

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
А.Б. ЗЕЗИНА

УДК 541(64+182):684.82

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

© 2019 г. В. В. Климов^{a,*}, Е. В. Брюзгин^a, В. О. Харламов^a, А. Д. Груданова^a,
А. В. Навроцкий^a, И. А. Новаков^a

^a Волгоградский государственный технический университет
400005 Волгоград, пр. Ленина, 28, Россия

*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 08.07.2019 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

Рассмотрены вопросы влияния состава и структуры сополимеров на основе фторалкилметакрилатов с малым содержанием фтора в мономерном звене (от 3 до 7 атомов) на устойчивость супергидрофобного состояния в режиме гетерогенного смачивания поверхности нержавеющей стали марки 304, предварительно протравленной в плавиковой кислоте. Изучены характеристики иерархической текстуры поверхности стали, в частности глубина травления и проникновения полимерных модификаторов. Супергидрофобные полимерные покрытия на нержавеющей стали сохраняют гетерогенный режим смачивания более двух суток при непрерывном контакте капли воды с поверхностью образца в насыщенных условиях: контактный угол изменяется со 168° до 155°.

DOI: 10.1134/S2308113919060068

ВВЕДЕНИЕ

Модификация поверхностного слоя материалов позволяет изменить ряд характеристик поверхности субстрата (2), в том числе лиофильные свойства [1]. Варьирование химического состава и микротекстуры поверхности дает возможность достигнуть крайних состояний явления смачивания: супергидрофобности (низкая поверхностная энергия) или супергидрофильности (высокоэнергетические поверхности) [2–4]. В работах [5, 6] показано, как можно достичь супергидрофобности за счет создания на поверхности двухуровневой шероховатости, сочетающей комбинацию микро- и нанообъектов. Данный подход реализован на основе подражания поверхности несмачивающихся природных объектов, например листьев лотоса [7–9].

Привитые полимерные покрытия – современный и доступный подход, позволяющий избирательно изменять свойства поверхности материала, не затрагивая при этом параметры субстрата в целом. Фиксация модификатора на поверхности твердых субстратов может осуществляться за счет физических и химических взаимодействий. Прививка полимеров, в отличие от физических взаимодействий, обеспечивает прочное сцепление с субстратом за счет ковалентных связей, что дает возможность получать поверхностно-модифици-

рованные материалы, устойчивые к воздействиям разрушающих факторов (вода, агрессивные среды, УФ-излучение). Одним из критериев достижения супергидрофобных свойств субстрата выступает показатель удельной свободной поверхностной энергии, наименьшие значения которого характерны для перфторированных и алкильных соединений [1–4]. Снижения свободной энергии поверхности возможно достичь за счет использования полимерных покрытий на основе полиалкилакрилатов, фторированных полимеров и силоксанов.

Нержавеющая сталь является одним из наиболее широко используемых стальных сплавов, содержащих хром (не менее 11 мас. %). Высокая механическая прочность наряду с устойчивостью к коррозии обеспечивают широкий спектр ее применения: конструкционные материалы в строительстве, детали для автомобилей и авиационно-космической техники бытовая техника, посуда, медицинские инструменты [1]. Коррозионная стойкость нержавеющей стали обусловлена наличием пассивирующего и протекторного слоя оксида хрома на поверхности. Однако распространенной проблемой для нержавеющей стали является точечная или питтинговая коррозия в водных агрессивных средах различной кислотности. Придание поверхности стали гидрофобности уменьшит контакт с подобными средами и обес-

печит специальные свойства: антиобледенение, самоочищение, антизапотевание, снижение гидравлического сопротивления в пристенном слое при перемещении водных растворов вдоль модифицированной поверхности, избирательное смачивание полярными и неполярными жидкостями [11].

В литературе представлены данные о модификации поверхности стали различных марок (например, SS 304, SS 316, SS 430) с использованием для текстурирования поверхности методов лазерной обработки, осаждения наночастиц нескольких фракций, травления в растворах кислот, щелочей и солей (HF, HCl, H₂SO₄, NaCl, FeCl₃) [12–17]. В ходе дальнейшего закрепления модификаторов с низкой поверхностной энергией, как правило, низкомолекулярных соединений (например, перфторсиланов, высших жирных кислот), обеспечивается придание супергидрофобных свойств [18, 19]. При этом используют различные подходы к закреплению модификаторов на поверхности: нанесение из растворов, золь-гель-метод, осаждение из газовой фазы или плазменную обработку [20–23]. Только большинство из перечисленных методов трудно реализуемы на поверхности материалов большой площади и требуют дорогостоящего оборудования. При осаждении наночастиц получаемые покрытия имеют низкую адгезию к поверхности. Кроме того, одним из недостатков является получение поверхностей со сложной геометрией шероховатости, имеющей низкую абразивостойкость, что приводит к невозможности их применения в реальных условиях. Таким образом, особый интерес представляют методы химического травления, позволяющие осуществлять текстурирование поверхности непосредственно на материале.

Особый интерес для защиты металлов от коррозии и придания устойчивости к различным агрессивным средам представляют перфторированные полиалкилметакрилаты. При этом поверхностное натяжение для полиметакрилатов с небольшим содержанием фтора в мономерном звене не уступает перфторированным аналогам, кроме того, такие соединения являются коммерчески более доступными [24–26]. Однако лимитирующим фактором применения полифторалкилметакрилатов является их низкая адгезия к субстрату. Для решения проблемы целесообразно рассматривать реакционноспособные сополимеры, которые обеспечивают ковалентное закрепление модификаторов на поверхности материалов [27, 28].

В настоящей работе для гидрофобизации поверхности стали в качестве модификаторов использованы сополимеры глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов с небольшой длиной фторалкильного заместителя, содержащего от 3 до 7 атомов фтора. Выбор глицидилметакрилата

обусловлен реакционной способностью эпоксидных циклов, способных к химическому взаимодействию с гидроксидными группами подложки при повышенных значениях температуры [29]. Именно химическая модификация, приводящая к образованию ковалентных связей полимера с поверхностью субстрата, позволит обеспечить стабильность супергидрофобных свойств материала. Также вызывает интерес вопрос изучения влияния микротекстуры поверхности стали, полученной в результате травления, на устойчивость супергидрофобного состояния.

Цель данной работы – исследование влияния состава привитых полимерных модификаторов на основе сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов с содержанием фтора в мономерном звене от трех до семи атомов и микротекстуры поверхности нержавеющей стали на устойчивость супергидрофобного состояния покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

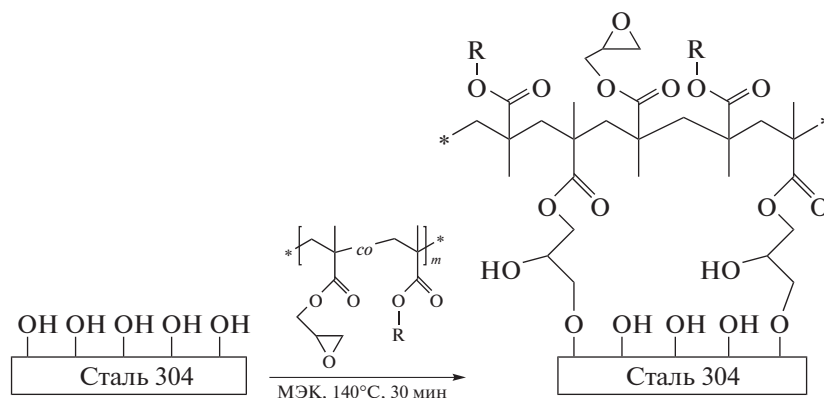
В работе использовали следующие материалы и реактивы: нержавеющую сталь марки 304 в виде прямоугольных пластинок размером 5 × 10 мм толщиной 0.8 мм, фтороводородную кислоту 40%, азотную кислоту 65%; растворители – метилэтилкетон, *n*-гексан, ацетон, этанол, деионизированная вода, стеариновая кислота 97%; глицидилметакрилат (ГМА) 97%; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТЭМА) 98%; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГИМА) 99%; 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА) 97%; ДАК 98% – все фирмы “Aldrich”. Глицидилметакрилат перед использованием перегоняли под вакуумом при температуре 50°C.

Предварительная обработка поверхности нержавеющей стали

Предварительную очистку поверхности стали проводили воздействием ультразвука последовательно в ацетоне и воде в течение 30 мин, затем образцы сушили. Текстурирование поверхности нержавеющей стали осуществляли травлением в концентрированной плавиковой кислоте при значениях температуры от 40 до 70°C при варьировании времени до 1 ч (при 40°C до 3 ч). Далее образцы стали помещали в концентрированную азотную кислоту на 1 мин для удаления продуктов травления с поверхности и образования пассивирующего защитного оксидного слоя. Текстурированную сталькратно отмывали в дистиллированной воде и сушили.

Синтез и прививка сополимеров фторалкилметакрилатов и ГМА

Показана модификация поверхности нержавеющей стали сополимерами глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов (ФМА):



где R = CH₂CF₃, CH(CF₃)₂, CH₂CF₂CF₂CF₃

Синтез статистических сополимеров ГМА и ФМА проводили в МЭК с мольными соотношениями ГМА : ФМА = 1 : 2 и 1 : 1.6 при 70°C в течение 24 ч с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. В качестве инициатора использовали ДАК. Полимер высаживали в гексан, после чего сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Текстурированные образцы стали выдерживали в течение 1 ч в растворах сополимеров ГМА и ФМА в МЭК 3 мас. % при комнатной температуре, затем высушивали в течение 1 ч при 140°C. Далее образцы дважды отмывали в МЭК и сушили при 80°C до постоянной массы.

Модификация поверхности нержавеющей стали стеариновой кислотой

Текстурированные образцы стали погружали в раствор стеариновой кислоты в этаноле (50 ммоль/л) на 24 ч при комнатной температуре для хемосорбции гидрофобизирующего агента на поверхности. Далее образцы отмывали в этаноле и ацетоне, после чего сушили при 60°C до постоянной массы.

Состав синтезированных сополимеров исследовали на СНNOS-элементном анализаторе фирмы "Vario EL Cube" (Германия) методом "2 мг 70 с". Время анализа одного образца составляло 10 мин, расход He — 230 мл/мин, O₂ — 38 мл/мин со временем подачи кислорода 70 с.

Температура окислительной и восстановительной колонок составляла 1150 и 850°C соответственно.

Определение элементного состава поверхности проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на сверхвысоковакуумном комплексе "Multiprobe RM" ("Omicron Nanotechnology GmbH", Германия). Диаметр анализируемой области составлял 1.5 мм. Для возбуждения фотоэмиссии использовали AlK_α-излучение ($E = 1486.6$ эВ) при остаточном давлении $\sim 10^{-9}$ мбар.

Обзорные спектры записывали при энергии пропускания 50 эВ и шагом по энергии 0.5 эВ. Спектры высокого разрешения снимали при энергии пропускания анализатора 50 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг. Обзорные спектры использовали для определения атомных значений концентрации методом факторов относительной чувствительности. Спектры высокого разрешения снимали для определения химических состояний основных элементов. Математическую обработку результатов проводили с применением программного обеспечения SDP v. 4.3.

Морфологические особенности и химический состав поверхности модифицированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Versa 3D" ("FEI", США), оснащенный энергодисперсионным микроанализатором "EDAX Apollo X" в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па, ускоряющем напряжении от 15 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Для изучения глубины текстуры поверхности, образующейся в результате травления, проводили поперечный срез образца. Образец стали 304 размером 6 × 1 см предварительно подпиливали в центре, затем осуществляли травление и прививку сополимеров. Исследуемый образец закрепляли в держателе и помещали в жидкий азот на 1 ч. Срез осуществляли в жидком азоте резким приложением силы на края образца. Для исключения длительного контакта подготовленного образца с лабораторным воздухом исследование химического состава на сломе проводили сразу после описанной выше процедуры.

Углы смачивания модифицированных поверхностей определяли на приборе "OCA 15 EC" фирмы "DataPhysics" (Германия). Измерение выполняли путем нанесения каплей деионизированной воды объемом 5–7 мкл на поверхность подложки. Рассчитывали контактный угол сидящей капли по методу Юнга–Лапласа. Проводили 6–8 изме-

Таблица 1. Данные элементного анализа сополимеров ГМА и ФМА

Полимер	Содержание элементов, %		Мольное соотношение ФМА : ГМА	Содержание элементов, %		Мольное соотношение ФМА : ГМА
	С	Н	эксперимент	С	Н	эксперимент
	теоретическое соотношение ФМА : ГМА = 1.2 : 1.0			теоретическое соотношение ФМА : ГМА = 1.6 : 1.0		
Поли-(ТЭМА-co-ГМА)	48.37	5.45	1.6 : 1	47.61	5.31	2.0 : 1
Поли-(ГИМА-co-ГМА)	43.69	3.59	1.2 : 1	42.50	3.66	1.5 : 1
Поли-(ГБМА-co-ГМА)	42.61	3.14	1.2 : 1	41.29	3.40	1.7 : 1

рений на обеих поверхностях образцов и вычисляли среднеарифметическое значение контактного угла.

Исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов при длительных временных интервалах осуществляли в ячейке, насыщенной водяными парами, типа камера в камере. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проследить изменения угла смачивания сидящей капли в длительных временных интервалах. Измерения угла смачивания проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для модификации поверхности стали 304 использованы сополимеры ГМА и ФМА с содержанием фтора от трех до семи атомов в мономерном звене, а также ряд сополимеров с избытком фторалкилметакрилата (теоретическое соотношение ФМА : ГМА приведено в Экспериментальной части). Данные модификаторы характеризуются близким составом, определенным элементным анализом (табл. 1), позволяя тем самым сравнить супергидрофобные свойства покрытий на поверхности стали в зависимости от структуры и содержания фторалкилметакрилата в сополимере и от текстуры поверхности, полученной в результате травления.

Химический состав поверхности модифицированных образцов нержавеющей стали был изучен методом РФЭС, чтобы проанализировать поверхностный слой толщиной до 5 нм. В обзорном спектре поверхности текстурированной стали с закрепленным сополимером поли-(ГБМА-co-ГМА) (рис. 1а) детектируются основные индикаторные элементы, входящие в состав сополимера: углерод, кислород и фтор. Спектральное разложение линии С 1s позволяет идентифицировать сигналы, характерные для функциональных групп сополимера поли-(ГБМА-co-ГМА) (рис. 1б).

Устойчивость супергидрофобных свойств модифицированных поверхностей зависит не только от привитого модификатора, но и от топологии поверхности. Подбор условий травления является необходимым для создания иерархической структуры приповерхностного слоя материала для дальнейшего изучения стабильности гидрофобных свойств после прививки полимеров. В работе оценивалось влияние температуры и времени травления стали марки 304 в плавиковой кислоте. В литературе приведены подобные данные, однако они разнятся по условиям проведения эксперимента [14, 15].

Первоначально скорость и эффективность процесса травления можно оценить по потере массы образцов. Из табл. 2 видно, что с увеличением времени травления в плавиковой кислоте масса образцов закономерно уменьшается. При травлении может происходить как образование развитой текстуры поверхности стали с комбинацией микро- и нанообъектов в качестве одного из необходимых условий для достижения гетерогенного режима смачивания, так и сглаживание рельефа вследствие высокой интенсивности травления. В случае травления при 40°C в течение часа и более характерны большие потери массы образцов. Увеличение же температуры до 70°C интенсифицирует травление, уменьшая контроль за процессом, и спустя 20 мин наблюдается потеря массы более 20 мас. %. На основании данных о потере массы в результате травления был выбран ряд образцов со временем травления до 40 мин и детально рассмотрена формируемая микротекстура поверхности (выбранные образцы в табл. 2 выделены жирным шрифтом).

Морфологические особенности нержавеющей стали марки 304 после травления исследовали методом СЭМ. На рис. 2а, 2б видно, что исходная сталь имеет гладкую поверхность с шероховатостью, обусловленной прокатом в процессе производства. В ходе травления при 60°C в течение 30 мин (рис. 2в) на поверхности стали происходит образование развитой микроструктуры. При травлении кислота вскрывает зеренную структуру

нержавеющей стали (рис. 2в, 2г) с образованием текстуры с комбинацией выступов и впадин размером от нескольких микрометров до сотен нанометров. Внутри зерна травление проходит в соответствии с ориентацией кристаллических слоев. При увеличении видно, что внутри зерна стали образуется слоистая текстура с размерами выступов от 50 до 400 нм, покрытая нанообъектами, что обеспечивает необходимую иерархическую структуру для достижения предельных состояний смачивания.

Наиболее развитая микроструктура характерна для образцов, полученных при температуре травления 50–60°C. Поэтому далее более подробно будут рассмотрены особенности формируемой структуры после прививки сополимеров ФМА и ГМА на поверхности. На рис. 3 представлена серия СЭМ-изображений для образцов, сформированных травлением при 60°C в течение разного времени. На основании СЭМ-изображений можно заключить, что 20 мин травления не хватает для получения выраженной иерархической структуры поверхности. На микрофотографии видны выделяющиеся границы зерен, однако слоистой структуры внутри зерна не образуется, что отчетливо видно при большем увеличении (рис. 3б). Оптимальное время травления при данной температуре 30 мин, о чем свидетельствует полученная мультимодальная текстура поверхности (рис. 3г). При этом у образцов без нанесенного полимерного покрытия (рис. 3г) на поверхности также наблюдаются нанообъекты, количество которых гораздо меньше. Закрепленные сополимеры не заполняют углубления в текстуре поверхности стали и обеспечивают равномерное распределение нанообъектов, что создает имитацию природным структурам, характерным, например, для поверхности листа лотоса. Увеличение времени травления закономерно приводит к сглаживанию микроструктуры (рис. 3д, 3е). Образование наноразмерной шероховатости менее выражено, что может снизить супергидрофобные свойства формируемого покрытия. Таким образом, для дальнейшего исследования стабильности супергидрофобного состояния полимерных покрытий на основе сополимеров ФМА были выбраны образцы, сформированные при температуре 50, 60, 70°C с

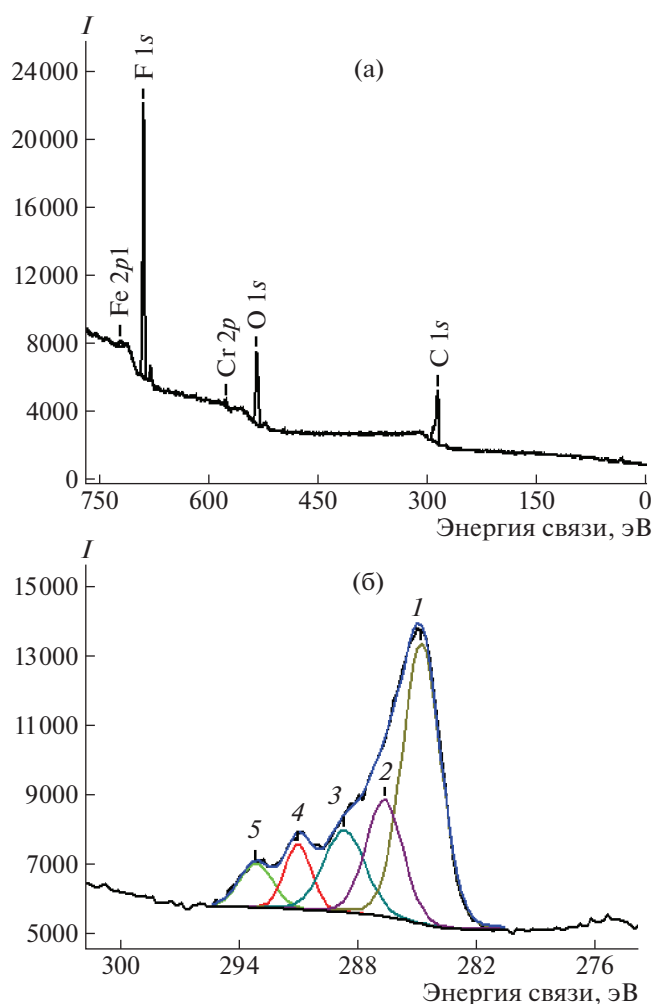


Рис. 1. Обзорный РФЭС спектр (а) и спектральное разложение C 1s (б) поверхности нержавеющей стали марки 304, модифицированной поли-(ГБМА-co-ГМА): 1 – C–C, C=C и C–H, 2 – C–O, 3 – O–C=O, 4 – C–F₂, 5 – C–F₃.

временем травления 40, 30, 20 мин соответственно.

Одним из интересных аспектов формирования подобных структур в результате химического травления является глубина образуемой текстуры и проникновения модификатора. Для оценки данного параметра была изучена поверхность

Таблица 2. Потеря массы образцов стали марки 304 при варьировании условий травления

Температура, °C	Потеря массы стали (%) при времени травления образцов (мин)								
	10	20	30	40	50	60	90	120	180
40	–	–	5.1	6.8	8.3	13.4	14.9	31.1	53.4
50	–	–	12.2	15.9	22.5	28.8	–	–	–
60	–	11.4	16.7	18.8	19.0	–	–	–	–
70	9.7	22.0	27.0	38.5	–	–	–	–	–

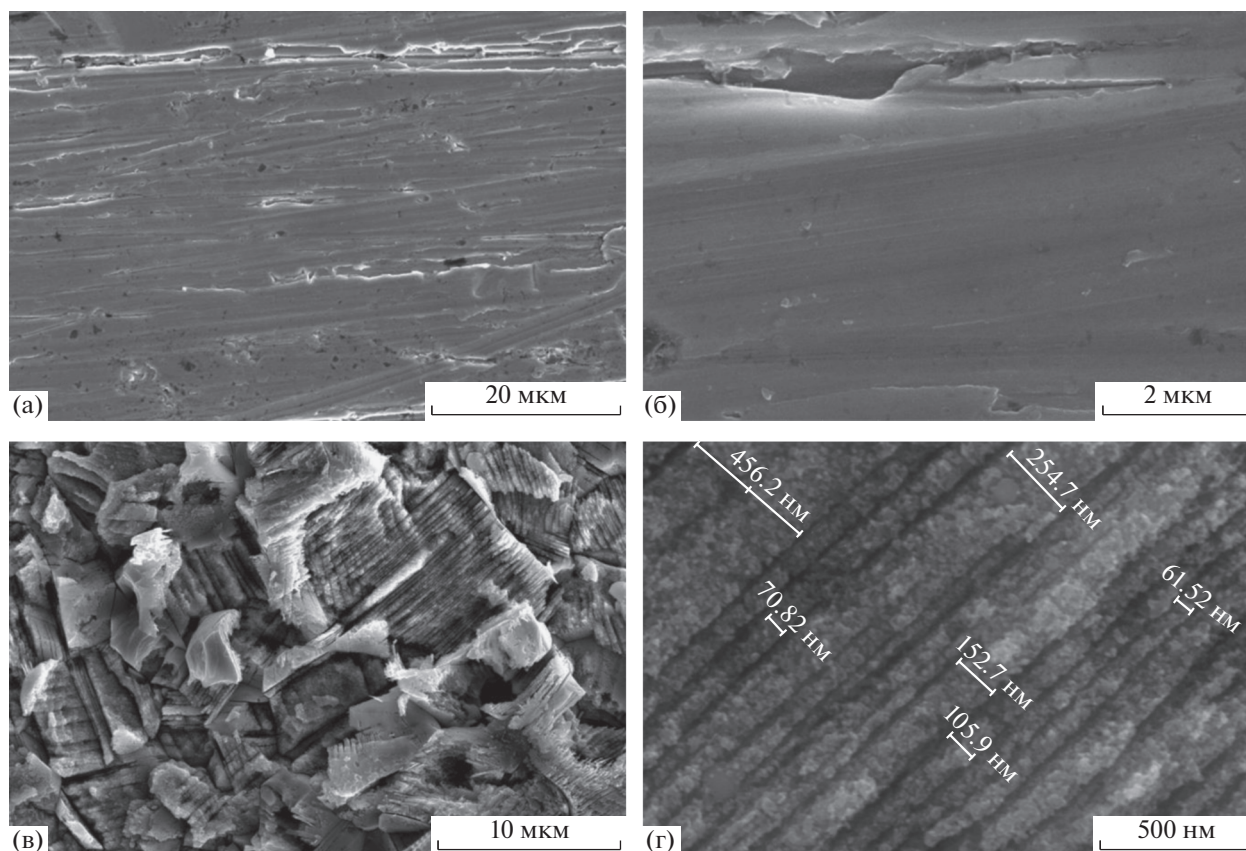


Рис. 2. СЭМ-изображения исходных образцов нержавеющей стали марки 304 (а, б) и образцов после травления в HF при 60°C в течение 30 мин (в, г). Увеличение 6000 (а), 50000 (б), 12000 (в), 200000 (г).

слома образца стали после травления и прививки сополимера. На рис. 4 видно, что в результате травления на поверхности стали образуется равномерная текстура толщиной от 25 до 40 мкм.

Глубина проникновения модификатора была исследована методом энергодисперсионного микрорентгено-спектрального анализа поверхности слома в нескольких точках по высоте слома (от 5 до 45 мкм). Одним из недостатков данного метода анализа является сложность детектирования пар элементов с близкими значениями энергии возбуждения электронов, что приводит к наложению спектральных линий и появлению ошибки определения. Такой парой выступают железо и фтор (Fe, $L - 0.705$ кэВ; F, $K - 0.677$ кэВ) [30]. Хотя содержание фтора убывает с увеличением глубины, но его не удастся исключить из спектра для исходного стального сплава на слома (глубина 45 мкм). Таким образом, в полученном спектре следует полагаться на содержание углерода и кислорода, входящих в состав полимера. Из табл. 3 видно, что полученные данные свидетельствуют о проникновении полимера практически по всей глубине шероховатости (углерод детектируется на глубине 20 мкм). При увеличении глубины значения концентрации индикатор-

ных элементов углерода и кислорода убывают, а значения концентрации элементов, входящих в состав стали – хрома, железа и никеля, увеличиваются.

В зависимости от условий травления (времени, температуры) можно получать сходные структуры, незначительно отличающиеся размерами микрорельефа поверхности. Образцы, полученные в соответствии с определенными выше условиями травления, после закрепления сополимеров ФМА и ГМА обладают супергидрофобными свойствами с начальными углами смачивания до 168° (разброс составляет $\pm 2^\circ$). Однако остается вопрос устойчивости супергидрофобного состояния, т.е. необходимо исследовать стабильность гетерогенного режима смачивания по модели Касси–Бакстера. В зависимости от свойств закрепляемого модификатора и геометрических параметров подложки может наблюдаться самопроизвольный переход в гомогенный режим смачивания, описываемый моделью Венцеля, когда жидкость заполняет всю текстуру поверхности [31, 32]. Таким образом, начальное супергидрофобное состояние на поверхности материала может быть метастабильным. Данный переход сопровождается уменьшением угла смачивания и

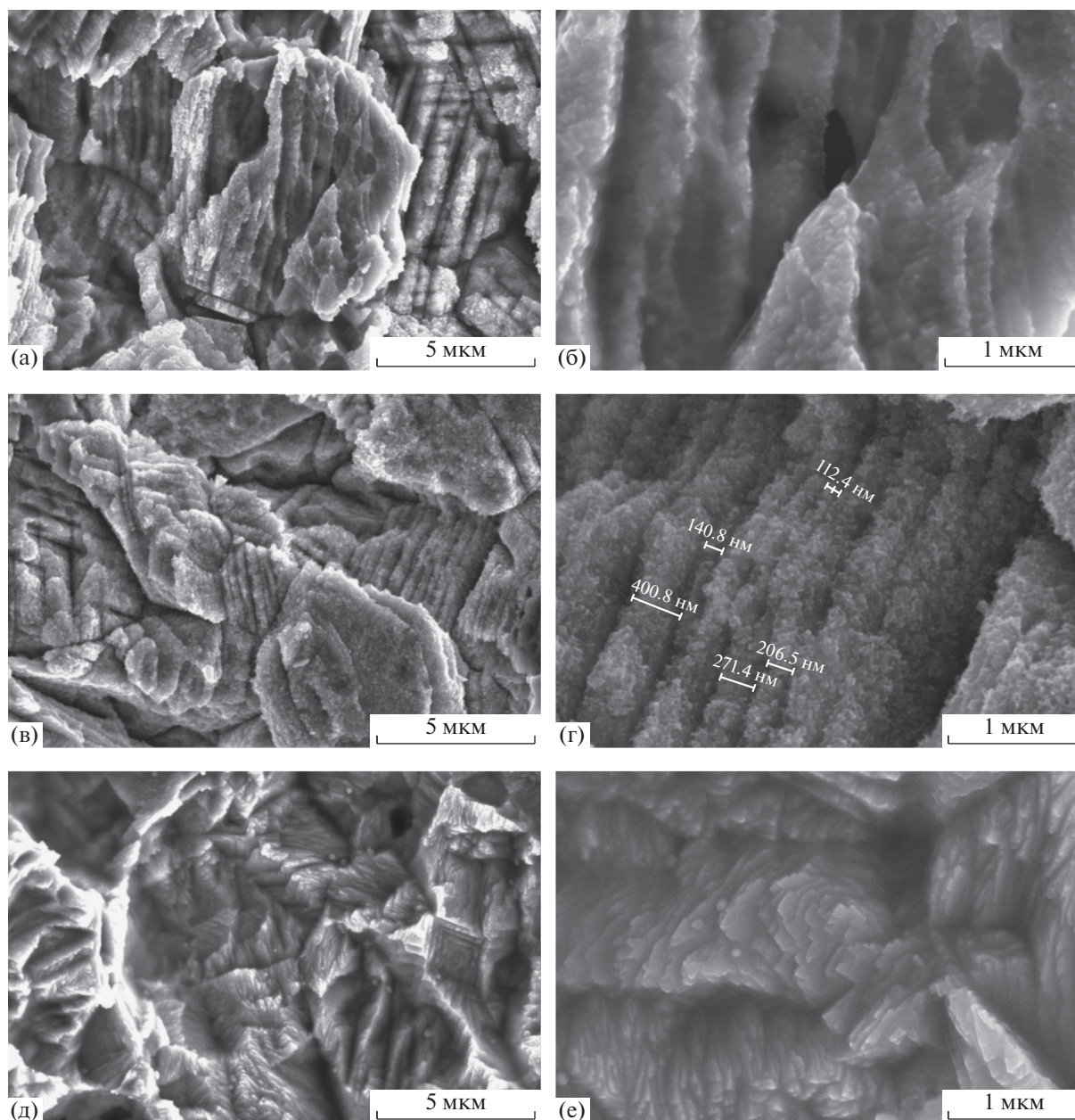


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности стали марки 304, модифицированной поли-(ГБМА–со–ГМА), сформированной при 60°C и времени травления в HF 20 (а, б), 30 (в, г) и 60 мин (д, е). Увеличение 24000 (а), 100000 (б), 24000 (в), 100000 (г), 24000 (д), 100000 (е).

появлением пятна контакта капли жидкости на поверхности, что обусловлено особенностями топологии приповерхностного слоя субстрата или нестабильностью модифицирующего покрытия.

Например, в случае контакта воды с материалом, поверхность которого покрыта адсорбционным слоем низкомолекулярного модификатора, возможно проникновение молекул воды внутрь покрытия. Этот процесс приводит к частичной десорбции или гидролизу по кислородсодержащим функциональным группам с переходом вы-

свободившихся молекул модификатора на границу раздела жидкость–газ [33]. Впервые подобные исследования были представлены в работах Л.Б. Бойнович [34, 35].

Эксперимент по исследованию устойчивости супергидрофобного состояния проводили в закрытой камере, насыщенной водяным паром, что практически исключает испарение капли и позволяет фиксировать контактный угол капли воды на поверхности как функцию времени.

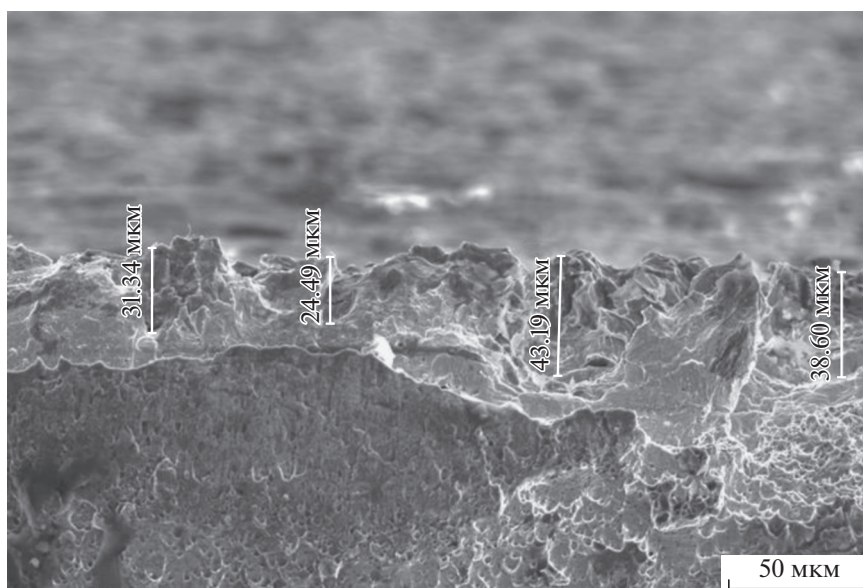


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности слома образца стали марки 304, модифицированной поли-(ГБМА–со–ГМА).

Для демонстрации самопроизвольного перехода в гомогенный режим смачивания проведен сравнительный эксперимент. Образцы текстурированной стали модифицировали низкомолекулярным модификатором – стеариновой кислотой. Модификация жирными кислотами – известный подход для придания поверхности субстратов гидрофобных свойств [36–38]. Так, на рис. 5 видно, что на начальном этапе характерно супергидрофобное состояние с высокими значениями угла смачивания (157°). Однако при длительном контакте с водой наблюдается резкое падение значений контактного угла с потерей супергидрофобного состояния. При этом на

поверхности остается пятно контакта, что свидетельствует о переходе в гомогенный режим смачивания и нестабильности низкомолекулярного слоя модификатора, стеариновой кислоты, на поверхности нержавеющей стали.

На рис. 6 представлены кривые изменения угла смачивания от времени контакта для стали, модифицированной сополимерами ФМА и ГМА. Видно, что все образцы характеризуются высокими значениями начальных углов смачивания, и с течением времени данный параметр изменяется незначительно. Важно, что при соотношении сомономеров ФМА : ГМА = 1.5–2.0 : 1.0 зависимости изменения контактного угла практически повторяют друг друга для ряда фторалкилметакрилатов с разным содержанием фтора, что позволяет оценить влияние текстуры поверхности на стабильность супергидрофобного состояния. Образцы, сформированные при температуре 50 и 60°C , характеризуются углами смачивания выше 150° после контакта с каплей воды в течение 48 ч: 155° в случае травления при 60°C и прививки сополимеров поли-(ГИМА–со–ГМА), поли-(ГБМА–со–ГМА). Только для образцов, полученных при 60°C , прослеживается более плавная зависимость снижения контактного угла. Данный факт свидетельствует о достижении устойчивого гетерогенного режима смачивания, что подтверждается характерной мультимодальной текстурой поверхности (рис. 2в, 2г).

Таблица 3. Химический состав поверхности слома образца стали марки 304, модифицированного поли-(ГБМА–со–ГМА), в зависимости от расстояния относительно поверхности

Глубина, мкм	Концентрация, ат. мас. %					
	C	O	F	Cr	Fe	Ni
5	5.0	1.6	4.6	15.3	66.5	7.0
10	2.7	2.0	5.3	15.1	67.3	7.6
20	1.7	1.4	4.7	15.9	68.9	7.5
45	0.4	0.8	2.5	17.1	71.7	7.5

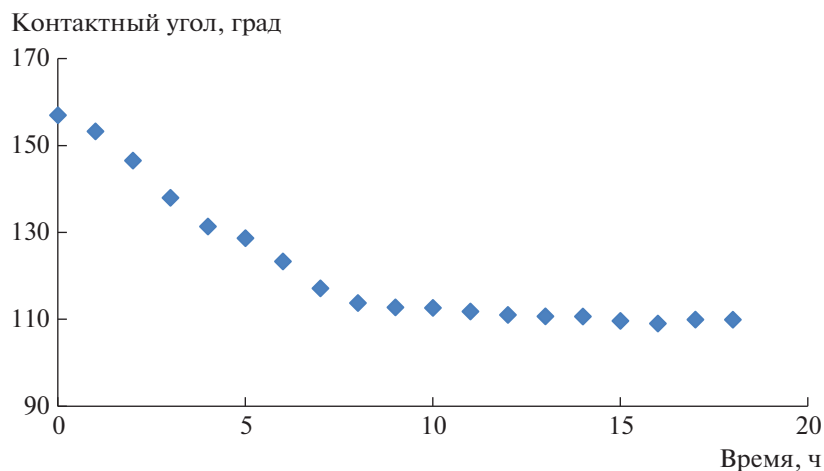


Рис. 5. Зависимость контактного угла капли воды на поверхности стали, модифицированной стеариновой кислотой, от времени контакта в насыщенных условиях.

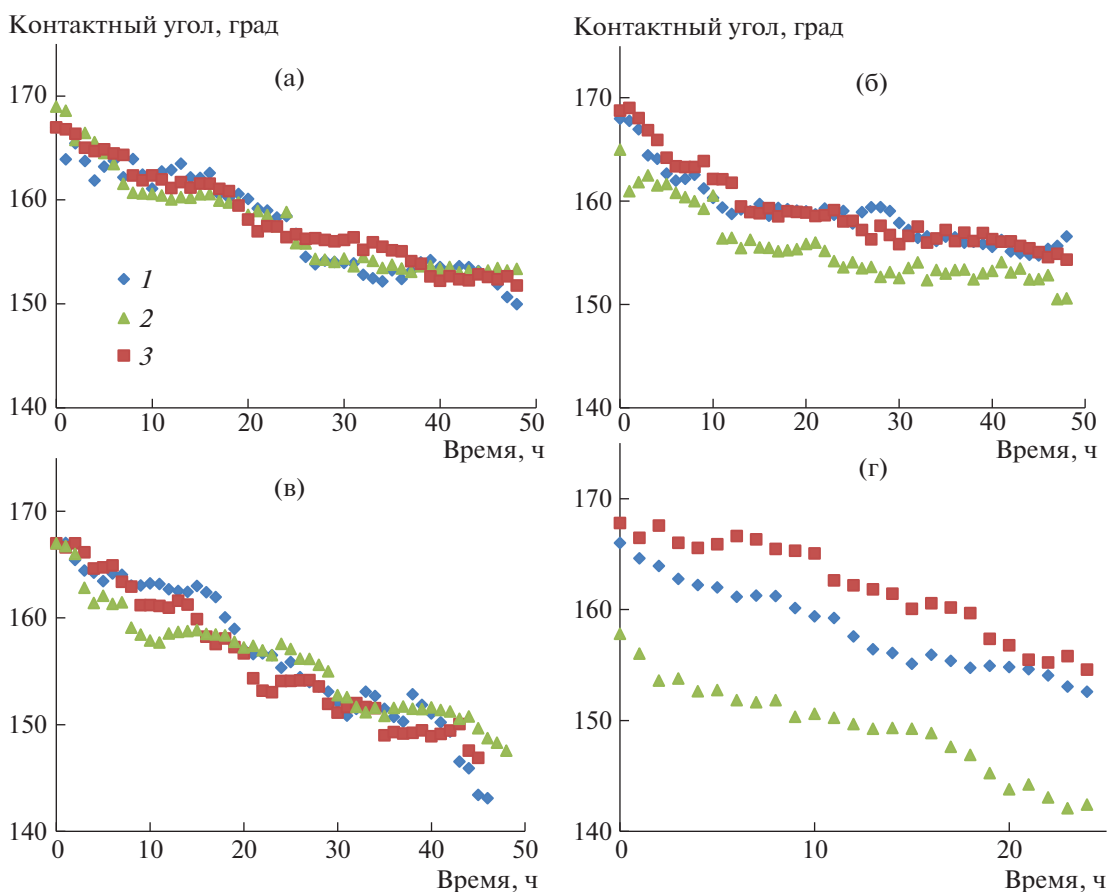


Рис. 6. Зависимости контактного угла капли воды на поверхности стали, модифицированной сополимерами ГМА и ФМА с соотношением 2 : 1, от времени контакта в насыщенной атмосфере: 1 – поли-(ТЭМА–*co*–ГМА) 3F, 2 – поли-(ГИМА–*co*–ГМА) 6F, 3 – поли-(ГБМА–*co*–ГМА) 7F. Условия травления: 40 мин при 50°C (а), 30 мин при 60°C (б), 20 мин при 70°C (в), 30 мин при 60°C (в качестве модификатора использованы сополимеры с соотношением мономеров ФМА : ГМА = 1.2 : 1.0) (г).

Увеличение температуры травления до 70°C приводит к сглаживанию микротекстуры поверхности, что является причиной более резкого изменения угла смачивания (рис. 6в). Спустя 35 ч контакта капли воды и поверхности стали с закрепленными сополимерами ФМА и ГМА угол смачивания достигает 150°, и наблюдается тенденция к дальнейшему уменьшению. При этом после съема капли появляется пятно контакта, что свидетельствует о переходе режима смачивания из гетерогенного в гомогенный, такого не наблюдалось для образцов стали, текстурированных при температуре травления 50 и 60°C.

Для изучения влияния содержания ФМА в сополимере на гидрофобные свойства покрытий использовали сополимеры с меньшим содержанием ФМА. На рис. 6г представлены зависимости для образцов стали, текстурированных при 60°C, с закрепленными сополимерами ФМА : ГМА 1.2 : 1.0. Следует отметить, что в случае сополимеров ГИМА и ГБМА с шестью и семью атомами фтора в мономерном звене уменьшение угла смачивания незначительное. Однако для сополимера ТЭМА с тремя атомами фтора характерно метастабильное состояние супергидрофобности с переходом в гомогенный режим смачивания в течение 24 ч контакта. Это объясняется наличием в сополимере большего числа кислородсодержащих групп, способных к образованию водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, прививка сополимеров фторалкилметакрилатов с содержанием фтора от трех до семи атомов в мономерном звене и глицидилметакрилата на предварительно текстурированную поверхность нержавеющей стали марки 304 обеспечивает достижение супергидрофобного состояния с начальными контактными углами до 168°. На основании эксперимента по изучению смачивания поверхности материалов в насыщенной атмосфере паров воды выявлено, что увеличение содержания фторалкилметакрилатов в модифицирующих сополимерах стабилизирует гетерогенный режим смачивания гидрофобных покрытий (углы смачивания выше 155° после непрерывного контакта с каплей воды в течение 48 ч). Экспериментально установлено, что полимерные модификаторы проникают по всей глубине иерархической текстуры поверхности стали 304, образуемой в результате травления в плавиковой кислоте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-33-00427 и 16-29-05364).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sethi S.K., Manik G.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2018. V. 57. № 1. P. 1.
2. *Quéré D.* // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. V. 38. P. 71.
3. *Ma M., Hill R.M.* // Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 2006. V. 11. № 4. P. 193.
4. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 7. P. 583.
5. *Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 15. P. 5818.
6. *Patankar N.A.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 19. P. 8209.
7. *Cassie A.B.D., Baxter S.* // Nature. 1945. V. 155. № 3923. P. 21.
8. *Sun T., Feng L., Gao X., Jiang L.* // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 8. P. 644.
9. *Bhushan B., Jung Y.C.* // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1.
10. *Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L.* // Mater. Sci. Eng. Reports. 2005. V. 65. № 4–6. P. 39.
11. *Lu Y., Sathasivam S., Song J., Crick C.R., Carmalt C.J., Parkin I.P.* // Science. 2015. V. 347. № 6226. P. 1132.
12. *Latthe S.S., Sudhagar P., Devadoss A., Kumar A.M., Liu S., Terashima C., Nakata K., Fujishima A.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 14263.
13. *Qu J., Yu C., Cui R., Qin J., Wang H., Cao Z.* // Surf. Coatings Technol. 2018. V. 354. P. 236.
14. *Lester L., Breedveld V., Hess D.W.* // ACS Appl. Mater. Int. 2012. V. 4. № 9. P. 4549.
15. *Kim J.-H., Mirzaei A., Woo Kim H., Sub Kim S.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 598.
16. *Yu Z., Ni J., Fang L., Wu D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 11838.
17. *Huang L., Song J., Lu Y., Chen F., Liu X., Jin Z., Zhao D., Carmalt C.J., Parkin I.P.* // Micro. Nano Lett. 2017. V. 12. P. 76.
18. *Cremaldi J., Bhushan B.* // J. Coll. Int. Sci. 2018. V. 518. P. 284.
19. *Xu Y., Liu M., Li H., Wali A.* // Surf. Coatings Technol. 2017. V. 325. P. 661.
20. *Wang D., Bierwagen G.P.* // Progr. Organic Coatings. 2009. V. 64. № 4. P. 327.
21. *Huang W.H., Lin C.S.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 305. P. 702.
22. *Choy K.* // Progr. Mater. Sci. 2003. V. 48. № 2. P. 57.
23. *Inagaki N.* Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. Boca Raton: CRC Press, 1996.
24. *Chan R.K.S.* // J. Coll. Int. Sci. 1970. V. 32. № 3. P. 492.
25. *Chan R.K.S.* // J. Coll. Int. Sci. 1970. V. 32. № 3. P. 499.
26. *Koberstein J.T.* // MRS Bull. 1996. V. 21. № 01. P. 19.
27. *Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Le M.D., Nguyen T.H., Navrotsky A.V., Novakov I.A.* // Surf. Innovations. 2017. V. 5. № 3. P. 147.

28. *Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Repin S.A., Navrotskiy A.V., Novakov I.A.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 419. P. 454.
29. *Liu Y., Klep V., Zdyrko B., Luzinov I.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 6710.
30. *Nan Y., Wang Z.L.* Handbook of Microscopy for nanotechnology. Boston: Kluwer Acad. publ., 2005.
31. *Marmur A.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 20. P. 8343.
32. *Marmur A.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 9. P. 3517.
33. *Boinovich L., Emelyanenko A.* // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2012. V. 179–182. P. 133.
34. *Boinovich L., Emelyanenko A., Pashinin A.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2010. V. 2. P. 1754.
35. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Ivanov V.K., Pashinin A.S.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2013 V. 5. № 7. P. 2549.
36. *Alonso Frank M., Boccaccini A.R., Virtanen S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 311. P. 753.
37. *Thompson W.R., Pemberton J.E.* // *Langmuir.* 1995. V. 11. № 5. P. 1720.
38. *Wang Q., Zhang B., Qu M., Zhang J., He D.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. № 7. P. 2009.