

УДК 544.654.076.324.4;678

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ПОЛИМЕТИЛОАКРИЛАМИД/УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН¹

© 2023 г. Л. Г. Колзунова^{a, *}, Е. В. Щитовская^{a, b, **}

^aИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

^bДальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*e-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

**e-mail: schitovskaya.ev@dyfu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 04.03.2023 г.

Разработан способ одностадийного электрохимического синтеза композита, состоящего из двух непроводящих полимеров. На примере электрополимеризации акриламида в присутствии частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) показано, что электрохимический подход позволяет упростить традиционные многоступенчатые технологии формирования композитных полимерных материалов, объединив в одном процессе электрополимеризацию акриламида и формирование полиметилоакриламидной (ПМАА) пленки на катоде, захват частиц УПТФЭ растущей полимерной матрицей и образование композита ПМАА/УПТФЭ. Такая технология позволяет сократить общее время создания полимер/полимерного композита до 5–10 мин. Разработана методика приготовления устойчивых водных дисперсий УПТФЭ. Установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами водной дисперсии УПТФЭ являются лаурилсульфат натрия (ЛС) и силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36. Образование ПМАА/УПТФЭ-композита подтверждено методами РФА, СЭМ и МУРР-спектрофотометрии. Обнаружено, что композит включает как крупные (~1 мкм), так и наноразмерные (1–10 нм) частицы УПТФЭ. Цвет ПМАА/УПТФЭ-композитных пленок переходит из бесцветного и прозрачного, характерного для ПМАА, в молочно-белый (цвет УПТФЭ и КЭ 13-36). При этом снижается светопроницаемость композитных пленок, достигая минимального значения для ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36. Масса ПМАА/УПТФЭ-композита возрастает с увеличением времени электрополимеризации, а остаточный ток, характеризующий степень изоляции электрода, уменьшается по сравнению с ПМАА-покрытием. Модификация пленки ультрадисперсным политетрафторэтиленом приводит к уменьшению набухаемости композитных покрытий в 1.26–2.60 раза в зависимости от природы и концентрации добавки. Максимальный изолирующий эффект и снижение набухаемости достигается для композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС), что указывает на предпочтительное использование УПТФЭ(ЛС) для модификации ПМАА. Термическая устойчивость композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС) и матричного ПМАА практически идентична.

Ключевые слова: электрополимеризация, композит полимер/полимер, акриламид, полиметилоакриламид, ультрадисперсный политетрафторэтилен, силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36, лаурилсульфат натрия, структура, набухаемость, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0424857023100109, **EDN:** WHGVMY

ВВЕДЕНИЕ

Потребности в разнообразных по свойствам полимерных материалах огромны и постоянно растут. Полимеры позволяют сократить расходы дорогостоящих металлов и снизить их коррозионные потери, уменьшить вес и стоимость оборудования, что очень важно в автомобиле- и авиа-

строении, компьютерных технологиях, при изготовлении приборов и техники, бытовых изделий и др. Полимерные покрытия защищают металлы от воздействия агрессивных сред, придают им электроизоляционные, антисептические, антифрикционные, декоративные и другие свойства. Полимерные пленки широко используются как мембраны для баромембранных процессов, сепараторы в химических источниках тока, защитные и упаковочные материалы. Большой круг проблем, решаемых с помощью полимерных матери-

¹ По материалам XX Всероссийского Соповещения “Электрoхимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

алов, требует расширения их ассортимента, разработки новых способов получения либо усовершенствования известных технологий.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию композитных материалов на основе полимеров различной природы. Такие композиты не только аккумулируют свойства исходных компонентов, но могут придавать материалу новые функциональные характеристики. К полимерным композитам относятся сочетания полимеров, не способных к взаимному растворению друг в друге, характеризующиеся распределением частиц полимера одной природы в матрице другого полимера. Свойства таких полимер/полимерных композитов зависят как от природы полимеров, так и от количественного соотношения, агрегатного состояния, размеров частиц полимерных фракций, их распределения в объеме либо на поверхности композита.

Для создания композитов используют разные способы. Принцип получения полимерных композитов заключается в создании заранее заданной комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью тех или иных технологических приемов. Обычно это раздельный синтез полимеров с последующим механическим смешиванием либо послойным объединением разных полимеров в композит [1–7]. Однако такие подходы в большинстве случаев являются технически сложными, многостадийными и длительными, поэтому современные исследования направлены на поиск новых упрощенных технологий формирования полимер/полимерных композитов. С этих позиций внимание привлекает метод электрополимеризации (ЭП), который является одним из современных методов синтеза как непосредственно полимеров, так и формирования полимерных пленок и покрытий на металлах. На примере хорошо изученного электрохимического синтеза полиметилолакриламидной пленки (ПМАА) [8–11] показано, что процесс ЭП акриламида в водной среде протекает с высокой скоростью, в результате чего полимерный слой на катоде формируется за 5–10 мин. Полученная полимерная матрица электрохимически устойчива в диапазоне потенциалов $-1.0...+1.0$ В [12] и имеет пористую структуру [13–17], что позволило создавать на ее основе по одностадийной технологии композиционные материалы с включением наночастиц платины [12], золота [18, 19], серебра [20], диоксида титана [21]. Однако возможности одноступенчатого формирования композитов полимер/полимер, состоящих из двух или более полимеров различной природы, с использованием метода ЭП совершенно не изучены. Хотя такой подход может оказаться наиболее технологичным и перспективным. Поэтому исследования, направленные на создание новых композитных ма-

териалов по упрощенной ЭП-технологии, чрезвычайно актуальны.

Особый интерес в качестве второго полимерного компонента для внедрения в ПМАА-матрицу представляет ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) (торговая марка ФОРУМ®), получаемый методом газодинамического термодиспергирования [22–34]. Порошок УПТФЭ состоит из частиц, имеющих сферическую форму, со средним размером 0.1–1 мкм. Частицы имеют слоистую структуру и в свою очередь состоят из нанопленок толщиной 1–10 нм. Кроме того, в объеме крупной частицы имеются более мелкие составляющие в виде наночастиц диаметром ~ 10 нм, а также нановолокна с таким же диаметром [32]. При незначительном механическом воздействии на сферическую частицу происходит ее распад на составляющие нанопленки, которые обеспечивают повышенную адгезию к обрабатываемым материалам [33]. Такие пленки легко наносятся на любую твердую поверхность: металл, стекло, керамику, пластмассу.

Рентгеновские дифракционные исследования показали, что при комнатной температуре УПТФЭ представляет собой кристаллическую фазу (содержит до 80–85% кристаллической фазы), разупорядоченную вдоль оси гексагональной упаковки фторуглеродных цепочечных молекул, что выгодно отличает его от промышленного ПТФЭ Ф4, для которого эта фаза существует при температуре выше $+30^\circ\text{C}$. Ввиду того, что в политетрафторэтилене к углеродному скелету присоединяются только атомы фтора и связь углерод–фтор является одной из самых прочных, полимер обладает прекрасным сочетанием физических и химических свойств, которые невозможно найти ни в одном другом материале. Порошок УПТФЭ не смачивается водой, не растворяется ни в одном из известных растворителей и является наиболее химически стойким материалом из всех известных полимеров, обладает высокими тепло- и морозостойкостью, поверхностным натяжением и адгезией, исключительно низким коэффициентом трения (до 0.02), является одним из лучших диэлектриков. Аморфная часть имеет температуру стеклования 120°C , но даже при более низкой температуре полимер не теряет эластичности вследствие гибкости макромолекул и небольшой величины межмолекулярных сил [22–33].

Благодаря уникальному набору физико-химических характеристик, введение УПТФЭ в ПМАА-матрицу может привести к созданию композита с кардинально новыми свойствами, что указывает на целесообразность проведения исследований по формированию полимер/полимерного композита по упрощенной электрохимической технологии.

Цель настоящего исследования состоит в разработке одностадийного способа формирования композита полиметилоакриламид/ультрадисперсный политетрафторэтилен (ПМАА/УПТФЭ) и изучении его характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования ПМАА/УПТФЭ-компози- тов использовали следующие вещества: акриламид (АА) двухстадийной кристаллизация (Панеко, Россия), *N,N'*-метилден-бис-акриламид (МБАА) 98% (Панеко, Россия), формальдегид (Ф) (в/с, Нева Реактив, Россия) использовали в виде предварительно перегнанного 29–31%-ного раствора, в котором массовую долю формальдегида определяли по ГОСТ 1625-89 [35]. Хлорид цинка (97–100.5%, Scharlau, Испания) вследствие высокой гигроскопичности использовали в виде 2–4 М раствора, рН 3–4. Точную концентрацию хлорида цинка определяли комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б стандарт-титр (УралХимИнвест, Россия).

Ультрадисперсный политетрафторэтилен марки ФОРУМ® получен из продуктов пиролиза фторопласта марки Ф-4 по технологии газодинамического термодиспергирования, разработанной в Институте химии ДВО РАН [34]. Порошок УПТФЭ является однородной системой с размером частиц от 0.1 до 1.5 мкм, причем частицы с размером более 1 мкм составляют менее 2% от общего числа [24]. Средний размер частиц составляет 0.35 мкм. Частицы имеют шаровидную форму и являются сферолитами. Температура плавления 232–320°C. Твердость по Бринеллю 0.5–0.7 кг/мм². Удельное электрическое сопротивление $\geq 10^{17}$ Ом/см, диэлектрическая проницаемость 1.9–2.2, коэффициент трения по стали 0.02–0.03 [25–28, 36].

Силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36, содержание твердой фазы 50%, средний размер частиц 160 нм (ООО “Астрохим”, г. Электросталь).

Приготовление электролитов для электрополимеризации с добавками политетрафторэтилена.

1. **Растворы с УПТФЭ и поверхностно-активным веществом (ПАВ)** готовили следующим образом: в агатовой ступке растирали УПТФЭ с добавкой ПАВ и дистиллированной воды. Полученную смесь добавляли в базовую мономерную композицию и перемешивали с помощью механического диспергатора в течение 10 мин на максимальной скорости.

2. **Растворы с силоксан-акрилатной эмульсией.** Сначала отмеряли расчетное количество силоксан-акрилатной эмульсии, которая представляет собой вязкую непрозрачную жидкость белого цвета (рН 6–7). Затем смешивали ее с соответствующим количеством порошка УПТФЭ. Тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение не менее 10 мин, что обеспечивало более полное смачивание частиц порошка УПТФЭ силоксан-акрилатной эмульсией. Полученную смесь вводили в подготовленный водный раствор базового электролита и тщательно перемешивали.

Таблица 1. Состав электролитов для электрополимеризации

Базовый состав электролита	Концентрация
Акриламид	3 М
Формалин	3 М
Хлорид цинка (ZnCl ₂)	0.2 М
Добавки	
<i>N,N'</i> -метилден-бис-акриламид	0.05 М
УПТФЭ	1 г/л
ЛС	0.2–3 г/л
КЭ 13-36	0.5–3 г/л

тально перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение не менее 10 мин, что обеспечивало более полное смачивание частиц порошка УПТФЭ силоксан-акрилатной эмульсией. Полученную смесь вводили в подготовленный водный раствор базового электролита и тщательно перемешивали.

Все растворы готовили непосредственно перед началом экспериментов. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Составы электролитов для ЭП приведены в табл. 1.

Формирование композитных пленок осуществляли в режиме потенциостатического электролиза при потенциале –1.16 В (потенциостат ИРС 8.0. Сronas, Россия) при комнатной температуре без дегазации растворов и без разделения анодного и катодного пространства. Время электролиза варьировали от 1 до 10 мин в зависимости от поставленной задачи.

Катодами служили стержни из стали 12Х18Н10 ($S = 1–1.5$ см²). В качестве анодов использовали платину. Непосредственно перед проведением электрохимических экспериментов поверхность всех электродов обезжиривали пастой из мелкодисперсного оксида магния, тщательно промывали дистиллированной водой.

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. В качестве электролитического моста использовали капилляр Луггина.

Электролиз проводили в двух режимах: без перемешивания и в режиме перемешивания на магнитной мешалке ПЭ-6100.

Снятие полимерных пленок с электродов осуществляли путем растворения в 0.1 М HCl подложки цинка, восстанавливающегося на катоде одновременно с формированием полимерного слоя.

Для исследования структуры, морфологии и микрорельефа полимерных пленок использовали

сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Advance D-8 Bruker (Германия).

Размер частиц определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на Несус S 3-Mikropix (Германия).

Оптические свойства пленок оценивали по изменению светопропускания на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 (Япония).

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе Q-1500, в открытом платиновом тигле, на воздухе. Масса навески около 100 мг, скорость нагревания 2.5°C/мин.

Набухаемость L покрытий рассчитывали по уравнению:

$$L = [(m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}) / m_{\text{сух}}] \times 100\%,$$

где $m_{\text{наб}}$ — масса набухшей пленки, $m_{\text{сух}}$ — масса сухой пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перспективным методом синтеза полимеров, формирования покрытий и пленок на металлах является метод ЭП, основанный на электролизе системы, содержащей мономер, электролит и растворитель. Этот метод имеет ряд преимуществ перед химическими, механическими и некоторыми электрохимическими способами аналогичного назначения, поскольку продуктом реакции является пленка, локализованная на поверхности электрода. Другим достоинством является достаточно строгая стехиометрия процесса, позволяющая получать чистый продукт. И, наконец, кинетику формирования и свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. С точки зрения практической реализации, главные преимущества метода — быстрота и одностадийность, что позволяет исключить из технологической схемы ступени предварительного синтеза полимера и его последующее растворение, расплавление или диспергирование перед нанесением на подложку. Метод позволяет формировать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложной конфигурации. Возможно также изготовление пленочных мембран для баромембранной фильтрации и электродиализа. Синтез легко осуществляется при атмосферном давлении и температуре в водной среде, являющейся самым дешевым и экологичным растворителем [8–10, 13–17].

Современное развитие ЭП, как указано выше, направлено на создание полимерных композитных материалов с включением в полимерную матрицу наночастиц металлов либо оксидов металлов [12, 18–21]. В настоящей работе внимание направлено на изучение возможностей электро-

химического формирования композитов полимер/полимер. При этом в качестве компонентов, перспективных для образования композита с новыми свойствами, выбраны акриламид, образующий ПМАА в процессе ЭП, и ультрадисперсный политетрафторэтилен $[-C_2F_4-]_n$.

Поскольку УПТФЭ не смачивается ни водой, ни большинством органических растворителей, основная сложность при его введении в водный раствор мономеров заключается в создании агрегативно устойчивой дисперсии. Эта проблема может быть решена с помощью введения в электролит ПАВ либо других растворимых в воде добавок, которые смогли бы придавать частицам УПТФЭ лиофильные свойства. Обычно адсорбция ПАВ приводит к значительному понижению поверхностного натяжения, что может способствовать равномерному распределению частиц УПТФЭ в объеме электролита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методики создания устойчивых водных дисперсий УПТФЭ,
- изучить влияние природы стабилизирующих добавок на формирование полимерного композита,
- разработать способ одностадийного введения УПТФЭ в базовую полимерную матрицу,
- исследовать структуру и физико-химические свойства полимерных композитов.

Для решения поставленных задач прежде всего нами был проведен скрининг более 10 ПАВ различной природы: анионных, катионных и неионогенных. В их число входили следующие вещества:

1. Лаурилсульфат натрия (ЛС)
2. Comperlan Cod (ДЭА)
3. Неонол АФ 9-12
4. Пента-476
5. Dehyton PK 45 (кокамидопропилбетаин)
6. Арквад (алкилдиметилбензиламмоний хлорид)
7. Пента-4604
8. Алкилсульфонат
9. Glucorop 650 (кокогликозид)
10. Triton X-305
11. Силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36

Большинство из вышеперечисленных ПАВ не дали желаемого результата. Полученные при их использовании рабочие растворы были нестабильными и не годились для дальнейших исследований. Поэтому по итогам скрининга с учетом того, что в большинстве случаев время синтеза ПМАА пленки составляет 5–10 мин, нами были выбраны три добавки различной природы, при введении которых в мономерную композицию

время агрегативной устойчивости дисперсии позволяет формировать полимерное покрытие на катоде (табл. 2). Однако устойчивость дисперсий с Triton X-305 (полиэтиленгликоля моно-тетраметилбутанол-фениловый эфир), который относится к неионогенным поверхностно-активным веществам, имеющим в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилфенол) и гидрофильный фрагменты, была довольно низкой. Поэтому мы отказались от его использования и все дальнейшие исследования проводили с добавкой в электролит лаурилсульфата натрия либо эмульсии КЭ 13-36.

Лаурилсульфат натрия (натриевая соль лаурилсульфокислоты) — поверхностно-активное амфифильное вещество *анионного* типа. Адсорбируясь на поверхности частиц УПТФЭ анионы лаурилсульфокислоты придают поверхности отрицательный заряд. Далее формируется потенциалообразующий слой с участием ионов Zn^{2+} (базовый электролит содержит 0.2 М хлорида цинка), и ξ -потенциал приобретает положительное значение. В результате частицы политетрафторэтилена могут перемещаться в сторону катода, захватываться растущей ПМАА-матрицей и встраиваться в покрытие.

КЭ 13-36 — силоксан-акрилатная водная эмульсия, содержащая 50% твердой фазы со средним размером частиц 160 нм. Она характеризуется чрезвычайно высокой коллоидной стабильностью — электрокинетический потенциал частиц

Таблица 2. Устойчивость водных дисперсий политетрафторэтилена

Добавка	Время устойчивости дисперсии, мин
Triton X-305	3–5
Лаурилсульфат натрия	20–60
КЭ 13-36	Несколько месяцев

при pH 3–10 составляет $-40 \dots -70$ мВ, что обеспечивает устойчивость эмульсии. Как показано в работах [37, 38], такая эмульсия может частично или полностью покрывать поверхность УПТФЭ (рис. 1). Причем, если исходить из диаметра частиц УПТФЭ (0.3–1 мкм) и КЭ 13-36 (160 нм), максимальное число частиц эмульсии, способное поместиться на частице УПТФЭ, составляет от 14 до 156.

В соответствии с публикациями [37, 38], электролит, содержащий УПТФЭ, КЭ 13-36 и воду, представляет собой сложную композицию с дисперсной фазой, образованной микрокапсулами, содержащими нерастворимые твердые частицы УПТФЭ, находящиеся в “оболочке” силоксан-акрилатной эмульсии, и гомогенно распределенными в водной дисперсионной среде, где силоксан-акрилатная эмульсия играет роль эмульгатора. Хвост двухполярной молекулы эмульгатора связан с твердой частицей, а голова за счет электростатического взаимодействия отталкивается

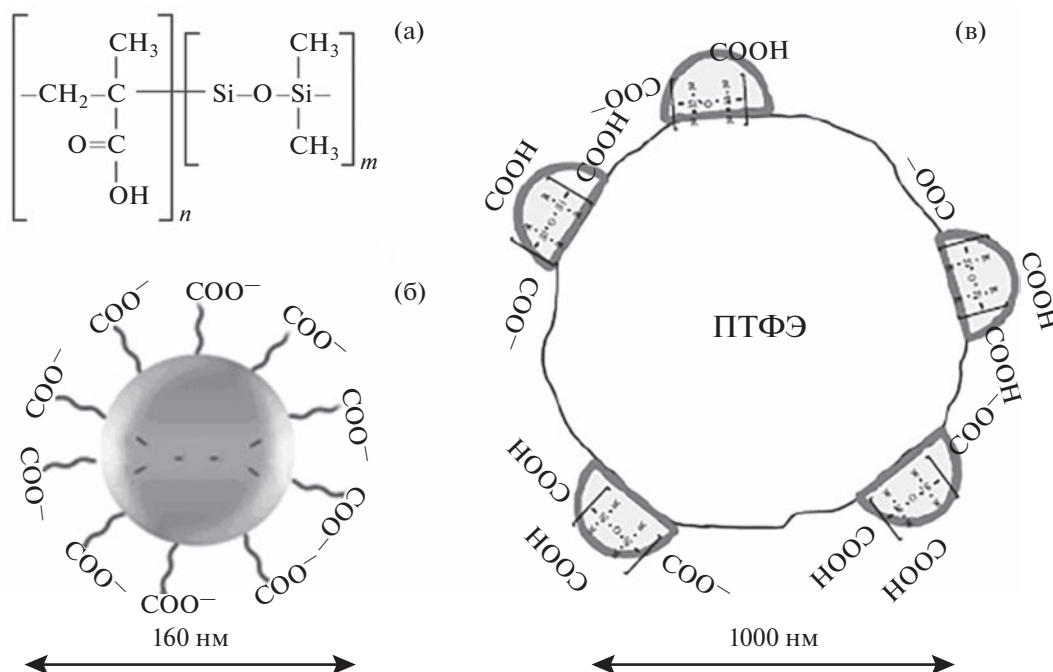


Рис. 1. Структурная формула силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 (а) и строение мицеллы эмульсии в воде (б) [37]; схема строения дисперсной частички в электролите (в) [38].

Таблица 3. Содержание углерода, кислорода и фтора в полимерном ПМАА/УПТФЭ-композите

Часть пленки	Содержание элементов, ат. %		
	С	О	F
А	16.56 ± 8.68	34.97 ± 4.97	48.47 ± 10.34
Б	45.20 ± 1.64	—	54.80 ± 1.43
В	32.40 ± 1.84	7.69 ± 1.32	59.91 ± 1.05

от других молекул эмульгатора, не давая твердым частицам соединяться, что обеспечивает их взвешенное состояние и стабильность электролита. Такой электролит сохраняет устойчивость при значительных концентрациях частиц УПТФЭ (до 60 г/л), что обеспечивает их высокое содержание в формируемых в его присутствии покрытиях и определяет их высокие гидрофобные и антифрикционные свойства, коррозионную стойкость и износостойкость.

Благодаря наличию COO^- -групп в КЭ 13-36-эмульсии, частицы УПТФЭ/КЭ 13-36 имеют отрицательный заряд и теоретически должны отталкиваться от поверхности катода, исключая встраивание УПТФЭ в полимерный композит. Однако, в соответствии с литературными данными [39], акриламид в водной среде образует комплекс с гидролизированным ионом цинка, структура которого представляет шестичленный цикл с избыточным положительным зарядом. Благодаря этому возможно образование новых связей между отрицательно заряженными частицами УПТФЭ/КЭ 13-36 и положительно заряженным мономерным комплексом и их совместное перемещение к катоду с одновременным встраиванием частиц УПТФЭ в растущую матрицу полиметилолакриламида и формирование композита ПМАА/УПТФЭ.

Несмотря на то, что достаточно устойчивые дисперсии ультрадисперсного политетрафторэтилена образуются при добавлении в электролизный мономерный раствор лаурилсульфата натрия либо силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36, первоначально для повышения однородности дисперсий нами был использован режим перемешивания раствора в процессе электролиза. Однако при таком режиме формирующиеся на катоде пленки были неравномерными, бугристыми, наблюдались осцилляции тока. Поэтому в дальнейших экспериментах такой режим не использовали.

Было установлено, что во всех случаях в процессе ЭП формируемое на катоде пленочное покрытие представляет композит, состоящий из ПМАА и УПТФЭ. На это в первую очередь указывает изменение окраски пленки от бесцветной, характерной для ПМАА, до молочно-белой (цвет УПТФЭ), что однозначно подтверждает включе-

ние частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена в ПМАА-матрицу. Об этом же свидетельствуют СЭМ-изображения пленок, сформированных из мономерной композиции с добавкой УПТФЭ и ЛС, а также энергодисперсионный анализ, подтверждающий наличие фтора в сформированном на катоде покрытии (рис. 2, табл. 3).

Из рис. 2 следует, что частицы УПТФЭ распределены как на поверхности, так и в объеме пленки. Эти данные однозначно свидетельствуют, что формируемая на катоде в процессе ЭП пленка представляет собой композитный материал ПМАА/УПТФЭ. Механизм формирования такого композита следующий: в процессе электролиза на электроде формируется ПМАА пленка, которая обволакивает и захватывает частицы УПТФЭ, включая их в свою матрицу, в результате чего формируется двухкомпонентный композит. Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность одностадийного электрохимического формирования полимер/полимерного композита ПМАА/УПТФЭ.

Включение УПТФЭ в ПМАА-матрицу подтверждают и результаты рентгенофазового анализа. Ранее проведенные РФА-исследования показали, что матричная ПМАА-пленка является аморфной [12]. Тогда как в ПМАА/УПТФЭ-композите на аморфном гало четко прослеживается присутствие кристаллической фазы (рис. 3а), характерной для УПТФЭ (рис. 3б).

Спектрофотометрические исследования показали, что введение УПТФЭ в пленку приводит к значительному изменению оптических свойств формируемого композита (рис. 4). Как видно из рисунка, пропускание света через пленку максимально для бесцветного и прозрачного ПМАА (рис. 4, кривая 1). Добавление белого порошка УПТФЭ/ЛС в ПМАА-матрицу заметно снижает этот показатель (рис. 4, кривая 2). Еще больше уменьшает пропускание света через пленку добавление в электролит эмульсии КЭ 13-36 (рис. 4, кривая 3), а также одновременное присутствие УПТФЭ и КЭ 13-36, имеющих белую окраску (рис. 4, кривая 4).

На начальном этапе исследований нами была изучена динамика формирования ПМАА/УПТФЭ-композитного покрытия на катоде (рис. 5). Как следует из рисунка, в начальный момент электролиза при постоянном потенциале $E = -1.16$ В наблюдается скачок тока ($i_{\text{макс}}$), соответствующий рабочему потенциалу. Введение в электролизный раствор непроводящих добавок УПТФЭ, ЛС, КЭ 13-36 приводит во всех случаях к значительному уменьшению максимума плотности тока, что обусловлено осаждением на поверхности электрода непроводящих частиц и уменьшением рабочей площади поверхности электрода. При этом для всех добавок уменьшение максимума тока тем боль-

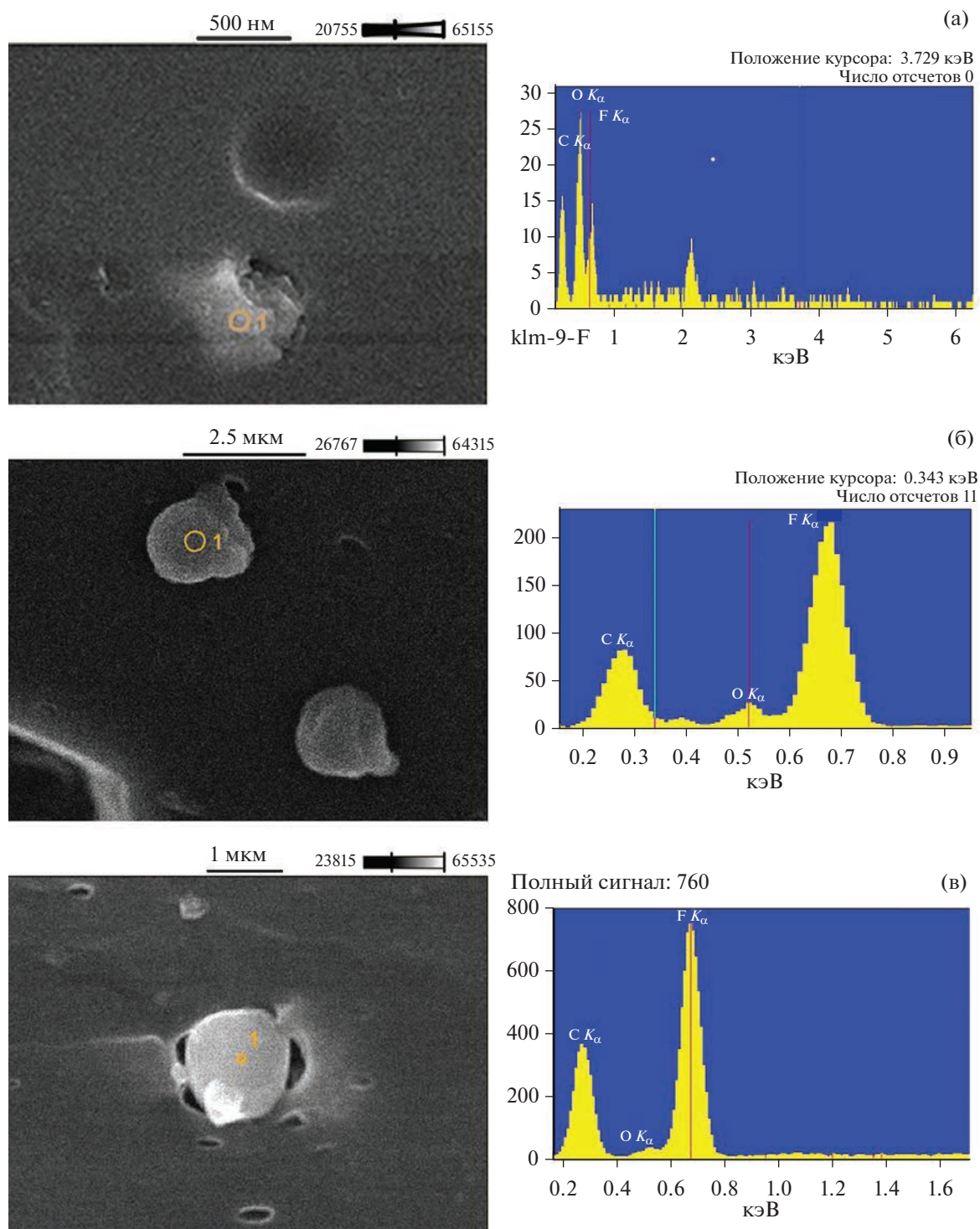


Рис. 2. СЭМ-изображения и энергодисперсионные спектры ПМАА/УПТФЭ/ЛС-композитных пленок: а — измельченная пленка, б — поверхность пленки, в — поперечное сечение пленки.

ше, чем выше концентрация добавки. Эксперименты показали, что наибольшее снижение $i_{\text{макс}}$ происходит в присутствии УПТФЭ и ЛС (рис. 5, кривая 4), что указывает на наилучшую изолирующую способность композита ПМАА/УПТФЭ/ЛС.

В процессе электролиза вследствие изоляции электрода растущей полимерной пленкой и увеличения толщины слоя покрытия плотность рабочего тока постепенно снижается, достигая через 10 мин минимального значения ($i_{\text{ост}}$), указы-

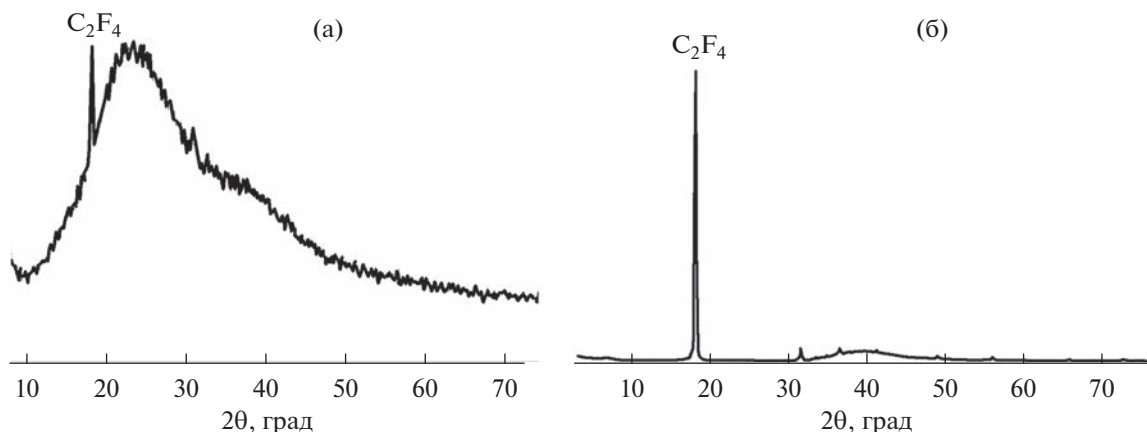


Рис. 3. Рентгенограммы композита ПМАА/УПТФЭ/ЛС (а), и УПТФЭ (ФОРУМ®) (б).

вающего на завершение роста ПМАА/УПТФЭ-композитного покрытия (рис. 6а). Величина остаточного тока зависит от продолжительности электролиза и толщины (массы) пленки. Следует отметить, что остаточный ток не достигает нулевого значения, поскольку пленка содержит некоторое количество сорбированного электролита вследствие набухаемости. Эксперименты показали, что в режиме перемешивания плотность остаточного тока может периодически возрастать, что связано с частичным отрывом изолирующего полимерного слоя от поверхности электрода турбулентными потоками. При отсутствии перемешивания $i_{\text{ост}}$ снижается монотонно с увеличением времени электролиза (рис. 6б).

Масса покрытия возрастает с увеличением времени синтеза как для сухой, так и набухшей пленки (рис. 7а). Данная зависимость не является линейной, поскольку, во-первых, по мере изоляции электрода плотность тока, от которой зависит скорость ЭП и количество образовавшегося

вещества, снижается, во-вторых, растущая пленка лимитирует подвод (диффузию) мономера и УПТФЭ из раствора к поверхности электрода.

Эксперименты показали, что внедрение исследуемых добавок в ПМАА-матрицу позволяет снизить набухаемость композитных пленок. Снижение набухаемости, связанное с иммобилизацией в пленку лиофобных компонентов, зависит от природы модифицирующей добавки, от ее концентрации и времени ЭП. Как следует из рис. 7б, значительное снижение набухаемости для всех добавок достигается уже при концентрации 0.5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации слабо влияет на этот показатель. При этом при условии одинаковой концентрации добавки введение в базовый электролит эмульсии КЭ 13-36 снижает набухаемость в 1.25 раза (рис. 7б, кривая 1), тогда как одновременное добавление смеси УПТФЭ и КЭ13-36 уменьшает L в 1.35 раза (рис. 7б, кривая 2). Однако максимальное снижение набухаемости в 1.60 раза достигается в присутствии в электролите

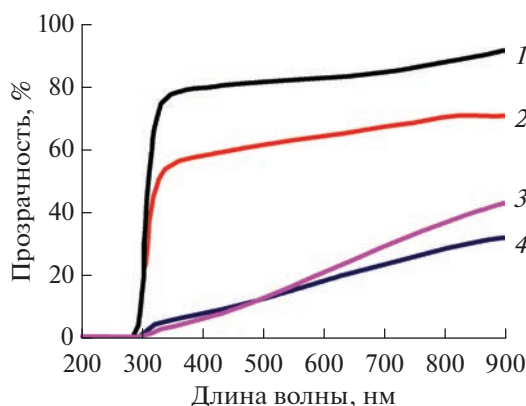


Рис. 4. Пропускание света сквозь пленку: 1 – ПМАА; 2 – композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС; 3 – композит ПМАА/КЭ 13-36; 4 – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36.

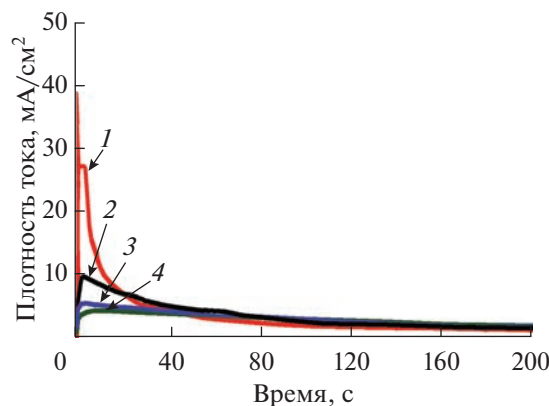


Рис. 5. Изменение плотности тока в процессе электрополимеризации. 1 – ПМАА, 2 – ПМАА/КЭ 13-36, 3 – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36, 4 – ПМАА/УПТФЭ(ЛС).

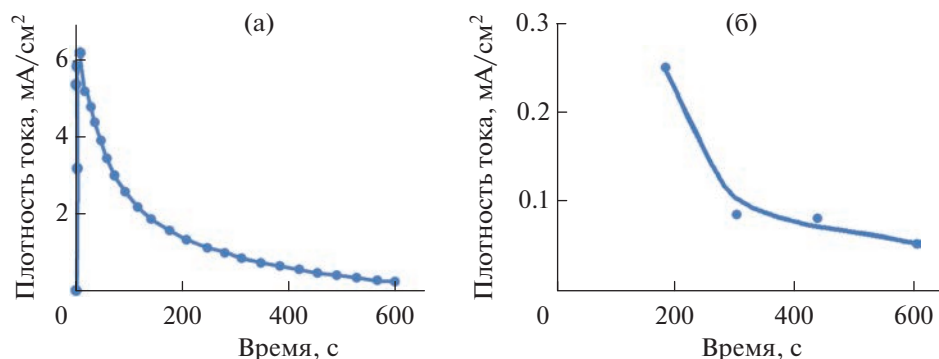


Рис. 6. Динамика изменения плотности рабочего тока (а) и остаточного тока (б) в процессе электрополимеризации. Композит ПМАА/УПТФЭ(ЛС).

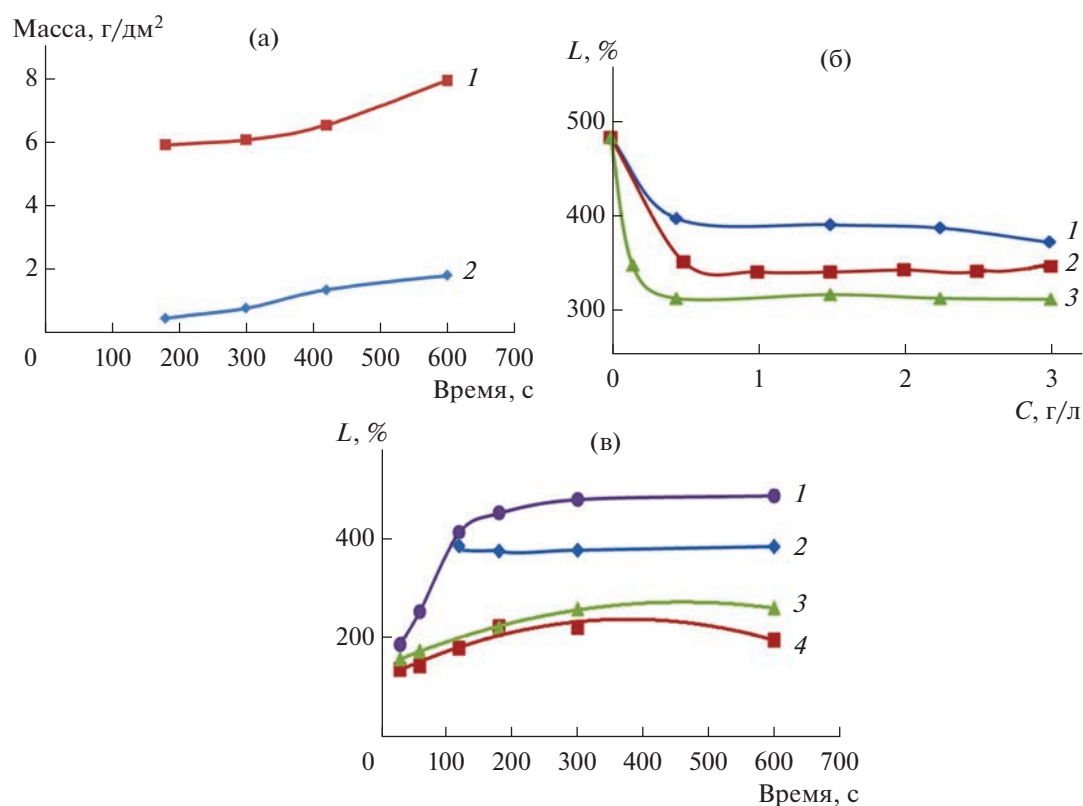


Рис. 7. Зависимость: массы набухшей (1) и сухой (2) ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-пленки от времени электролиза (а), набухаемости от концентрации добавки (б) и от природы добавки (в). Время электролиза 300 с (б), продолжительность набухания 600 с (в). Состав композитной пленки (б): ПМАА/КЭ13-36 (1), ПМАА/УПТФЭ/КЭ13-36 (2), ПМАА/УПТФЭ(ЛС) (3). Состав композитной пленки (в): ПМАА (1), ПМАА/КЭ13-36 (2), ПМАА/УПТФЭ/КЭ13-36 (3), ПМАА/УПТФЭ(ЛС) (4). Концентрация добавки: ЛС – 2.5 г/л (а, в), КЭ13-36 2.5 г/л (в).

УПТФЭ и ЛС (рис. 7б, кривая 3), т.е. использование такого электролита является наиболее эффективным.

Динамика изменения набухаемости в зависимости от природы модифицирующих добавок при одинаковой их концентрации представлена на рис. 7в. Анализ кривых показывает, что в течение примерно 100 с выдержки набухаемость пленки

возрастает, что обусловлено диффузией воды в пленку, и достигает предельного значения через 600 с. При этом для всех использованных добавок набухаемость композитных пленок ниже по сравнению с матричной пленкой ПМАА (рис. 7в, кривая 1) соответственно в 1.25 (ПМАА/КЭ13-36, рис. 7в, кривая 2), 1.90 (ПМАА/УПТФЭ/КЭ13-36, рис. 7в, кривая 3) и 2.60 (ПМАА/УПТФЭ(ЛС),

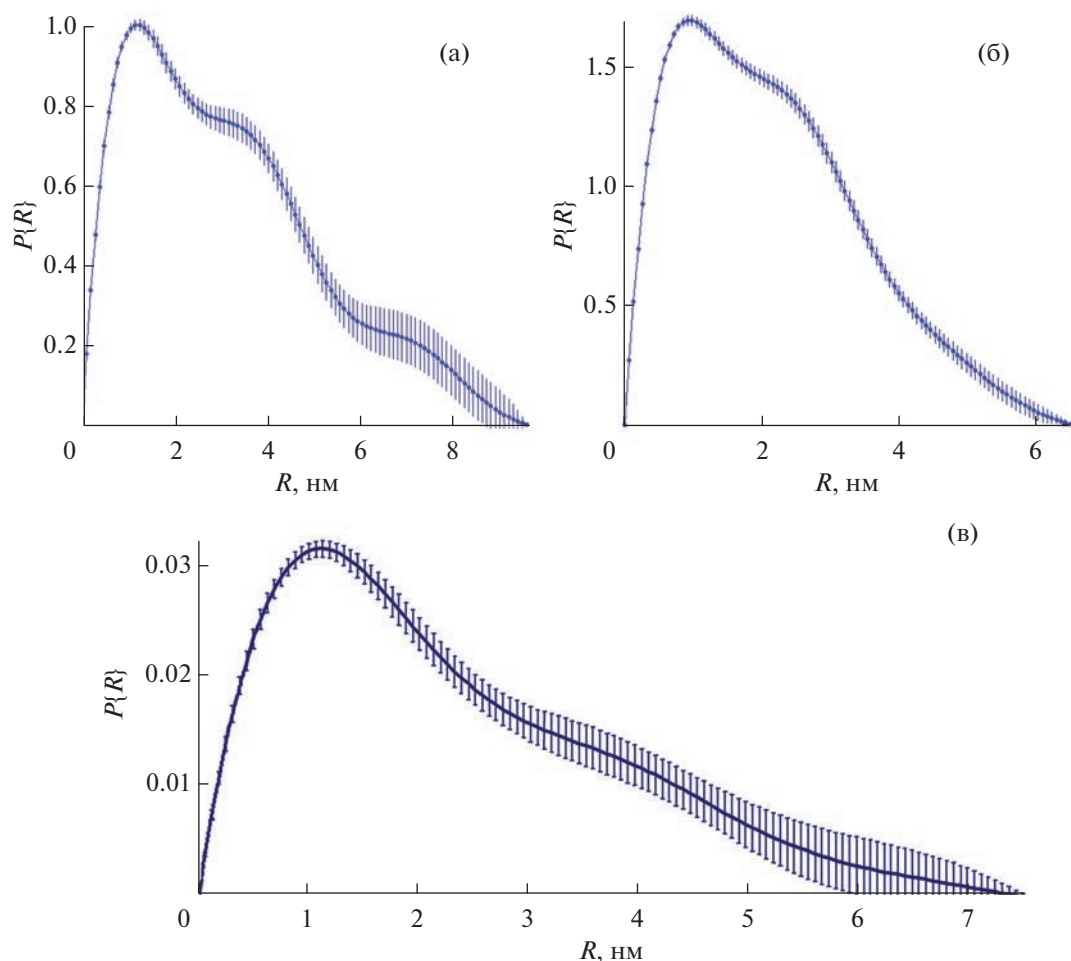


Рис. 8. Спектры малоуглового рассеяния в пленках: а – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36; б – ПМАА/УПТФЭ/ЛС, в – ПМАА.

рис. 7в, кривая 4) раза. Из этих данных следует, что использование УПТФЭ(ЛС) для модификации ПМАА-пленок является наиболее эффективным по сравнению с другими добавками.

Размер и форму частиц УПТФЭ, встраиваемых в пленку, оценивали как с помощью микроскопических исследований (рис. 2), так и методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Этот метод исследования применяется для изучения надатомной структуры вещества при упругом малоугловом рассеянии рентгеновского излучения на неоднородностях вещества, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне (1–100 нм). При исследовании зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния можно определить такие характеристики наноразмерных элементов, как размер, радиус, форма, ориентация и распределение по размерам. Данные МУРР показали, что в образцах ПМАА/УПТФЭ-композитов содержатся частицы как сферической, так и несферической формы (асимметрич-

ная форма кривой) (рис. 8). Радиус частиц в композитных пленках ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36, содержащих одновременно УПТФЭ и силоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36 (рис. 8а), лежит в интервале ~2–10 нм (средний радиус 2.68 ± 0.133 нм). Размер частиц может возрастать как за счет агломерации сферических частиц, так и вследствие захвата в композитную пленку других нанометровых фрагментов, присутствующих в порошке УПТФЭ и эмульсии КЭ 13-36. Тогда как в пленках, сформированных с добавкой УПТФЭ и ЛС (рис. 8б, композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС), основная масса наноразмерных частиц имеет радиус ~1–3 нм, более крупные частицы с радиусом ~7–10 нм отсутствуют. Для этого композита средний радиус частиц немного меньше и составляет 1.77 ± 0.04 нм. На основании этих данных можно сделать вывод, что агломерация частиц УПТФЭ в присутствии ЛС минимальная.

По данным МУРР, исходная матричная пленка ПМАА содержит следовое количество частиц с

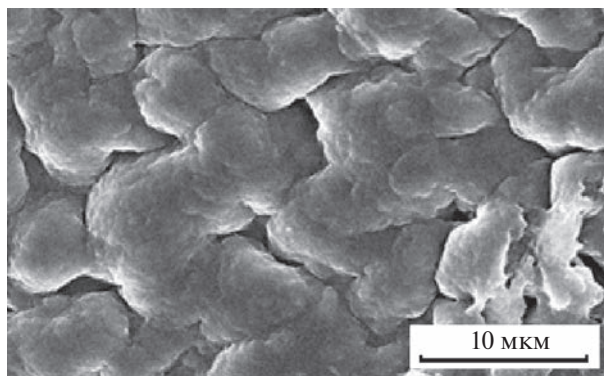


Рис. 9. СЭМ-микрофотография поверхности композитной ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-пленки.

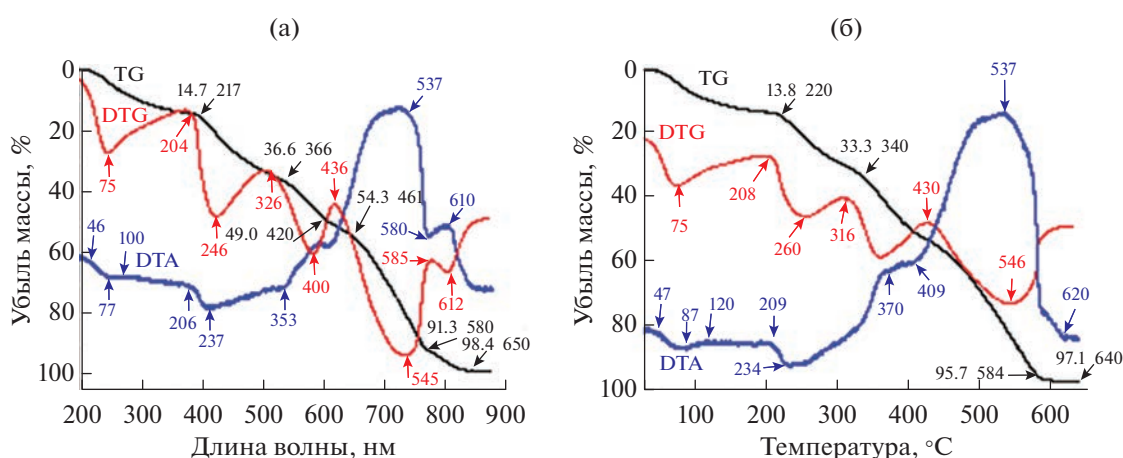


Рис. 10. Термическая устойчивость ПМАА (а) и ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-композита (б).

Таблица 4. Зависимость потери массы от температуры для ПМАА-матрицы и ПМАА/УПТФЭ-композита

Температура, °C	Убыль массы, %	
	ПМАА	ПМАА/УПТФЭ(ЛС)
100	8.0	8.0
217	14.7	—
220	—	13.8
340	—	33.3
366	36.6	—
461	54.3	—
584	—	95.7
640	—	97.1
650	98.4	—

радиусом $\sim 1\text{--}6$ нм (рис. 8в), поэтому при анализе кривых на рис. 8а и 8б этими данными можно пренебречь, поскольку интенсивность сигналов в случае ПМАА в 30–50 раз ниже, чем для композитов ПМАА/УПТФЭ с добавками КЭ 13-36 и ЛС. Таким образом, МУРР- и СЭМ-исследования показали, что формируемые в процессе электрополимеризации композитные ПМАА/УПТФЭ-пленки включают в свою матрицу как крупные частицы микронного размера (рис. 2), так и наноразмерные частицы (рис. 8).

СЭМ-исследования поверхности пленки показали, что в целом ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-композитная пленка имеет чешуйчатую структуру (рис. 9).

Сравнительные результаты термогравиметрического анализа ПМАА-пленки и ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-композита приведены на рис. 10 и в табл. 4.

Анализ термограмм (рис. 10) показал, что фазовые превращения для матричного полимера ПМАА и композита ПМАА/УПТФЭ происходят

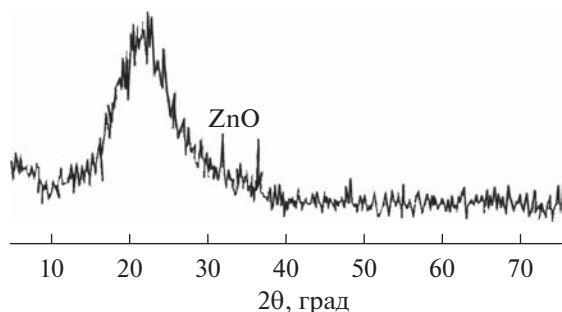


Рис. 11. Рентгенограмма образца ПМАА/УПТФЭ(ЛС) после термоотжига.

практически при одинаковых температурах. Потеря массы при температуре до 100°C минимальна и связана с испарением остаточной воды. Дальнейшие превращения связаны с плавлением и удалением низкомолекулярных фракций (217–220°C), разложением органической фазы (340–460°C) и деградацией полимеров (640–650°C). Сравнение убыли массы (табл. 4) показало, что введение УПТФЭ в ПМАА-матрицу практически не влияет на термическую устойчивость композитного материала, о чем можно судить по близким значениям температуры, соответствующей ~30% потери массы (ПМАА, 366°C, 36.6%; ПМАА/УПТФЭ(ЛС), 340°C, 33.3%).

После термоотжига пленок остается неорганическая фракция, которая, по данным РФА, является оксидом цинка. Это — не полностью удаленный при отделении пленки от подложки металлический цинк, при нагревании перешедший в ZnO (рис. 11). Его доля в композите очень мала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования впервые показали возможность одностадийного электрохимического формирования композита ПМАА/УПТФЭ, состоящего из двух непроводящих полимерных фаз. Установлено, что при введении УПТФЭ в мономерную композицию, содержащую акриламид, формальдегид, *N,N'*-метилена-бис-акриламид и хлорид цинка, электролиз в потенциостатическом режиме приводит к электрохимическому инициированию полимеризации акриламида с формированием ПМАА-пленки на катоде и одновременному захвату частиц УПТФЭ растущей полимерной матрицей, в результате чего формируется ПМАА/УПТФЭ-композит. Внедрение УПТФЭ в ПМАА-матрицу подтверждено методами РФА, СЭМ, МУРР-спектрофотометрии.

Разработана методика создания устойчивых водных дисперсий ультрадисперсного политетрафторэтилена. Установлено, что стабильность дисперсии зависит от природы и концентрации

стабилизирующей добавки. Наиболее эффективными стабилизаторами дисперсии УПТФЭ в водном мономерном растворе являются лаурилсульфат натрия и силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36.

По данным МУРР и СЭМ установлено, что композит включает как крупные (~1 мкм), так и наноразмерные (2–10 нм) частицы УПТФЭ. Средний радиус частиц включения составляет 2.60 и 1.70 нм в присутствии КЭ 13-36 и лаурилсульфата натрия соответственно. При этом агломерация частиц в кластеры большего диаметра как сферической, так и несферической формы более выражена в дисперсиях с добавкой КЭ 13-36, чем в присутствии ЛС.

Методами СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучена морфология поверхности и элементный состав ПМАА/УПТФЭ-композита. Установлено, что частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена распределены в объеме ПМАА-пленки в виде отдельных включений.

Цвет композитных пленок, сформированных в присутствии УПТФЭ и КЭ 13-36, имеющих белую окраску, изменяется из бесцветного и прозрачного, характерного для ПМАА, до молочно-белого, соответствующего цвету добавок. Одновременно снижается светопропускаемость композитных пленок, достигая минимального значения для ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36-композита вследствие гомогенного распределения эмульсии в полимере, в отличие от локального включения частиц УПТФЭ.

Масса ПМАА/УПТФЭ-композитной пленки возрастает с увеличением времени электрополимеризации, а остаточный ток, характеризующий степень изоляции электрода, снижается. Установлено, что наилучшей изолирующей способностью обладает композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС. Набухаемость ПМАА/УПТФЭ-пленки зависит от природы и концентрации модифицирующей добавки. Снижение *L* составляет соответственно 1.25 и 1.35 раза при одинаковой концентрации КЭ 13-36 и УПТФЭ/КЭ13-36 в электролите. Тогда как совместное введение УПТФЭ и ЛС в базовый электролит в той же концентрации приводит к уменьшению набухаемости в 1.60 раза. Для этой добавки увеличение времени набухания до 600 с позволяет дополнительно снизить *L* в 2.6 раза по сравнению с ПМАА. Таким образом, использование УПТФЭ/ЛС для модификации ПМАА-пленок является наиболее эффективным.

Термогравиметрический анализ показал, что фазовые превращения для ПМАА матричного полимера и композита ПМАА/УПТФЭ происходят практически при одинаковой температуре с идентичной потерей массы. Следовательно, введение УПТФЭ(ЛС) в ПМАА-матрицу практиче-

ски не влияет на термоустойчивость сформированного композита.

По результатам проведенных исследований и совокупности полученных данных можно сделать вывод, что внедрение в базовую полиметилолакриламидную матрицу ультрадисперсного политетрафторэтилена, стабилизированного лаурилсульфатом натрия, позволяет значительно снизить набухаемость и улучшить изоляционные свойства композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС) по сравнению с исходным ПМАА.

Предложенный подход, включающий стадию электрополимеризации мономеров, позволяет формировать в режиме потенциостатического электролиза композиты, состоящие из двух непереходящих полимерных фаз, в течение одной кратковременной стадии, не превышающей 10 мин электролиза. Разработанный метод может быть использован для создания композитных материалов с включением не только УПТФЭ, но и других нерастворимых в воде порошкообразных непроводящих материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева, О.В., Сипкина, Е.И. Полимерные композиты и их свойства. *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. № 2. С. 192. [Lebedeva, O.V. and Sipkina, E.I., Polymer composites and their properties, *Proceedings of Universities. Appl. Chem. and Biotechnol.* (in Russian), 2022, vol. 12, no. 2, p. 192.]
2. Kimble, L.D. Fakirov, S., and Bhattacharyya, D., Poly(L-lactic acid)/poly(glycolic acid) microfibrillar polymer-polymer composites: Preparation and viscoelastic properties, *AIP Conf. Proc.*, 2015, vol. 1664, 060011. <https://doi.org/10.1063/1.4918429>
3. Колосова, А.С., Сокольская, М.К., Виткалова, И.А., Торлова, А.С., Пикалов, Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение. *Международ. журн. прикл. и фундамент. исследований*. 2018. № 5-1. С. 245. [Kolossova, A.S., Sokolovskaya, M.K., Vitkalova, I.A., Torlova, A.S., and Pikalov, E.S., Modern polymer composite materials and their application, *Modern Problems of Science and Education*, 2018, no. 5-1, p. 245.]
4. Shields, R.J., Bhattacharyya, D., and Fakirov, S., Fibrillar polymer-polymer composites: morphology, properties and applications, *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43 (20), p. 6758.
5. Колосова, А.С., Сокольская, М.К., Виткалова, И.А., Торлова, А.С., Пикалов, Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов. *Фундамент. исследования*. 2017. № 10-3. С. 459. [Kolossova A.S., Sokolovskaya, M.K., Vitkalova, I.A., Torlova, A.S., and Pikalov, E.S., Fillers for modification of modern polymer composite materials, *Fundamental Res.* (in Russian), 2017, no. 10-3, p. 459.]
6. Friedrich, K., Evstatiev, M., Fakirov, S., Evstatiev, O., Ishii, M., and Harrass, M., Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties, *Composites Sci. and Technol.*, 2005, vol. 65, no. 1, p. 107.
7. Evstatiev, M., Fakirov, S., Bechtold, G., and Friedrich, K., Structure-property relationships of injection- and compression-molded microfibrillar-reinforced PET/PA-6 composites, *Advances in Polymer Technol.*, 2000, vol. 19, no. 4, p. 249.
8. Колзунова, Л.Г. Электрохимическое иницирование полимеризации мономеров. *Функциональные полимерные пленки и покрытия на металлах, в Электрохимия органических соединений в начале XXI века*. Под ред. Гультай, В.П., Кривенко, А.Г., Томилова, А.П., М.: Спутник, 2008. С. 429-495. [Kolzunova, L.G. *Electrochemical initiation of polymerization of monomers. Functional polymer films and coatings on metals in Electrochemistry of organic compounds at the beginning of the XXI century*. Eds. Gultai, V.P., Krivenko, A.G., and Tomilov, A.P. (in Russian), M: Sputnik, 2008, p. 429.]
9. Карпенко, М.А., Карпенко, А.А., Колзунова, Л.Г. In situ исследование электросополимеризации акриламида и метиленабисакриламида. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1206. [Karpenko, M.A., Karpenko, A.A., and Kolzunova, L.G., In situ study of electropolymerization of acrylamide, formaldehyde, and N,N'-methylene-bis-acrylamide, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1144.]
10. Kolzunova, L.G., *Electropolymerization as the Method of Producing of Functional Polymer Films and Coatings*, Eds, Stefan A. Romano and George P. Sommers. Series: Materials Science and Technologies. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc. USA. 2011.
11. Карпенко, М.А., Колзунова, Л.Г. Иницирование электрополимеризации акриламида и формальдегида металлическим цинком в водной среде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1170. [Karpenko, M.A. and Kolzunova, L.G., Initiation of the electropolymerization of acrylamide and formaldehyde by metallic zinc in an aqueous medium, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1091.]
12. Щитовская, Е.В., Колзунова, Л.Г., Курявый, В.Г., Слободюк, А.Б. Электрохимическое формирование и свойства полиметилолакриламидной пленки с включением частиц платины. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1235. [Shchitovskaya, E.V., Kolzunova, L.G., Kuryavii, V.G., and Slobodyuk, A.B., Electrochemical formation and properties of polymethylolacrylamide film with inclusion of platinum particles, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1097.]

13. Kolzunova, L.G. and Barinov, N.N., The supramolecular structure of ultrafiltration membranes synthesized by electropolymerization, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, vol. 374, no. 4, p. 746.
14. Колзунова, Л.Г., Гребень, В.П., Супонина, А.П. Определение характеристик пористой структуры электросинтезированных ультрафильтрационных мембран по их электросопротивлению. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 1452. [Kolzunova, L.G., Greben, V.P., and Suponina, A.P., Determining characteristics of the porous structure of electrochemically synthesized ultrafiltration membranes from their electroresistance, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol.39, p. 1300.]
15. Колзунова, Л.Г. Особенности формирования надмолекулярной структуры полиакриловых пленок, синтезированных методом электрополимеризации. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 380. [Kolzunova, L.G., Formation of supramolecular structure of electropolymerized acryl films, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 380.]
16. Колзунова, Л.Г., Карпенко, А.А., Карпенко, М.А., Удовенко, А.А. Электрохимический синтез пористых полимерных пленок. *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Менделеева)*. 2005. Т. XLIX. № 5. С. 137. [Kolzunova, L.G., Karpenko, A.A., Karpenko, M.A., and Udoenko, A.A., Electrochemical synthesis of porous polymer films, *Russ. Chem. J. (ZHRHO named after Mendeleev)* (in Russian), 2005, vol. XLIX, no. 5, p. 137.]
17. Карпенко, М.А., Колзунова, Л.Г., Карпенко, А.А. Структурные и морфологические исследования электросинтезированных полиакриламидных ультрафильтрационных мембран. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 100. [Karpenko, M.A., Kolzunova, L.G., and Karpenko, A.A., Structural and morphological studies of electrosynthesized polyacrylamide ultrafiltration membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 89.]
18. Kolzunova, L., Shchitovskaya, E., and Karpenko, M., Polymethylolacrylamide/AuNPs Nanocomposites: Electrochemical Synthesis and Functional Characteristics, *Polymers*, 2021, vol. 13 (14), 2382.
19. Kolzunova, L., Shchitovskaya, E., Karpenko, M., Characteristics of electrochemical formation and catalytic properties of polymethylolacrylamide/AuNPs composite, *Appl. Nanosci.*, 2022, vol. 12, p. 3363. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02311-7>
20. Щитовская, Е.В., Колзунова, Л.Г., Карпенко, М.А. Электрохимическая иммобилизация наночастиц серебра в полиметилолакриламидную матрицу. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 397. [Shchitovskaya, E.V., Kolzunova, L.G., and Karpenko, M.A., Electrochemical immobilization of silver nanoparticles in a polymethylolacrylamide matrix, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 379.]
21. Колзунова, Л.Г., Рунов, А.К., Щитовская, Е.В. Способ получения композитного материала, обладающего фотокаталитическими свойствами. *Пат. 2690378* (Россия). 2019. [Kolzunova, L.G., Runov, A.K., and Shchitovskaya, E.V., A method for producing a composite material with photocatalytic properties, *Pat. 2690378* (Russia), 2019.]
22. Пугачев, А.К. История создания отечественных фторполимеров. *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)* 2008. Т. LII. №3. С. 5. [Pugachev, A.K. The history of the creation of domestic fluoropolymers, *Russ. Chem. J. (J. Chem. Soc. named after D.I. Mendeleev)* (in Russian), 2008, vol. LII, no 3, p. 5.]
23. *Биосовместимость*, под ред. В.И. Севастьянова. М.: ИЦ ВНИИГС, 1999. 367 с. [Biocompatibility, under. ed. Sevastyanov (in Russian), Moscow: Testing Centre VNIIGS, 1999. 367 p.]
24. Севастьянов, В.И. Биоматериалы для искусственных органов. *Вестн. трансплантологии и искусственных органов*. 2001. № 3–4. С. 123. [Sevastyanov, V.I., Biomaterials for artificial organs, *Bull. transplantology and artificial organs* (in Russian), 2001, nos. 3–4, p. 123.]
25. Бузник, В.М., Фомин, В.М., Алхимов А.П. и др. *Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение)*, под ред. Ляхова, Н.З. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с. (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 2). ISBN: 5-7692-0735-3. URL: <https://www.iprbookshop.ru/15805.html> [Buznik, V.M., Fomin, V.M., Alkhimov, A.P., et al.; under. ed. Lyakhova, N.Z. *Metal-polymer nanocomposites (preparation, properties, applications)* (in Russian), Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2005, 260 p.]
26. Уолл, Л.А. *Фторполимеры*. М.: Мир, 1975. 448 с. [Wall, L.A. *Fluoropolymers* (in Russian), M.: Mir, 1975, 448 p.]
27. Бузник, В.М. *Современное материаловедение на примере фторполимеров*. Вып. 1. Томск: Том. гос. ун-т, 2012. 42 с. [Buznik, V.M. *Modern materials science on the example of fluoropolymers, Iss. 1*, (in Russian), Tomsk: Tomsk State University, 2012, 42 p.]
28. Паншин, Ю.А., Малкевич, С.Г., Дунаевская, В.С. *Фторопласты*. Л.: Химия, 1978. 232 с. [Panshin, Yu.A., Malkevich, S.G., and Dunaevskaya, V.S. *Fluoroplastics* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1978, 232 p.]
29. Бузник, В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 3. С. 7. [Buznik, V.M., The state of domestic chemistry of fluoropolymers and possible development prospects, *Russ. Chem. J.* (in Russian), 2008, vol. LII, no. 3, p. 7.]
30. Бузник, В.М., Курявый В.Г. Морфология и строение микронных наноразмерных порошков политетрафторэтилена, получение газовой фазой методом. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52. №3. С. 131. [Buznik, V.M. and Kuryavii, V.G., Morphology and structure of micron nanosized polytetrafluoroethylene powders obtained by the gas-phase method, *Russ. Chem. J.* (in Russian), 2008, vol. 52, no. 3, p. 131.]
31. Бузник, В.М., Гришин, М.В., Вopilov, Ю.Е., Игнатьева, Л.Н., Терехов, А.С., Слободюк, А.Б. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки “ФЛУРАЛИТ®”. *Перспективные материалы*. 2010. № 1. С. 63. [Buznik, V.M., Grishin, M.V., Vopilov, Yu.E., Ignatieva, L.N., Terekhov, A.S., and Slobodyuk, A.B., Features of the structure of the powder form of polytetrafluoroethylene brand “FLURALIT®”, *Promising materials* (in Russian), 2010, no. 1, p. 63.]

32. Цветников, А.К., Игнатьева, Л.Н., Бузник, В.М. *Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена, в Фторполимерные материалы*, под. ред. Бузник, В.М., Томск: НТЛ, 2017. С. 394-448. [Tsvetnikov, A.K., Ignatieva, L.N., and Buznik, V.M. *Ultrafine powders of polytetrafluoroethylene in Fluoropolymer materials*, Buznik, V.M. Ed. (in Russian), Tomsk: NTL, 2017. p. 394-448.]
33. Гнеденков, С.В., Синебрюхов, С.Л., Машталяр, Д.В., Цветников, А.К., Минаев, А.Н. Формирование композиционных полимерсодержащих слоев на металлах и сплавах. *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 98. [Gnedenkov, S.V., Sinebryukhov, S.L., Mashtal'yar, D.V., Tsvetnikov, A.K., and Minaev, A.N., Formation of composite polymer-containing layers on metals and alloys, *Bull. Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences* (in Russian), 2009, no. 2, p. 98.]
34. Цветников, А.К., Уминский, А.А. Способ переработки политетрафторэтилена. *Пат. 1775419* (Россия), 1992. [Tsvetnikov, A.K. and Uminsky, A.A. Method for processing polytetrafluoroethylene, *Pat. 1775419* (Russia), 1992.]
35. ГОСТ 162589 (СТ СЭВ 233780) *Формалин технический. ТУ*. Введ. 01.01.1991. 18 с. [GOST 162589 (ST SEV 233780) *Technical formalin, TU*, Introduction 01/01/1991, 18 p.]
36. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. *Краткий химический справочник*, Л.: Химия, 1977. 392 с. [Rabinovich, V.A. and Khavin, Z.Ya. *Brief Chemical Reference* (in Russian). Leningrad: Chemistry, 1977, 392 p.]
37. Руднев, В.С., Ваганов-Вилькинс, А.А., Недозоров, П.М., Яровая, Т.П., Авраменко, В.А., Цветников, А.К., Сергиенко, В.И. Гибридные политетрафторэтилен оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 95. [Rudnev, V.S., Vaganov-Vil'kins, A.A., Nedozorov, P.M., Yarovaya, T.P., Avramenko, V.A., Tsvetnikov, A.K., and Sergienko, V.I., Hybrid polytetrafluoroethylene oxide coatings on aluminum and titanium formed by plasma-electrolytic oxidation, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, no. 1, p. 87.]
38. Руднев, В.С., Ваганов-Вилькинс, А.А., Недозоров, П.М. Характеристики плазменно-электролитических оксидных покрытий на алюминии и титане, сформированных в электролитах с силоксан-акрилатом и частицами оксидов ванадия, бора и алюминия. *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 6. С. 815. [Rudnev, V.S., Vaganov-Vil'kins, A.A., and Nedozorov, P.M., Characteristics of plasma-electrolytic oxide coatings formed on aluminum and titanium in electrolytes with siloxane acrylate and particles of vanadium, boron, and aluminum oxides, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 942.]
39. Collins, G.L. and Norman, T.W., Mechanism of Coating by Electropolymerization on Metal Cathodes from Zinc Chloride Solutions of Acrylamide, *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Edition*, 1977, vol. 15, p. 1819.