

УДК 541.64:547.39

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ УЛЬТРАТОНКИХ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЭФИРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

А.А. Пестрикова¹, Е.Д. Горбатюк², А.Ю. Николаев¹, В.И. Дяченко¹,
И.С. Чашин¹, О.А. Серенко¹, С.М. Игумнов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, РФ
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

²СУНЦ МГУ им. А.Н. Колмогорова 121352 Российская Федерация г. Москва ул.
Кременчугская, д. 11

e-mail: pestrikova@ineos.ac.ru

Аннотация: Изучены водоотталкивающие свойства вновь синтезированных гидрофобизаторов трехмодульного типа строения молекулы **4а, б**, нанесенных на полиэфирную и хлопкополиэфирную ткань с использованием СК-СО₂ технологии. Показано, что в подавляющем количестве примеров краевой угол смачивания гидрофобизированных поверхностей превышает 140°. Применена дополнительная температурная обработка изучаемых образцов при 120°C, позволяющая, в случае активированной хлопкополиэфирной ткани, повысить θ до 148°.

Ключевые слова: гидрофобность, сверхкритический диоксид углерода, полиэтилентерефталат, фторсодержащие гидрофобизаторы

Гидрофобизация поверхности материалов является одним из эффективных способов продления срока их эксплуатации [1]. Для решения данной задачи, как правило, прибегают к нанесению на их поверхность ультратонких, а также мономолекулярных слоев фторсодержащих или других органических и неорганических соединений [2]. Однако, для достижения супергидрофобности покрытий ($\theta \geq 150^\circ$), помимо этого, необходимым условием является создание многомодальности поверхности покрытия на микро и наноуровне [3]. Не менее важной задачей является закрепление гидрофобизирующего агента на поверхности металла, ткани или иного материала. Как правило, в этих случаях прибегают к применению химических агентов, имеющих в составе молекулы, помимо гидрофобного

спейсера, якорную $(\text{AlkO})_3\text{Si}$ - или иную группу, способную химически присоединиться к поверхности материала [4]. Именно сочетание этих условий позволяет надеяться на успешное создание новых эффективных гидрофобных покрытий.

Настоящая работа посвящена изучению водоотталкивающих свойств, недавно нами синтезированных новых гидрофобизаторов трехмодульного типа строения молекулы N-[3-триэтоксисилил)-пропил]-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилокси)-пропан-1-сульфамида (**4a**) и N-[3-триэтоксисилил)-пропил]-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафторгептилокси)-пропан-1-сульфамида (**4б**), исходя из коммерчески доступных полифторированных спиртов (**1**), пропансульфона (**2**) и 3-триэтоксисилилпропиламина (**3**) (см. Рис.1) [5].

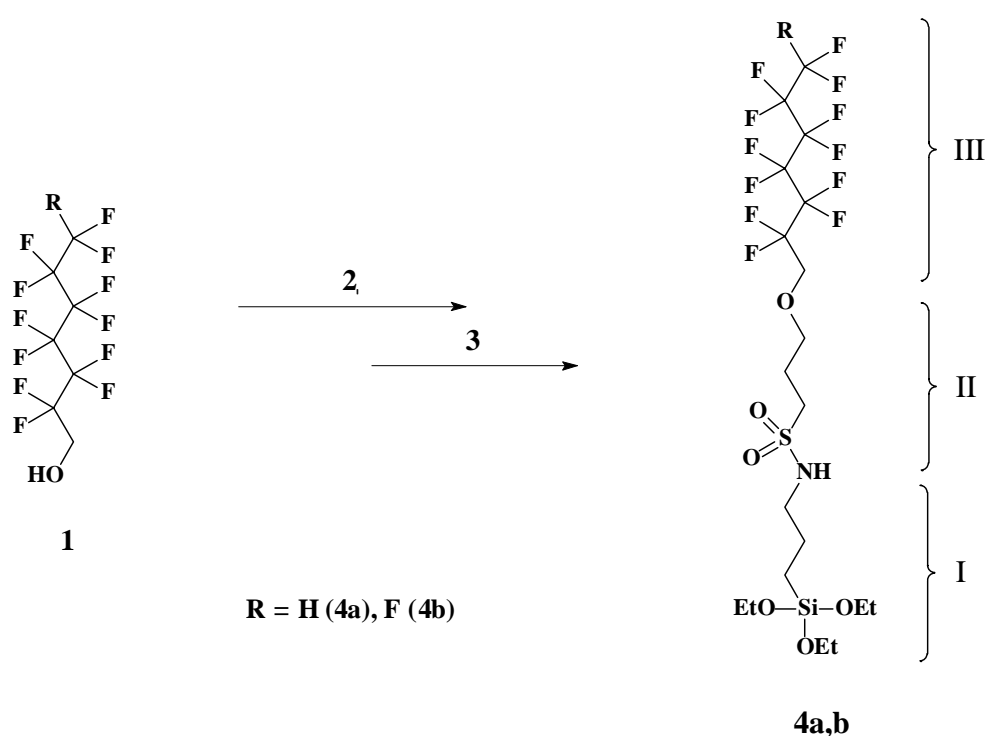


Рисунок 1. Схема получения структур 4a,б.

Молекула соединений **4a,б** состоит из якорной $(\text{EtO})_3\text{Si}$ -группы, входящей в N-(3-триэтоксисилилпропил)амидную составляющую (I), соединительного звена (II), сформированного раскрытием 1,3-пропансультонового цикла, и функционального гидрофобного спейсера – полифторгептилокси группы (III) (см. Рис.1).

Для устранения потенциальных дефектов покрытия, возникающих при нанесении гидрофобизатора осаждением его из раствора или при распылении, мы применили в качестве растворителя сверхкритический диоксид углерода (СК-CO_2). Известно, что он не обладает поверхностным натяжением, благодаря чему может доставлять растворенные в нем вещества в места, недоступные для их растворов в традиционных растворителях. К тому же, его

растворяющую способность можно регулировать, изменяя температуру и давление процесса [6].

С другой стороны, полифторсодержащие соединения, в отличие от нефторированных, обладают способностью растворяться в СК-СО₂.

Таким образом, изучив растворимость **4а,б** в СК-СО₂, их нанесение на образцы ткани осуществляли в этих же условиях. А именно, нанесение соединений **4а,б** на ткань осуществлялось в СК-СО₂ при давлении 400 атм., температуре 65°C и перемешивании на протяжении 4 часов. Процесс осуществлялся с использованием установки, изображенной на (Рис.2) [7].



*Рисунок 2. Установка для нанесения веществ **4а,б** в СК-СО₂ на ткань.*

После нанесения соединений, кювета охлаждалась до комнатной температуры, давление в ней доводилось до атмосферного, кювету вскрывали, ткань изымали.

В результате были получены образцы активированной [8] и неактивированной полиэфирной и хлопкополиэфирной ткани с нанесенными на них соединениями **4а,б**. После этого была проведена постобработка образцов парами воды при 100°C на протяжении 1 часа. Высушенные в обычных условиях до постоянного веса образцы были исследованы на предмет наличия у них гидрофобных свойств посредством измерения краевого угла смачивания, а также структурных особенностей покрытия.

Микроструктура полученных покрытий была проанализирована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофото (см. Рис. 3а, б) гидрофобного покрытия хлопковых и хлопкополиэфирных тканей свидетельствуют о однородности и соразмерности покрытия фторсодержащими соединениями **4а,б**. На микрофото (см. Рис. 3б) видно, что при осаждении **4б** на подложку формируются бугорки правильной формы, диаметр основания которых не превышает 1 микрон.

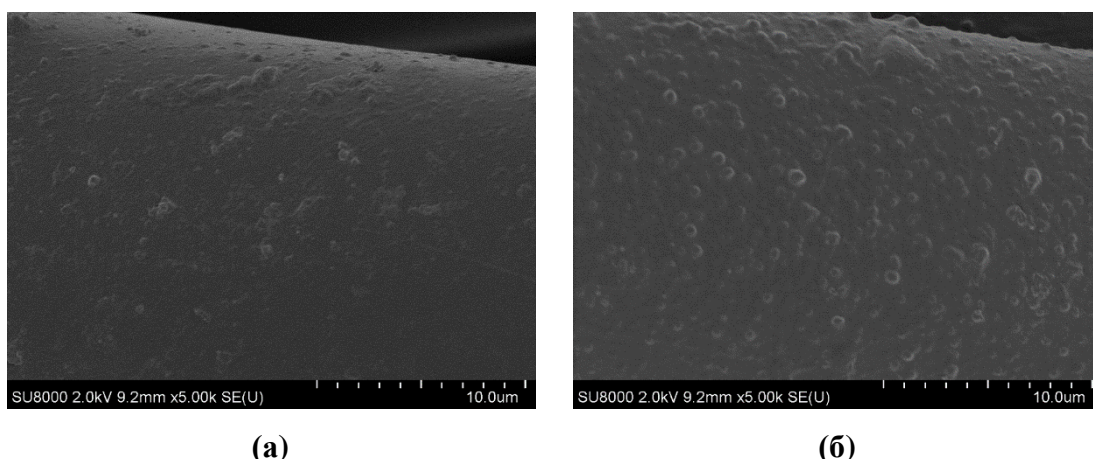


Рисунок 3. СЭМ-микрофотографии покрытий активированной хлопкополиэфирной (Х-ПЭ-А) ткани полученных с применением гидрофобизаторов **4a** (а) и **4б** (б)

Такого типа модальность поверхности характерна для покрытий нанесенных с использованием СК-СО₂. Только сочетание модальности и гидрофобности покрытия может обеспечить высокие значения контактного угла смачивания [1].

На Рис. 4а и Рис. 5а представлены результаты анализа контактных углов смачивания водой для полученных покрытий гидрофобизирующими агентами **4a,б** с использованием постобработки в виде выдержки в парах воды. Именно эта процедура способствует гидролизу Si-OEt связей и последующей поликонденсации фторалкилсодержащих силиконов **4a,б**. С другой стороны, входящая в состав хлопкополиэфирной ткани целлюлоза также имеет многочисленные ОН-группы, к которым прикрепляется фторсодержащий силиконовый каркас за счет образования связи Si-О-целлюлоза.

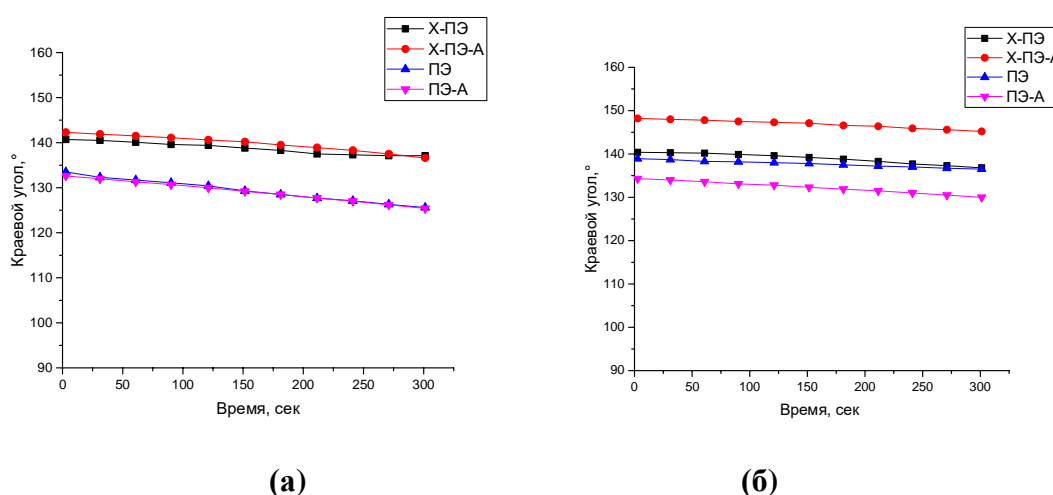


Рисунок 4. Краевой угол смачивания всех видов ткани обработанных гидрофобизатором **4a** с постобработкой в парах воды (а) и последующей термообработкой при 120°С (б).

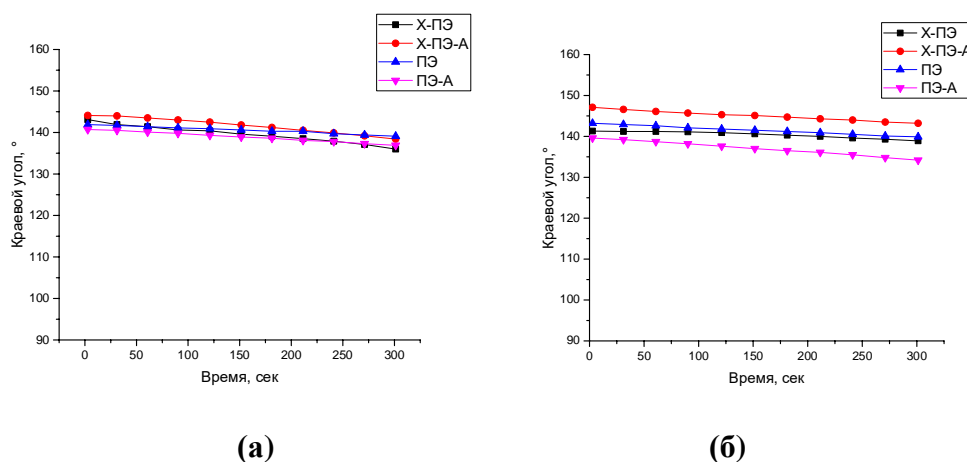


Рисунок 5. Краевой угол смачивания всех видов ткани обработанных гидрофобизатором **4б** с постобработкой в парах воды (**а**) и последующей термообработкой при 120°С (**б**).

Из графических данных видно, что краевой угол смачивания у всех видов ткани, обработанных соединением **4а**, составляет 133-142° (Рис. 4а). Несколько выше значения θ (140-144°) у образцов ткани, обработанных **4б**, имеющих на конце полифторированного спейсера не CF_2H -, а CF_3 -группу (Рис. 5а).

Пытаясь повысить значение краевого угла смачивания, мы прибегли к дополнительной температурной обработке всех образцов полиэфирной и хлопкополиэфирной ткани при 120°С на протяжении 4 часов. Действительно, у некоторых образцов ткани значение θ повысилось на 3-6°. Более всего это проявилось на примере активированной хлопкополиэфирной ткани. Так, у X-ПЭ-А-ткани, обработанной гидрофобизатором **4б**, после дополнительной температурной обработки, θ увеличился с 144° до 147°. А в случае этой же ткани, обработанной гидрофобизатором **4а**, θ вырос с 142° до 148°. По-видимому, при термической обработке происходит частичная перестройка силоксанового каркаса, что вызывает переориентацию фторсодержащих спейсеров в одном направлении и, тем самым, приводит к увеличению гидрофобности покрытия.

Экспериментальная часть

Гидрофобизацию ткани осуществляли в СК-СО₂ 99,995% чистоты производства АО «МГПЗ», ГОСТ №8050-85. Для гидрофобизации использовалась полиэфирная (ПЭ) и хлопкополиэфирная ткань (X-ПЭ) полотняного переплетения поверхностной плотности 180 ± 10 г/м², числом нитей 216 ± 4 на 10 см по основе и 203 ± 4 на 10 см по утку [9], а также активированные ПЭ и X-ПЭ ткани по описанному в работе методу [8] - полиэфирная (ПЭ-А) и активированная хлопкополиэфирная (X-ПЭ-А), соответственно.

Нанесение гидрофобизаторов **4а,б** на ткань осуществляли на установке (Рис. 2) при

давлении 400 атм. и температуре 65°C на протяжении 4 часов по методике описанной в работе [7]. Постобработку ткани проводили в парах воды при 100°C в течение 1 часа. Дополнительную термическую обработку ткани проводили при 120°C в течение 4 часов. Краевой угол смачивания определяли методом "сидячей капли" на установке KRUSS EasyDrop (Германия). Микрофотографии покрытий были получены методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40.

Общая методика нанесения гидрофобизаторов 4а,б на ПЭ, Х-ПЭ, ПЭ-А и Х-ПЭ-А ткань.

В стальную цилиндрическую кювету высокого давления объемом 20 мл помещали и 0,2 г гидрофобизатора. При помощи металлической сетки, из немагнитного материала, кювету разделяли на две части, верхнюю и нижнюю, где находится магнитный перемешивающий элемент. На металлическую сетку помещали 1 см² ткани, кювету плотно закрывали и подсоединяли к системе с углекислым газом (Рис.2). После подачи CO₂ давление в кювете доводили с помощью газового пресса (Thar, США) до 400 атмосфер и герметизировали. Затем кювету отсоединяли от системы подачи CO₂ и погружали в водяную баню, снабженную магнитной мешалкой. Включали мешалку, поднимали температуру водяной бани до 65°C и проводили процесс растворения гидрофобизатора на протяжении 4 часов. Затем давление медленно сбрасывали с одновременным осаждением гидрофобизирующего агента на ткань, кювету открывали и извлекали ткань. Осаждение фторсодержащих соединений **4а,б** на все виды тканей проводилось в одинаковых условиях: давление 400 атм., температура 65°C, время 4 часа.

Общая методика постобработки ткани после нанесения гидрофобизатора.

После нанесения гидрофобизатора, образец ткани фиксировали над кипящей водяной баней на расстоянии 2 см от поверхности воды. Обработку проводили на протяжении 1 часа. Затем ткань сушили в обычных условиях до постоянного веса.

Постобработку образцов всех видов ткани проводили в одних и тех же условиях (см. Рис. 4а и Рис. 5а).

Общая методика дополнительной (температурной) обработки ткани.

Образец ткани, прошедший постобработку водяным паром, как описано выше, помещали в сушильный шкаф и выдерживали при 120°C на протяжении 4 часов. Образец вынимали, охлаждали и затем измеряли контактный угол смачивания. Такой же дополнительной температурной обработке были подвержены все изучаемые образцы ткани

(см. Рис. 4б и Рис. 5б).

Выводы

1. Показано, что синтезированные новые гидрофобизаторы трехмодульного типа строения молекулы **4а,б** обладают хорошей растворимостью в СК-СО₂ и высокими гидрофобизирующими свойствами с $\theta \sim 140-148^\circ$, продемонстрированными на полиэфирных и хлопкополиэфирных тканях.

2. Найдены оптимальные условия постобработки ткани, сочетающие обработку водяным паром и дополнительное термическое воздействие при 120°C, позволяющие повышать краевой угол смачивания на 3-6°, в сравнении с традиционной обработкой.

3. По-видимому, применение данного метода вторичной термообработки, позволит повысить значение θ и других уже известных гидрофобизаторов, имеющих в составе молекулы гидрофобный полифторированный спейсер и якорную (AlkO)₃Si-группу.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в структурно-аналитических исследованиях с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-29-05334 офи-м).

Авторы выражают благодарность к.т.н., н.с. ИХР РАН Т.Ю. Кумеевой и д.т.н., г.н.с. ИХР РАН Н.П. Пророковой за предоставленные образцы тканей.

Список литературы

1. L.B. Voinovich, A.M. Emelyanenko. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russian Chemical Reviews, **2008**, 77(7), 583-600.
2. E.E. Said-Galiev, L.N. Nikitin, A.Y. Nikolaev, Y.E. Vopilov, I.A. Garbuzova, A.R. Khokhlov, and V.M. Buznik, Fractionation of ultradisperse polytetrafluoroethylene in supercritical carbon dioxide and the chemical structures of the fractions // Polymer Science, Series A, **2015**, 57(3), 271-278.
3. M.O. Gallyamov, L.N. Nikitin, A.Y. Nikolaev, A.N. Obratsov, V.M. Bouznic, and A.R. Khokhlov, Formation of superhydrophobic surfaces by the deposition of coatings from supercritical carbon dioxide // Colloid Journal, **2007**, 69(4), 411-424.

4. L.B. Boinovich, A.M. Emel'yanenko, A.M. Muzafarov, A.M. Myshkovskii, A.S. Pashinin, A.Yu. Tsivadze, D.I. Yarova. The development of coatings that give superhydrophobic properties to the surface of silicone rubber // *Nanotechnologies in Russia*, **2008**, 3(9–10), 587–592.
5. V.I. Dyachenko, L.N. Nikitin, S.M. Igumnov, Synthesis of new potential hydrophobic agents composed of three-module type molecules // *Doklady Chemistry*, **2018**, 481(1), 139–144.
6. L.N. Nikitin, M.O. Gallyamov, E.E. Said-Galiev, A.R. Khokhlov, V.M. Buznik. Supercritical Carbon Dioxide: A Reactive Medium for Chemical Processes Involving Fluoropolymers // *Russian Journal of General Chemistry*, **2009**, 79(3), 578–588.
7. S.Y. Tuzova, A.Y. Nikolaev, L.N. Nikitin, A.A. Pestrikova, and I.Yu. Gorbunova, Redispersible polymers are prepared in supercritical carbon dioxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, 60(6), 724–728.
8. N.P. Prorokova, T.Yu. Kumeeva, S.M. Kuz'min, I.V. Kholodkov. Modification of Polyester Fibrous Materials with Surface Barrier Discharge for Making Them More Hydrophilic // *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2016**, 89(1), 147–154.
9. T.Yu. Kumeeva, N.P. Prorokova. Ultrathin Hydrophobic Coatings Obtained on Polyethylene Terephthalate Materials in Supercritical Carbon Dioxide with Co-Solvents // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2018**, 92(2), 346–351.