таблица 4.13).

Наличие на поверхности композиционных покрытий (на всех образцах) плотной пленки фторполимера обеспечивает высокую стойкость против износа. Наблюдается приработка контртела к композиционному покрытию, чем обусловливается длинный участок низкого коэффициента трения для всех поверхностей (рисунок 4.16).

4.3.6 Механическая стойкость модифицированных композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8

Полученные МКП на поверхности магния продемонстрировали хорошие защитные характеристики против износа. В данном случае даже развитая морфология покрытия не оказывала негативного эффекта на защитные свойства сформированных слоев. Период износа для модифицированного фторполимерного слоя длится до 40 000 циклов, затем начинается разрушение уже ПЭО-слоя, заполненного полимерным материалом, что приводит к увеличению показателя коэффициента трения на промежутке от 40 000 до 65 000 оборотов, после чего происходит полное разрушение композиционного слоя и начало износа металлической подложки [164].

МКП показало наименьшую скорость износа по сравнению с показателями композиционных слоев, образованных методом распыления УПТФЭ (таблица 4.13). При этом демонстрируя износ на порядок меньше, чем даже покрытие, полученное при трехкратном распылении УПТФЭ, что более прочном закреплении полученного фторполимерного слоя на базовом ПЭО-покрытии.

4.3.7 Адгезионная прочность композиционного покрытия на магниевой подложке

Анализ адгезионных данных, полученных методом склерометрии, позволяет заключить что внедрение полимерного материала в состав ПЭО слоя, оказывает положительное влияние на прикреплении созданного слоя к металлической подложке.

Нагрузка L_{C2}, при которой наблюдалось начало отслаивания участков покрытий для полимерсодержащих слоев, более чем на 30 % выше, чем для ПЭО-покрытий (рисунок 4.17, таблица 4.14). Отметим, что начало отслаивания участков покрытия для КП 1 и КП 2 происходит при одинаковой нагрузке (рисунок 4.17*б, в*; таблица 4.14). Наиболее высокие значения L_{C2} были получены для КП 3 – (7,0 ± 0,4) Н, что более чем на 52 % выше, чем для ПЭО-слоя (рисунок 4.17*г*; таблица 4.14). Существенное увеличение данного параметра является следствием повышения сплошности и равномерности данного вида КП по сравнению с другими полимерсодержащими слоями.

Значение величины L_{C3}, при которой происходит истирание покрытия до подложки, для композиционных слоев более чем на 28 % выше, чем для ПЭО-покрытия (таблица 4.14), что является следствием присутствия на поверхности КП фторполимера, имеющего низкий коэффициент трения и высокую пластичность. При этом разница в значениях L_{C3} для полимерсодержащих покрытий меняется незначительно (в пределах 4 %). Вероятно, после продавливания индентором внешнего пористого слоя, заполненного полимером, разрушение внутреннего подслоя происходит при одинаковых величинах нагрузки (рисунок 4.17). Полученные данные (таблица 4.14) хорошо согласуются с результатами трибологических испытаний, в ходе которых длительность второго этапа истирания также изменялась незначительно (рисунок 4.16).

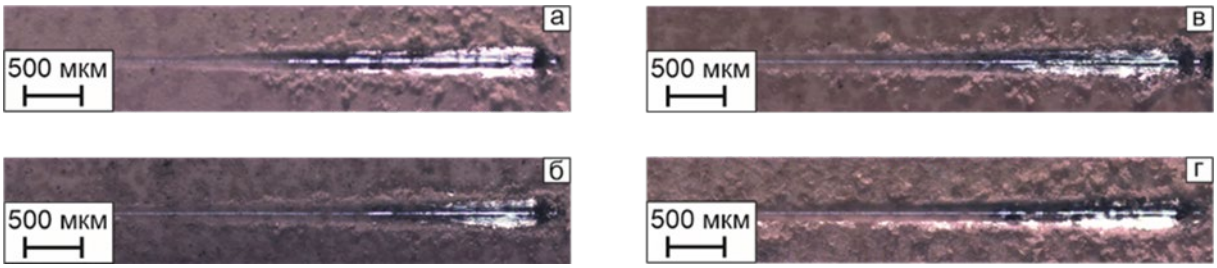


Рисунок 4.17 – Оптические изображения царапин, нанесенных на поверхность ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий КП 1 (б), КП 2 (в), КП 3 (г), полученных на магниевом сплаве МА8

Таблица 4.14 – Адгезионные свойства покрытий, полученных на образцах из магниевого сплава МА8 и титана ВТ1-0

Материал	Покрытие	L_{C2}, Н	L_{C3}, Н
МА8	ПЭО-покрытие	4,6 ± 0,2	10,2 ± 0,4
	КП 1	6,0 ± 0,3	13,1 ± 0,4
	КП 2	6,1 ± 0,2	13,3 ± 0,5
	КП 3	7,0 ± 0,4	13,5 ± 0,6
	МКП	6,0 ± 0,1	10,9 ± 0,4
ВТ1-0	ПЭО-покрытие	13,8 ± 0,2	30,6 ± 0,4
	КП 1	15,2 ± 0,3	36,8 ± 0,4
	КП 2	18,6 ± 0,2	38,2 ± 0,5
	КП 3	19,7 ± 0,4	38,8 ± 0,6

4.3.8 Адгезионная прочность покрытий на титановой подложке

Сформированное покрытие на поверхности титанового сплава обладает высокой адгезией к металлической подложке (таблица 4.14). Значение $L_{C2} = 13{,}8$ Н при величине $L_{C3} = 30{,}6$ Н указывает на высокую адгезию оксидного слоя (таблица 4.14). Для КП 1 сила, при которой происходило смещение поверхностных слоев относительно металлической подложки,

возросла до 15,2 Н, что на 10 % выше, чем у базового ПЭО-покрытия. Для КП 2 и КП 3 величина адгезии L_{C3} сопоставима в пределах ошибки и превосходит значения, полученные для ПЭО-покрытия, на 27 %. Таким образом, увеличение количества внедряемого полимера позволяет увеличить значения L_{C2} и L_{C3} для композиционных покрытий. Так, значения L_{C2} демонстрируют повышение нагрузки до 19,7 Н, что на 43 % выше, чем у базового ПЭО-слоя. Подобное изменение характеристик вызвано увеличением количества фторполимерного материала на поверхности. Наличие УПТФЭ в поверхностных структурах за счет низкого коэффициента трения полимера обеспечивает скольжение индентора, что и обусловливает повышение исследуемых параметров (рисунок 4.18).

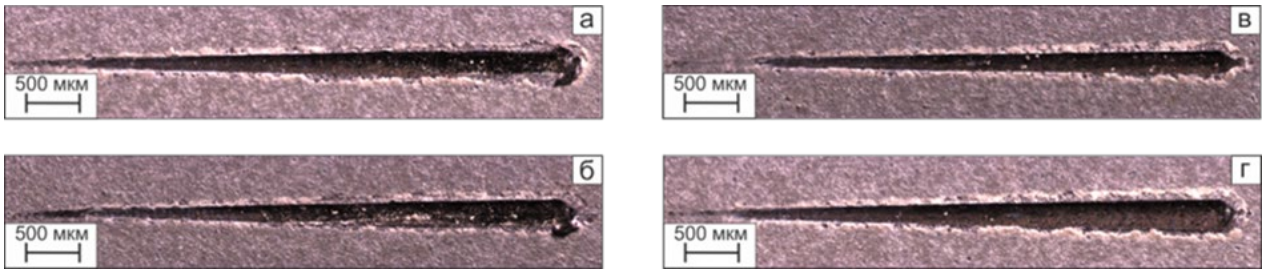


Рисунок 4.18 – Оптические изображения царапин, нанесенных на поверхность ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий: КП 1 (б), КП 2 (в), КП 3 (г), полученных на титане марки ВТ1-0

4.3.9 Адгезионная прочность модифицированных композиционных покрытий на магниевой подложке МА8

Согласно данным проведенной склерометрии (таблица 4.14), показатель L_{C2} с внедрением в покрытие фторорганических материалов увеличился до 6,0 Н, что на 30 % выше, чем у базового ПЭО-слоя, но по сравнению с данными о композиционных покрытиях (таблица 4.14) показатель нагрузки отслаивания покрытия находился на уровне КП 1, который формировался однократным нанесением полимера. По сравнению с покрытиями с бóльшим количеством полимера значение L_{C2} для МКП значительно ниже, что говорит о меньшем

количестве в порах материала, который компенсирует разрушительное действие индентора. При этом близость значения L_{C3} к данному показателю на базовом ПЭО-слое объясняется именно тем, что поры в покрытии остались незаполненными, из-за чего при нагрузке 10,9 Н происходило протирание защитного слоя до металла подложки.

Таким образом, на основе проведенных исследований изучены свойства композиционных покрытий на магниевом сплаве МА8 и технически чистом титане ВТ1-0.

Показатель смачиваемости покрытия водой зависит от метода обработки и кратности нанесения полимера и обусловливает защитные антикоррозионные свойства покрытий. Для магниевого сплава максимальный контактный угол (152,2 ± 1,3)° был зафиксирован при двукратном нанесении полимера (таблица 4.4), однако наилучшие защитные свойства показало трехслойное покрытие (I_C = 3,4·10^{-11} А/см^2 и R_P = 8,2·10^8 Ом·см^2) (таблица 4.9). В случае титана наибольший контактный угол (131,3 ± 0,6)° наблюдался после однократной обработки (таблица 4.4), однако более эффективную коррозионную защиту обеспечивали двукратное (I_C = 8,2·10^{-9} А/см^2 и R_P = 7,2·10^6 Ом·см^2) и трехкратное нанесение фторполимера (I_C = 7,2·10^{-9} А/см^2 и R_P = 9,5·10^6 Ом·см^2) (таблица 4.11).

Модифицированное теломерами тетрафторэтилена композиционное покрытие показало супергидрофобные свойства смачиваемости (таблица 4.5) и защитные свойства на уровне КП 2 на магниевом сплаве (таблица 4.8 и 4.9). Здесь наблюдается зависимость защитных свойств поверхности от количества полимера. При его больших количествах полимер закрывал все поры и дефекты в базовом ПЭО-слое, за счет чего подложка оказывалась изолированной от внешнего воздействия и демонстрировала высокие защитные свойства. Покрытия же, которые имели высокий контактный угол, сохраняли особенности своего рельефа после термической обработки, из-за чего сохранялись поры и дефекты, через которые на материал подложки оказывалось разрушительное воздействие.

При увеличении количества полимера износ поверхности снижается за счет увеличения количества твердой смазки на поверхности. Однако наиболее значительное снижение скорости износа наблюдается у МКП по сравнению с базовым ПЭО-слоем и другими композиционными покрытиями (таблица 4.13). Это связано с более равномерным распределением фторполимера и меньшим количеством трещин и дефектов в покрытии.

Проведенные исследования показывают, что композиционные покрытия с фторполимерными материалами обеспечивают дополнительную защиту магниевым сплавам. Это существенно расширяет область их практического применения в таких отраслях, как авиация, машиностроение, автомобилестроение и приборостроение.

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

Список сокращений и условных обозначений

Сокращения

АСМ – атомно-силовая микроскопия
АСУиК – автоматизированная система управления и контроля
ДТА – дифференциальный термический анализ
МКП – модифицированное композиционное покрытие
КП – композиционное покрытия
КС – композиционный слой
КУ – контактный угол
н.к.э. – насыщенный каломельный электрод
НПВО – метод нарушенного полного внутреннего отражения
ОВРК – метод Оунса–Вендта–Рабеля–Кьельбле
ПНИПАМ – поли-N-изопропилакриламид
ПЭГ – полиэтиленгликоль
ПЭО – плазменное электролитическое оксидирование
ПТФЭ – политетрафторэтилен
СПЭ – свободная поверхностная энергия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТФЭ – тетрафторэтилен
УПТФЭ – ультрадисперсный политетрафторэтилен
ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭЭС – эквивалентная электрическая схема
CPE – constant phase element (элемент постоянной фазы)
LEV – расчет по Левенбергу–Маркварту

Условные обозначения

θ_Y – контактный угол Юнга
γ_l – поверхностное натяжение жидкости
θ_ω – угол контакта по Венцелю
r_ω – коэффициент шероховатости поверхности
θ_C – статический угол контакта на структурированной поверхности
f – частота
f' – относительная доля площади твердого материала на поверхности
θ – контактный угол между смачивающей жидкостью и поверхностью
γ_s^d – дисперсная составляющая свободной энергии поверхности
γ_s^p – полярная составляющая свободной энергии поверхности

γ_l^d – дисперсная составляющая поверхностной энергии жидкости

γ_l^p – полярная составляющая поверхностной энергии жидкости

γ_s – свободная поверхностная энергия

$|Z|$ – модуль импеданса

I_C – плотность тока коррозии

E_C – потенциал коррозии

R_C – поляризационное сопротивление

ω – угловая частота

j – мнимая единица

n – экспоненциальный коэффициент

Q – частотно-независимый параметр

P – скорость износа

$\Delta V_{образца}$ – потерянный объем образца при испытании

N – общая длина пробега контртела по поверхности

F – приложенная нагрузка

L – длина окружности трека истирания

S – площадь сечения канала износа

R_a – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля

R_t – вертикальное расстояние между наивысшей и низшей точками профиля

R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам

R_v – расстояние между самой глубокой впадиной профиля и срединной линией

R_q – среднеквадратичная шероховатость

L_{C2} – значение усилия для отслаивания покрытия от подложки

L_{C3} – значение усилия для проникновения индентора до подложки

Список использованной литературы

1. Wang D., Sun Q., Hokkanen M.J., Zhang C., Lin F.-Y., Liu Q., Zhu S.-P., Zhou T., Chang Q., He B., Zhou Q., Chen L., Wang Z.,. Ras R.H.A, Deng X. Design of robust superhydrophobic surfaces // Nature. 2020. Vol. 582. P. 55–59.
2. Dhyani A., Wang J., Halvey A. K., Macdonald B., Mehta G., Tuteja A. Design and applications of surfaces that control the accretion of matter // Science. 2021. Vol. 373.
3. Zhang Q., Li Y., Yan Y., Zhang X., Tian D., Jiang L. Highly flexible monolayere porous membrane with superhydrophilicity-hydrophilicity for unidirectional liquid penetration // ACS Nano. 2020. Vol. 14. P. 7287–7296.
4. Song G., StJohn D.H. Corrosion of magnesium alloys in commercial engine coolants // Materials and Corrosion. 2005. Vol. 56. P. 15–23.
5. Wang J., Pang X., Jahed H. Surface protection of Mg alloys in automotive applications: A review // AIMS Materials Science. 2019. Vol. 6. P. 567–600.
6. Xu C.-L., Wang Y.-Z. Durability, anti-corrosion and self-clean in air/oil of a transparent superhydrophobic polyimide film // Applied Materials Today. 2018. Vol. 10. P. 18–23.
7. Leventhal G.S. Titanium, a metal for surgery // J Bone Joint Surg. Am. 1951. Vol. 33-A(2). P. 473–475.
8. Liu R., Yuan S., Lin N., Zeng Q., Wang Z., Wu Y. Application of ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) technique for surface strengthening of titanium and titanium alloys: a mini review // Journal of Material Research & Technology. 2021. Vol. 11. P. 351–377.
9. Gerlich A.P. Welding and joining of light alloys // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2020.
10. Leśniak-Ziółkowska K., Brodacz K., Babilas D., Dulski M., Blacha-Grzechnik A., Lu X., Kazek-Kęsik A., Simka W. Fungistatic and bacteriostatic Mg-enriched oxide coatings on titanium formed via plasma electrolytic oxidation // Applied Surface Science. 2023. Vol. 615. P. 156285.

11. 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.
12. 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.
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. 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.
15. 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.
16. Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. Protective coatings formed by PEO and fluorine-containing compound // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 343–348.
17. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Nadaraia K.V. Formation of the composite coatings as a method of restoration of titanium products after exploration // Non-Ferrous Metals. 2017. No. 1. P. 8–11.

18. Mastalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Filonina V.S., Suchkov S.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Composite coatings formed on Ti by PEO and fluoropolymer treatment // Applied Surface Science. 2021. Vol. 536. P. 147976.
19. Liu Z., Wang H., Zhang X., Lv C., Zhao Z., Wang C. Durable and self-healing superhydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) composite coating with in-situ gas compensation function // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 327. P. 18–24.
20. Liu S., Xia C., Liu Z., Ma J., Hu Y., Wang H., Liang C., Yang L., Zhou H. Micro-arc oxidation preparation of a ZnO-Se composite coating on titanium with anti-oxidation and anti-bacterial potentials for osteomyelitis control // Materials Letter. 2022. Vol. 327. P. 132978.
21. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Polymer-containing layers formed by PEO and spray-coating method // Materials Today: Proceeding. 2019. Vol. 11. P. 150–156.
22. Kim J.S., Yu H., Woo M.R., Kim D.W., Kim J.O., Ku S.K., Jin S.G., Choi H.-G. Influence of hydrophilic polymers on mechanical property and wound recovery of hybrid bilayer wound dressing system for delivering thermally unstable probiotic // Biomaterials Advances. 2022. Vol. 135, No. 112696.
23. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Imshinetskiy I.M., Gerasimenko M.S., Belov E.A., Zverev G.A., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A first look at the formation of PEO-PDA coatings on 3D titanium // ChemPhysMater. 2024. Vol. 3. P. 451-461.
24. Su R., Xiao X., Li G. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel/highly internal phase emulsion porous polymer tube tip solid-phase extraction for the determination of methylimidazoles in beverage // Journal of Chromatography A. 2023. Vol. 1712, No. 464476.
25. Katariya-Jain A., Mhatre M.M., Dierking I., Deshmukh R.R. Enhanced thermo-electro-optical and dielectric properties of carbon nanoparticle-doped polymer

dispersed liquid crystal based switchable windows // Journal of Molecular Liquids. 2024. Vol. 393, No. 123575.

26. He Q., Zhao Z., Zhong Q., Liu S., Deng K., Liu Y., Zhang N., Zhao Z., Zhan F., Zhao J. Switchable shape memory polymer bio-inspired adhesive and its application for unmanned aerial vehicle landing // Chinese Journal of Aeronautics. 2023. Vol. 37. P. 380–390.
27. Münch A.S., Simon F., Merlitz H., Uhlmann P. Investigation of an oleophobic-hydrophilic polymer brush with switchable wettability for easy-to-clean coatings // European Polymer Journal. 2022. Vol. 180, No. 111629.
28. Kanaoujiya R., Sahu D.K., Behera K., Singh S.K., Srivastava S. Biomedical application of polymer based nanomaterials: Vaccines & drugs // Materials Today: Proceeding. 2023. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.824
29. Meiland P., Larsen B.S., Knopp M.M., Tho I., Rades T. A new method to determine drug-polymer solubility through enthalpy of melting and mixing // International Journal of Pharmaceutics. 2022. Vol. 629. P. 122391.
30. Bhattacharya S., Prajapati B.G., Singh S. A critical review on the dissemination of pH and stimuli-responsive polymeric nanoparticular systems to improve drug delivery in cancer therapy // Critical Reviews in Oncology/Hematology. 2023. Vol. 185. P. 103961.
31. Xie J., Tian S. Zhang H., Feng C., Han Y., Dai H., Yan L. A novel NQO1 enzyme-responsive polyurethane nanocarrier for redox-triggered intracellular drug release // Biomacromolecules. 2023. Vol. 24. P. 2225–2236.
32. Pereira P., Serra A.C., Coelho J.F.J. Vinyl polymer-based technologies towards the efficient delivery of chemotherapeutic drugs // Progress in Polymer Science. 2021. Vol. 121. P. 101432.
33. Javaid M.A., Jabeen S., Arshad N., Zia K.M., Hussain M.T., Ullah I., Ahmad S., Shoaib M. Preparation of amylopectin and chitosan based polyurethanes for sustained drug release studies // Sustainable Chemisnry and Pharmacy. 2023. Vol. 33. P. 101086.

34. Javaid M.A., Jabeen S., Arshad N., Zia K.M., Hussain M.T., Bhatti I.A., Iqbal A., Ahmad S., Ullah I. Development of amylopectin based polyurethanes for sustained drug release studies // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 244. P. 125224.
35. Yang H., Xie X., Li X., Bai Y. Polymethyl methacrylate resin containing ε-poly-L-lysine and 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine with antimicrobial effects // The Journal of Prosthetic Dentistry. 2023. Vol. 129. P. 228.e1–228.e8.
36. Rouein Z., Jafari H., Pishbin F., Mohammadi R., Simchi A. Biodegradation behavior of polymethyl methacrylate−bioactive glass 45S5 composite coated magnesium in simulated body fluid // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. 2022. Vol. 32. P. 2216–2228.
37. Krishnan C.R., Swamy KN.R., Meenakshi S, Aradya A., Ramu R. Evaluation of shear bond strength of high molecular chitosan nanoparticle incorporated heat polymerized polymethyl methacrylate denture base resin with acrylic resin teeth: An in-vitro study // Materials Today: Proceeding. 2023. Vol. 75. P. 77-84.
38. Fernandes H.d.B., Ciriaco S.L., Filgueiras L.A., Barros I.C., Carvalho A.L.M., Rolim H.M.L., Souza M.N.d., Pinto J.C.C.d.S., Mendes A. N., Oliveira R.d.C.M. Gastroprotective effect of α-terpineol-loaded polymethyl methacrylate particles on gastric injury model // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2022. Vol. 67. P. 102989.
39. Qaiser R., Pervaiz F., Shoukat H., Yasin H., Hanan H., Murtaza G. Mucoadhesive chitosan/polyvinylpyrrolidone-co-poly (2-acrylamide-2-methylpropane sulphonic acid) based hydrogels of captopril with adjustable properties as sustained release carrier: Formulation design and toxicological evaluation // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2023. Vol. 81. P. 104291.
40. Luo M., Ming Y., Wang L., Li Yu., Li B., Chen J., Shi S. Local delivery of deep marine fungus-derived equisetin from polyvinylpyrrolidone (PVP)

nanofibers for anti-MRSA activity // Chemistry Engineering Journal. 2018. Vol. 350. P. 157–163.

41. Contardi M., Russo D., Suarato G., Heredia-Guerrero J.A., Ceseracciu L., Penna I., Margaroli N., Summa M., Spanò R., Tassistro G., Vezzulli L., Bandiera T., Bertorelli R., Athanassiou A., Bayer I.S. Polyvinylpyrrolidone/hyaluronic acid-based bilayer constructs for sequential delivery of cutaneous antiseptic and antibiotic // Chemistry Engineering Journal. 2019. Vol. 358. P. 912–923.
42. Castillo-Larios R., Lee-Mateus A.Yu, Hernandez-Rojas D., Gunturu N.S., Pulipaka P., Dye K.R., Johnson M.M., Patel N.M., Fernandez-Bussy S., Abia-Trujillo D., Makey I.A. Clinical outcomes following tracheobronchoplasty with ringed polytetrafluoroethylene vascular graft // Annals of Thoracic Surgery Short Reports. 2023. Vol. 1. P. 553–557.
43. Roig-Vanaclocha A., Revilla-León M., Gómez-Polo M., Agustín-Panadero R. Polytetrafluoroethylene relative isolation for adhesive cementation of dental restorations // The Journal of Prosthetic Dentistry. 2022. https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2022.06.016
44. Matsushima S., Matsuhisa H., Wakita K., Tsujimoto T., Takagaki N., Honda I., Oshima Y., Kawanami O., Okada K. Expanded polytetrafluoroethylene conduits with curved and handsewn bileaflet designs for right ventricular outflow tract reconstruction // The Journal of Thoracic & Cardiovascular Surgery. 2024. https://doi.org/10.1016/j.jtcvs.2023.05.043
45. Miao S., Cao X. Lu M. Liu X. Tailoring micro/nano-materials with special wettability for biomedical devices // Biomedical Technology. 2023. Vol. 2. P. 15–30.
46. Sun W., Gregory D.A., Zhao X. Designed peptide amphiphiles as scaffolds for tissue engineering // Advances in Colloid & Interfaces Science. 2023. Vol. 314. P. 102866.
47. Yu Y., Cui W., Song L., Liao Q., Ma K., Zhong S., Yue H., Liang B. Design of Organic-Free Superhydrophobic TiO_2 with Ultraviolet Stability or

Ultraviolet-Induced Switchable Wettability // ACS Applied Materials Interfaces. 2022. Vol. 14. P. 7.

48. Zhu H., Huang Yu, Lou X., Xia F. Bioinspired superwetting surfaces for biosensing // View. 2020. Vol. 2. P. 20200053.
49. Feng L., Zhang Ya., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F., Jiang L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 4114–4119.
50. Li S., Huang J., Chen Z., Chen G., Lai Y. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications // Journal of Material Chemistry A. 2017. Vol. 5. P. 31–55.
51. Zheng Y., Gao X., Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings // Soft Matter. 2007. Vol. 3. P. 178–182.
52. Li J., Jiao W., Wang Y., Yin Yu., He X. Spraying pressure-tuning for the fabrication of the tunable adhesion superhydrophobic coatings between Lotus effect and Petal effect and their anti-icing performance // Chemistry Engineering Journal. 2022. Vol. 434. P. 134710.
53. Law K.-Y. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right // Journal of Physical Chemistry Letter. 2014. Vol. 5, No. 4. P. 686–688.
54. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. – 5-е изд., стереот. М.: ФИЗМАЛИТ, 2002. 616 с. ISBN 5-9221-0054-8 (Т. V)
55. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y. The lowest surface free energy based on −CF3 alignment // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 4321–4323.
56. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Industrial & Engineering Chemistry. 1938. Vol. 28. P. 988–994.
57. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // Transaction Faraday Society. 1944. Vol. 40. P. 546–551.

58. Cassie A.B.D. Contact angles // Discussion Faraday Society. 1948. Vol. 3. P. 11–16.

59. Chen Ya., Li K., Zhang S., Qin L., Deng S., Ge L., Xu L.-P., Ma L., Wang S., Zhang X. Bioinspired superwettable microspine chips with directional droplet transportation for biosensing // ACS Nano. 2020. Vol. 14. P. 4654–4661.

60. Geyer F., D'Acunzi M., Sharifi-Aghili A., Saal A., Gao N., Kaltbeitzel A., Sloot T.-F., Berger R., Butt H.-J., Vollmer D. When and how self-cleaning of superhydrophobic surfaces works // Science Advances. 2020. Vol. 6. https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw9727

61. Vahabi H., Wang W., Mabry J.M., Kota A.K. Coalescence-induced jumping of droplets on superomniphobic surfaces with macrotexture // Science Advances. 2018. Vol. 4. https://doi.org/10.1126/sciadv.aau3488

62. Song J., Zhang W., Sun Z., Pan M., Tian F., Li X., Ye M., Deng X., Durable radiative cooling against environmental aging // Nature Communication. 2022. Vol. 13. P. 4805.

63. He Q., Xu Y., Zhang F., Jia Ya., Du Z., Li G., Shi B., Li P., Ning M., Li A. Preparation methods and research progress of super-hydrophobic anti-icing surface // Advanced in Colloid & Interfaces Science. 2024. Vol. 323. P. 103069.

64. Liu D., Mahmood A., Sun Yu., Wang Q. Directional motion of water droplets enhances anti-icing failure of structural superhydrophobic surfaces // Surfaces and Interfaces. 2024. Vol. 45. P. 103878.

65. Deng Yu., Xu F., Yin Z., Xue M., Chen Yu., He P., Wu J., Ou J., Wang F., Luo Y., Hong Z. Controllable fabrication of superhydrophobic alloys surface on 304 stainless steel substrate for anti-icing performance // Ceramics International. 2023. Vol. 49. P. 25135–25143.

66. Dai R., Li G., Xiao L., Li Ya., Cui Z., Jia L., Zhou M., Song Yu., Yang Y., Cai Yo., Chen C., Yin K. A droplet-driven micro-surfboard with dual gradients for programmable motion // Chemistry Engineering Journal. 2022. Vol. 446 (part 1). P. 136874.

67. Zhao C., Shu C., Yu J., Zhu Y. Metal-organic frameworks functionalized biomaterials for promoting bone repair // Materials Today Bio. 2023. Vol. 21. P. 100717.
68. Yang Y., Bai H., Li M., Li Z., Wang X., Wang P., Cao M. An interfacial floating tumbler with a penetrable structure and Janus wettability inspired by Pistia stratiotes // Materials Horizons. 2022. Vol. 9. P. 1888–1895.
69. Parker A.R., Lawrence C.R. Water capture by a desert beetle // Nature. 2001. Vol. 414. P. 33–34.
70. Tang B., Meng C., Zhuang L., Groenewold J., Qian Yu., Sun Z., Liu X., Gao J., Zhou G. Field-Induced Wettability Gradients for No-Loss Transport of Oil Droplets on Slippery Surfaces // ACS Applied Materials Interfaces. 2020. Vol. 12. P. 38723–38729.
71. Chen H., Zhang P., Zhang L., Liu H., Jiang Y., Zhang D., Han Z., Jiang L. Continuous directional water transport on the peristome surface of Nepenthes alata // Nature. 2016. Vol. 532. P. 85–89.
72. Lee H., Yang J.B., Kim D.R. Anti-frosting characteristics of superhydrophobic-hydrophilic wettability switchable surfaces // International Journal of Heat & Mass Transfer. 2024. Vol. 221. P. 125035.
73. Wang Yu., Sun Yo., Xue Y., Sui X., Yuan B., Wang Y., Liang W. Functional surfaces with reversibly switchable wettability: Fundamentals, progresses, applications and challenges // Progress in Organic Coatings. 2024. Vol. 188. P. 108167.
74. Wang K., Bakhtiyari A.N., Wu Yo., Liu M., Zheng H. Magneto-responsive wettability-switchable surfaces for in-situ large distance droplets capturing-releasing-bouncing // Chemistry Engineering Journal. 2023. Vol. 478. P. 147420.
75. Wang Q., Wang H., Zhu Z., Xiang N., Wang Z., Sun G. Switchable wettability control of titanium via facile nanosecond laser-based surface texturing // Surfaces and Interfaces. 2021. Vol. 24. P. 101122.

76. Liu H., Zhang L., Huang J., Mao J., Chen Z., Mao Q., Ge M., Lai Y. Smart surfaces with reversibly switchable wettability: Concepts, synthesis and applications // Advances in Colloid & Interface Science. 2022. Vol. 300. P. 102584.

77. Raghuwanshi, V.S. Mendoza D.J., Browne C., Ayurini M., Gervinskas G., Hooper J.F., Mata J., Wu C.-M., Simon G.P., Garnier G. Effect of temperature on the conformation and functionality of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)-grafted nanocellulose hydrogels // Journal of Colloid and Interface Science. 2023. Vol. 652 (part B). P. 1609–1619.

78. Huang W.F., Tsui C.P., Tang C.Y., Yang M., Gu L. Surface charge switchable and pH-responsive chitosan/polymer core-shell composite nanoparticles for drug delivery application // Composites Part B: Engineering. 2017. Vol. 121. P. 83–91.

79. Valdés-Ramírez G., Windmiller J.R., Claussen J.C., Martinez A.G., Kuralay F., Zhou M., Zhou N., Polsky R., Miller P.R., Narayan R., Wang J. Multiplexed and switchable release of distinct fluids from microneedle platforms via conducting polymer nanoactuators for potential drug delivery // Sensors and Actuators B: Chemistry. 2012. Vol. 161. P. 1018–1024.

80. Wang H., Xu L., Chen X.-Z., Ullah A. Tunable self-assembly of lipid-based block polymeric micelles with temperature-sensitive poly(vinylcaprolactam) shell for effective anticancer drug delivery // European Polymer Journal. 2024. Vol. 206. P. 112795.

81. Chiang Y.-T., Lo C.-L. pH-responsive polymer-liposomes for intracellular drug delivery and tumor extracellular matrix switched-on targeted cancer therapy // Biomaterials. 2014. Vol. 35. P. 5414–5424.

82. Wiranowska M. Advances in the use of chitosan and chlorotoxin-functionalized chitosan polymers in drug delivery and detection of glioma – A review // 2024. P. 100427.

83. Li M., Zhang W., Li J., Qi Y., Peng C., Wang N., Fan H., Li Ya. Zwitterionic polymers: Addressing the barriers for drug delivery // Chinese Chemistry Letters. 2023. Vol. 34. P. 108177.

84. Raj G.K. Conductive polymers and composites-based systems: An incipient stride in drug delivery and therapeutics realm // Journal of Controlled Release. 2023. Vol. 355. P. 709–729.

85. Manna K., Dey S., Phukan A., Dey S.K., Pal S. Alginic acid-based pH and thermo responsive reversible switched polymeric micelle via RAFT polymerization// Polymer. 2024. Vol. 291. P. 126581.

86. Liu R., Li A., Lang Y., Cai H., Tang X., Li D., Liu X., Liu J. Stimuli-responsive polymer microneedles: A rising transdermal drug delivery system and Its applications in biomedical// Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2023. Vol. 88. P. 104922.

87. Zheng Yu., Oz Ya., Gu Y., Ahamad N., Shariati K., Chevalier J., Kapur D., Annabi N. Rational design of polymeric micelles for targeted therapeutic delivery // Nanotoday. 2024. Vol. 55. P. 102147.

88. Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering: 10 – Biomedical polymers / R.G. Hill. In: Woodhead Publishing Series in Biomaterials. 2005. P. 97–106.

89. Schneider R., Taspinar L., Ji Y., Sadowski G. The influence of polymeric excipients on desupersaturation profiles of active pharmaceutical ingredients. 1: Polyethylene glycol // International Journal of Pharmaceutics. 2020. Vol. 582. P. 119317.

90. Mu L., Elbayoumi T.A., Torchilin V.P. Mixed micelles made of poly(ethylene glycol)-phosphatidylethanolamine conjugate and d-α-tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate as pharmaceutical nanocarriers for camptothecin // International Journal of Pharmaceutics. 2005. Vol. 306. P. 142–149.

91. Parvez S., Yadagiri G., Singh A., Karole A., Singh O.P., Sundar S., Mudavath S.L. Improvising anti-leishmanial activity of amphotericin B and paromomycin using co-delivery in D-α-tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate

(TPGS) tailored nano-lipid carrier system // Chemistry and Physics of Lipids. 2020. Vol. 231. P. 104946.

92. Meng X.-y., Li J.-j., Ni T.-j., Lu X.-t., He T., Men Z.-n., Liu J.-s., Shen T. Electro-responsive brain-targeting mixed micelles based on Pluronic F127 and D-α-tocopherol polyethylene glycol succinate–ferrocene // Colloids and Surfaces A. 2020. Vol. 601. P. 1124986.
93. Nagar P., Goyal P., Gupta A., Sharma A.K., Kumar P. Synthesis, characterization and evaluation of retinoic acid-polyethylene glycol nanoassembly as efficient drug delivery system // Nano-Structure and Nano-Objects. 2018. Vol. 14. P. 110–117.
94. Zhuo F., Liu X., Gao Q., Wang Y., Hu K., Cai Q., Injectable hyaluronan-methylcellulose composite hydrogel crosslinked by polyethylene glycol for central nervous system tissue engineering // Materials Science and Engineering C. 2017. Vol. 81. P. 1–7.
95. Alexander A., Ajazuddin, Khan J., Saraf S., Saraf Sh. Polyethylene glycol (PEG)-poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) based thermosensitive injectable hydrogels for biomedical applications // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2014. Vol. 88. P. 575–585.
96. Lai P.-L., Hong D.-W., Ku K.-L., Lai Z.-T., Chu I-M. Novel thermosensitive hydrogels based on methoxy polyethylene glycol-co-poly(lactic acid-co-aromatic anhydride) for cefazolin delivery // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology & Medicine. 2014. Vol. 10. P. 553–560.
97. Alexander A., Ajazuddin, Khan J., Saraf S., Saraf Sh. Poly(ethylene glycol)-poly(lactic-co-glycolic acid) based thermosensitive injectable hydrogels for biomedical applications // Journal of Controlled Release. 2013. Vol. 172. P. 715–729.
98. Li Z., Qiu L., Chen Q., Hao T., Qiao M., Zhao H., Zhang J., Hu H., Zhao X., Chen D., Mei L. pH-sensitive nanoparticles of poly(L-histidine)–poly(lactide-coglycolide)–tocopheryl polyethylene glycol succinate for anti-tumor drug delivery // Acta Biomaterialia. 2015. Vol. 11. P. 137–150.

99. Xiao Q., Cui Y., Meng Y., Guo F., Ruan X., He G., Jiang X. PNIPAm hydrogel composite membrane for high-throughput adsorption of biological macromolecules // Separation and Purification Technology. 2022. Vol. 294. P. 121224.
100. Xia W., Wei J., Zhang Z., Shen Yu., Chen X., Song X., Chen J. Poly(N-isopropylacrylamide-co-vinyl acetate)/poly(l-lactic acid) composite with thermoresponsive wettability // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 636. P. 128179.
101. Su R., Xiao X., Li G. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel/highly internal phase emulsion porous polymer tube tip solid-phase extraction for the determination of methylimidazoles in beverage // Journal of Chromatography A. 2023. Vol. 1712. P. 464476.
102. Yu Z., Tang D., Lv H., Feng Q., Zhang Q., Jiang E., Wang Q. Fabrication of thermo responsive fibrous ZnO/PNIPAM nanocomposites with switchable photocatalytic activity // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. Vol. 471. P. 117–123.
103. Liu J., Jiang L., He S., Zhang J., Shao W. Recent progress in PNIPAM-based multi-responsive actuators: A mini-review // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 433. P. 133496.
104. Zhou X., Zhang Z., Men X., Yang J., Xu X., Zhu X., Xue Q. Fabrication of superhydrophobic polyaniline films with rapidly switchable wettability // Applied Surface Science. 2011. Vol. 258. P. 285–289.
105. Zhou X., Yu S., Zang J., Lv Z., Liu E., Zhao Ya. Colorful nanostructured TiO_2 film with superhydrophobic-superhydrophilic switchable wettability and anti-fouling property // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 798. P. 257–266.
106. Nigro V., Angelini R., Rosi B., Bertoldo M., Buratti E., Casciardi S., Sennato S., Ruzicka B. Study of network composition in interpenetrating polymer networks of poly(N isopropylacrylamide) microgels: The role of poly(acrylic acid) // Journal of Colloid and Interfaces Science. 2019. Vol. 545. P. 210–219.

107. Weng J., Huang Z., Pu X., Chen X., Yin G., Tian Ya., Song Y. Preparation of polyethylene glycol-polyacrylic acid block copolymer micelles with pH/hypoxic dual-responsive for tumor chemoradiotherapy // Colloids and Surface B: Biointerfaces. 2020. Vol. 191. P. 110943.

108. Ren K., Lu X., Zheng S., Zhang S., Ma R., Yang Yu. A novel preparation method for protective coating on hydrophobic membrane based on vapor opposite transmission process // Separation and Purification Technology. 2023. Vol. 309. P. 123110.

109. He Z., Chen S., Liu Ya., Long L., He Ya., Wang X., Zeng Z., He J., Shen F., Zhang Ya. Bioinspired spiderweb-liked protective hydrophobic layer for improving the durability of superhydrophilic/air superoleophobic coatings // Composite Structures. 2023. Vol. 321. P. 117309.

110. Liu W., Mo Z., Shuai C., He S., Yue R., Guo X., Chen Y., Zheng H., Zhu J., Guo R., Liu N. Fabrication of TiO_2/CeO_2/PPS corrosion protective hydrophobic coating by air spraying // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 647. P. 129056.

111. Eduok U., Szpunar J. Bioinspired and hydrophobic alkyl-silanized protective polymer coating for Mg alloy // Progress in Natural Science: Materials International. 2018. Vol. 28. P. 354–362.

112. Hoseini A., Yarmand B., Kolahi A. Inhibitory effects of hematite nanoparticles on corrosion protection function of TiO_2 coating prepared by plasma electrolytic oxidation // Surface Coatings Technology. 2021. Vol. 409. P. 126938.

113. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука. 2013. 460 с.

114. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В., Физико-химические основы локальной гетерогенной

коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. Москва: ТЕХНОСФЕРА. 2022. 424 с.

115. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В., Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия. Под общ. ред. Гнеденкова А.С. Москва: ТЕХНОСФЕРА. 2025. 358 с.
116. Makurat-Kasprolewicz B., Ossowska A. Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods // Materials Today. Communication. 2023. Vol. 34. P. 105425.
117. 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.
118. Kostelac L., Pezzato L., Settimi A.G., Franceschi M., Gennari C., Brunelli K., Rampazzo C., Dabalà M. Investigation of hydroxyapatite (HAP) containing coating on grade 2 titanium alloy prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO) at low voltage // Surfaces and Interfaces. 2022. Vol. 30. P. 101888.
119. Molaei M., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Nourian A. Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates // Ceramics International. 2022. Vol. 48. P. 6322–6337.
120. Zhang Z.-Y., Huang T.-Yu, Zhai D.-J., Wang H.-B., Feng K.-Q., Xiang L. Study on Zn-doped antibacterial bioactive coatings on Ti6Al4V titanium alloy surfaces by micro-arc oxidation // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 467. P. 129724.
121. Qin J., Chen Yu., Chen C., Zhong S., Yan Z., Liu W., Wang Y., Lai X., Zhao Y., Zhao R., Zhang R. Preparation of HA-containing coating by one-step MAO on titanium alloys through synergistic effect of calcium gluconate and calcium

glycerophosphate // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 466. P. 129655.

122. Costa R.C., Nagay B.E., Dini C., Borges M.H.R., Miranda L.F.B., Cordeiro J.M., Souza J.G.S., Sukotjo C., Cruz N.C., Barão V.A.R. The race for the optimal antimicrobial surface: perspectives and challenges related to plasma electrolytic oxidation coating for titanium-based implants // Advances in Colloid and Interface Science. 2023. Vol. 311. P. 102805.
123. Fattah-alhosseini A., Molaei M. A review of functionalizing plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates with laser surface treatments // Applied Surface Science. Advanced. 2023. Vol. 18. P. 100506.
124. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8. P. 799–818.
125. Zhang X., Zhang Yu., Lv Yo., Dong Z., Hashimoto T., Zhou X. Enhanced corrosion resistance of AZ31 Mg alloy by one-step formation of PEO/Mg-Al LDH composite coating // Corrosion Communication. 2022. Vol. 6. P. 67–83.
126. Parichehr R., Dehghanian C., Nikbakht A. Preparation of PEO/silane composite coating on AZ31 magnesium alloy and investigation of its properties // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 876. P. 159995.
127. Zhang R.H., Zhao J., Liang J. A novel multifunctional PTFE/PEO composite coating prepared by one-step method // Surface and Coating Technology. 2016. Vol. 299. P. 90–95.
128. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Tsvetnikov A.K. Minaev A.N. Effect of conditions of treatment with superdispersed polytetrafluoroethylene on properties of composite coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. Vol. 46. P. 823–827.
129. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic

oxidation in combination with electrophoretic deposition // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 283. P. 347–352.

130. Fluoroplastics: Second Ed. Part I. 2015. Vol. 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers – The Definitive User's Guide and Data Book. P. 1–176. https://doi.org/10.1016/c2012-0-05998-4
131. Fluoroplastics: Second Ed. Part II. 2015. Vol. 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers – The Definitive User's Guide and Data Book. P. 177–381. https://doi.org/10.1016/c2012-0-05997-2
132. Fluoroplastics: Second Edition. Part III. 2015. Vol. 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers – The Definitive User's Guide and Data Book. P. 382–487.
133. Адаменко Н.А., Больбасов Е.Н., Бузник В.М., Вавилова С.Ю., Гнеденков С.В., Дяченко В.И., Зибарева И.В., Игнатьева Л.Н., Игумнов С.М., Казуров А.В., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кумеева Т.Ю., Кущ П.П., Машталяр Д.В., Мельник О.А., Назаров В.Г., Никитин Л.Н., Охлопкова А.А., Пророкова Н.П., Сафронова Е.Ю., Серов С.А., Синебрюхов С.Л., Слепцова С.А., Соколов В.И., Столяров В.П., Твердохлебов С.И., Хатипов С.А., Цветников А.К., Шиц Е.Ю., Ярославцев А.Б. ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. Томск: изд. «НТЛ». 2017. 600 с.
134. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10. P. 1033–1050.
135. 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.
136. Akbarzadeh S., Coelho L.B., Dangreau L., Lanzutti A., Fedrizzi L., Olivier M.-G. Self-healing plasma electrolytic oxidation (PEO) coating developed by an assembly of corrosion inhibitive layer and sol-gel sealing on AA2024 // Corrosion Science. 2023. Vol. 222. P. 111424.

137. Akbarzadeh S., Paint Y., Olivier M.-G. A comparative study of different sol-gel coatings for sealing the plasma electrolytic oxidation (PEO) layer on AA2024 alloy // Electrochimica Acta. 2023. Vol. 443. P. 141930.
138. Lila A.S.A., Kiwada H., Ishida T. The accelerated blood clearance (ABC) phenomenon: Clinical challenge and approaches to manage // Journal of Controlled Release. 2013. Vol. 172. P. 38-47.
139. Патент РФ 1775419. Способ переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К., Уминский А.А. № 904872647; заявл. 10.09.1990; опубл. 15.11.1992.
140. 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. P. 118225
141. Li D., Neumann A.W. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation // Journal of Colloid and Interfaces Science. 1992. Vol. 148. P. 190–200.
142. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. Vol. 481. P. 167–175.
143. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Pashinin A.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg–Mn–Ce magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 232. P. 240–246.
144. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Gerasimenko M.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. // Tsvet. Met. 2025. Vol. 1 Composite coatings of AMg3 alloy formed by a combination of Plasma

Electrolytic Oxidation and fluoropolymer spraying // Molecules. 2023. Vol. 28 (2), No. 465.

145. Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Kharchenko U.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S. V. Corrosion Properties of the Composite Coatings Formed on PEO Pretreated AlMg3 Aluminum Alloy by Dip-Coating in Polyvinylidene Fluoride-Polytetrafluoroethylene Suspension // Polymers. 2024. Vol. 16. P. 2945.
146. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // Journal of Applied Polymer Science. 1969. Vol. 13. No. 8. P. 1741–1747.
147. Jasper J.J. The surface tension of pure liquid compounds // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1972. Vol. 1. No. 4. P. 841–1010.
148. Belov E., Nadaraia K., Imshinetskiy I., Mashtalyar D., Ignatieva L., Marchenko Y., Osmushko I., Gerasimenko M., Sinebruykhov S. Polymer System Based on Polyethylene Glycol and TFE Telomers for Producing Films with Switchable Wettability // International Journal of Molecular Sciences. 2024. Vol. 25, № 9.
149. Бузник В.М.; Игнатьева Л.Н.; Кайдалова Т.А.; Ким И.П.; Кирюхин Д.П.; Курявый В.Г.; Савченко Н.Н.; Слободюк А.Б. Строение фторполимерных продуктов, полученных из растворов теломеров тетрафторэтилена // Высокомолекулярные соединения. 2008. № 50 (9). С. 1641–1647.
150. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Bouznik V.M. Tetrafluoroethylene telomers obtained by radiation-chemical synthesis with various telogens // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. Vol. 242. P. 109699.
151. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
152. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
153. Красноперова А.П., Суров Ю.Н., Пивненко Н.С. ЯМР 1 Н и ИК спектры растворов полиэтиленгликолей // Журнал общей химии. 1995. Т. 65 (12). С. 2053–2058.

154. Стрелкова Л.Ф.; Гинзбург И.М. ИК спектры и конформации молекул этиленгликоля в растворах // Журнал общей химии. 1986. Т. 56 (8). 1884–1887.

155. Varga Z., Mihály J., Berényi Sz., Bóta A. Structural characterization of the poly(ethylene glycol) layer of sterically stabilized liposomes by means of FTIR spectroscopy // European Polymer Journal. 2013. Vol. 49. P. 2415–2421.

156. Ahmed I., Hasan Z., Lee G., Lee H.J., Jhung S.H. Contribution of hydrogen bonding to liquid-phase adsorptive removal of hazardous organics with metal-organic framework-based materials // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 430. P. 132596.

157. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. Соотношение между длинами связей в водородных мостиках N—H…N, O—H…O, F—H…F и Cl—H…Cl // ЖСХ. 2009. Т. 50 (6). С. 1063–1069.

158. Rodchenko S., Amirova A., Milenin S., Ryzhkov A., Talalaeva E., Kalinina A., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. Amphiphilic molecular brushes with regular polydimethylsiloxane backbone and poly-2-isopropyl-2-oxazoline side chains. 1. Synthesis, characterization and conformation in solution // European Polymer Journal. 2020. Vol. 140. P. 110035.

159. Roach P., Shirtcliffe N.J., Newton M.I. Progress in superhydrophobic surface development // Soft Matter. 2008. Vol. 4. P. 224–240.

160. Law K.-Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right // Journal of Physical Chemistry Letter. 2014. Vol. 5. P. 686–688.

161. 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.

162. Van Oss C.J. Interfacial forces in aqueous media. New York: Marcel Dekker, 1994.

163. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007. Vol. 24. P. 137–145.

164. 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. P. 1721–1739.

165. 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.

166. Афонин В.К., Ермаков Б.С., Лебедев Е.Л., Пряхин Е.И., Самойлов Н.С., Солнцев Ю.П., Шипша В.Г. Металлы и сплавы: справочник. – СПб.: Профессионал, АНО НПО «Мир и семья», 2003. – 1066 с.