УДК 541.11

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИ(2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛА) И ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛА И 2-(ГИДРОКСИЭТИЛ) МЕТАКРИЛАТА

К.Е. Чекуров, А.И. Барабанова, И.В. Благодатских, А.Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

y-mail: <u>chekurov@polly.phys.msu.ru</u>

Аннотация: Исследованы поверхностные свойства тонких пленок, получаемых нанесением поли(2,3,4,5,6-пентафторстирола) (ППФС) и амфифильных диблок-сополимеров (ДС) 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) на гладкие подложки (кремниевые пластины) из растворов в ТГФ и ДМФА, соответственно, в присутствии и в отсутствие сшивающего агента – гексаметилендиизоцианата (ДЦ). Сравнительное тестирование пленок на основе ППФС и ДС показало, что пленки из ДС демонстрируют более высокие краевые углы (КУ) смачивания водой и дийодметаном (ДИ): $\theta^{H_2O} = 108 \pm 2^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 83 \pm 1^\circ$, чем пленки из ППФС ($\theta^{H_2O} = 98 \pm 1^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 74 \pm 1^\circ$). Энергетические характеристики поверхности тонких пленок определены методом смачивания по результатам измерения КУ по воде и ДИ. Установлено, что пленки из ДС имеют более низкую удельную свободную поверхностную энергию, чем пленки на основе ППФС.

Ключевые слова: 2,3,4,5,6-пентафторстирол, амфифильные диблок-сополимеры, поверхностные свойства.

Введение

Для создания омнифобных покрытий обычно используют соединения, содержащие длинноцепные фторированные алкильные фрагменты с концевыми группами –CF₃, которые способны к самоорганизации с плотной упаковкой групп –CF₃. Плотная упаковка обеспечивает низкие значения удельной свободной поверхностной энергии покрытий ($\gamma_{SV} = 6 -7 \text{ мДж/м}^2$) [1] и придает им способность не смачиваться как полярными, так и неполярными жидкостями. Однако длинные фторированные фрагменты не разлагаются в природе, а деструкция покрытий сопровождается выделением токсичных

перфтороктансульфоновой и перфтороктановой кислот[2]. В связи с этим, актуальной задачей является создание омнифобных покрытий без использования соединений с длинноцепными фторированными алкильными фрагментами.

Решением этой задачи являются покрытия из амфифильных фторсодержащих блок сополимеров [3]–[9]. Амфифильные блок сополимеры в результате микрофазного расслоения создают наношероховатую поверхность с низкой поверхностной энергией, обусловленной высоким содержанием атомов фтора на поверхности, что приводит к реализации состояния Касси и к улучшению репеллентных свойств покрытий [3]–[9].

Ранее нашей группой было предложено использовать амфифильные диблоксополимеры (ДС), состоящие из поли(2,3,4,5,6-пентафторстирольного) (ППФС) и поли(2гексаэтил метакрилатного) блоков, для создания омнифобных покрытий на волокнах хлопкополиэфирных тканей. Нанесение на ткань ДС, состоящего из 32 звеньев ГЭМА и 197 звеньев ПФС (H₃₂-F₁₉₇), создает наношероховатую поверхность с довольно высоким содержанием фтора на поверхности ([F] =19.7 %), обладающую атомов супергидрофобнымии олеофобными свойствами с краевыми углами (КУ) смачивания водой и дийодметаном (ДИ) $\theta_{2}^{H_{0}O} = 158 \pm 4^{\circ}$ и $\theta_{22}^{CH_{22}I} = 107 \pm 3^{\circ}$ (> 90 °для ППФС), и гистерезисом KY (ΓKY) = 5 ± 2 °[3]–[5].

Настоящая работа является продолжением этих исследований и ее цель состоит в сравнительном изучении поверхностных свойств и энергетических характеристик тонких пленок из ППФС и сополимера H₃₂-F₁₉₇, наносимых из органических растворителей (ТГФ и ДМФА) в присутствии и в отсутствие сшивающего агента – гексаметилендиизоцианата (ДЦ) на гладкие кремниевые пластины.

Экспериментальная часть

Мономеры ПФС (ПиМ-Инвест, Россия) и ГЭМА (98% "ZL Chemical", Китай) перед полимеризацией перегоняли в вакууме (P = 0.1 мбар, T = 63°C и 105°C для ПФС и ГЭМА, соответственно). Инициатор полимеризации – динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК) (98%, "Sigma-Aldrich", Германия) дважды перекристаллизовывали из метанола. Агент передачи цепи (ОПЦ-агент) 2-циано-2-пропил-дитиобензоат ЦПТБ (> 97%, "Sigma-Aldrich", Германия) и сшивающий агент ДЦ (> 99%, "Sigma-Aldrich", Германия) использовали без предварительной очистки. Органические растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками.

ППФС синтезировали полимеризацией ПФС с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) по методике, описанной в

работах [3]–[5]. Полимеризацию ПФС ([ПФС] = 2.0 моль/л) проводили в ДМФА при 60°С при мольном соотношении [ЦПТБ] / [ДАК] = 1.9 и концентрации инициатора [ДАК] = 2.7 × 10⁻³ моль/л. Образовавшийся полимер выделяли из реакционной смеси двукратным осаждением в избытке метанола с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 11000 об/мин (Rotina R38, Германия). Выделенный ППФС сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса.

ДС синтезировали двухстадийной ОПЦ полимеризацией. На первой стадии получали ПГЭМА-ОПЦ-агент полимеризацией ГЭМА ([ГЭМА] = 2 моль/л) при [ЦПТБ] = 2×10^{-2} моль/л и [ДАК] = 8×10^{-3} моль/л в ДМФА при 60°С. ПГЭМА-ОПЦ-агент осаждали в избытке хлороформа, с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 11000 об/мин (Rotina R38, Германия). На второй стадии синтезировали ДС полимеризацией ПФС ([ПФС] = 2 моль/л) в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента при [ПГЭМА] / [ДАК] = 5 в ДМФА при 60°С. По окончании реакции продукт выделяли в 10-15 кратном избытке хлороформа, затем центрифугировали 10 мин при 11000 об/мин (Rotina R38, Германия) и сушили в вакууме до постоянного веса. Конверсию оценивали гравиметрически. Состав определяли элементным анализом (Табл. 1).

Молекулярно-массовые (ММ) характеристики (M_n , M_w и M_w/M_n) ППФС, ПГЭМА и ДС (Табл. 1) определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200, снабженном рефрактометрическим детектором и системой съема и обработки данных ChemStation 1200 (Agilent). Для анализа ППФС использовали колонку PLmixC (Agilent) в ТГФ при температуре 25°С и скорости потока 1 мл/мин. Для анализа ПГЭМА и ДС использовали колонку G-gel (сферический макропористый сорбент на основе гидролизованного сополимера глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом [10], [11]) при температуре 30°С и скорости потока элюента 0.5 мл/мин. В качестве элюента для ПГЭМА использовали 0.03 M LiBr в ДМФА, для анализа ДС и сравнения с исходным ПГЭМА-ОПЦ-агентом использовали смесь ТГФ : 0.03 M LiBr в ДМФА (50 : 50 об.%). Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам Waters и Merck.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ППФС, ПГЭМА и ДС.

Образец	Состав, мол. %		M'_{10}^{-3}	M /M
	ПФС	ГЭМА	M_n 10	$M_{\rm W}/M_{\rm n}$
ППФС	100	0	29.3	1.17
$H_{32}^{(1)}$	0	100	6.6	1.23
$H_{32}-F_{197}^{2)}$	86	14	40	1.05

¹⁾В шифре для ПГЭМА буква «Н» обозначает звенья ГЭМА. Подстрочный индекс указывает степень полимеризации ГЭМА ($P_n^{\Gamma \Im MA}$), которую определяли как $M_n/130$, где M_n – среднечисловая молекулярная масса ПГЭМА, измеренная с помощью ГПХ, а 130 – молярная

масса ГЭМА; ²⁾В шифре для ДС буквы «Н» и «F» обозначают сомономерные звенья ГЭМА и ПФС. Подстрочные индексы указывают степень полимеризации обоих сомономеров. Степень полимеризации ПФС ($P_n^{\Pi \Phi C}$) рассчитывали по уравнению: $P_n^{\Pi \Phi C} = P_n^{\Gamma ЭМА} \times m_{\Pi \Phi C} / m_{\Gamma ЭМА}$, где $m_{\Pi \Phi C}$ и $m_{\Gamma ЭМA}$ – содержание звеньев ПФС и ГЭМА в ДС, согласно данным элементного анализа.

Пленки на кремниевые пластины наносили из 50 мг/мл растворов ППФС в ТГФ и ДС в ДМФА в присутствии и в отсутствие ДЦ методом spin-coating в режиме работы 15 сек при 1000 об/мин и 60 сек при 3000 об/мин. Перед нанесением пленок кремниевые пластины обрабатывали кипячением в 30% растворе H_2O_2 (T = 107°C) в течение 50 мин для формирования силанольных SiOH групп на их поверхности [12]. Приготовленные образцы 24 ч сушили в вакууме (P = 6 × 10⁻²Па) при 40°C.

Гидрофобные и олеофобные свойства пленок на поверхности кремниевых пластин определяли по статическому краевому углу смачивания водой (θ^{H_2O}) и ДИ ($\theta^{CH_2I_2}$) методом сидящей капли (объемом 1,5 мкл) на приборе Kruss DSA 25 (Германия), точность 1°. Для каждого образца проводили измерения не менее 6 раз, полученные результаты усредняли.



Химические формулы использованных соединений показаны ниже:



Химические формулы мономеров, ОПЦ-агента, инициатора полимеризации и сшивателя для приготовления тонких пленок

Обсуждение результатов

Для определения энергетических характеристик поверхностей пленок из ППФС и ДС в присутствии и в отсутствие ДЦ использовали метод смачивания [13]. Значения удельной свободной поверхностной энергии (γ_{SV}), ее полярной (γ_{SV}^{p}) и дисперсионной (γ_{SV}^{d}) составляющих рассчитывали по уравнению Оуэнса-Вендта [13]:

$$\mathbf{1} + \cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} + \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^p} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\gamma_{LV}}$$

где θ – КУ по воде или по ДИ, γ_{LV}^p и γ_{LV}^d – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения жидкости γ_{LV} . Точность определения величины γ_{SV} составляет 1 мДж/м². Значения полярных и дисперсионных компонент поверхностного натяжения для тестовых жидкостей (вода и ДИ) приведены в Табл. 2.

КУ смачивания водой θ^{H_2O} и ДИ $\theta^{CH_2I_2}$ на поверхности полимерных пленок определяли методом сидящей капли. Капли воды и ДИ растекаются на гидрофильной поверхности обработанных кремниевых пластин вследствие полного смачивания. После нанесения ППФС и ДС пластины становятся гидрофобными (Рис. 1), причем величина θ^{H_2O} пленки, покрытой ДС в присутствии ДЦ, составляет $108 \pm 2^{\circ}$, что на 10° выше, чем θ^{H_2O} для тонкой пленки из ППФС ($\theta^{H_2O} = 98 \pm 1^{\circ}$), несмотря на то, что ДС содержит лишь 86 мол. % гидрофобных звеньев ПФС. Статические КУ смачивания ДИ (объем капли 1.5 мкл) для пленок из ППФС и ДС, составляют 74 ± 1 ° и 83 ± 1 °, соответственно (Табл. 2). Похожие значения КУ наблюдаются и для пленок из ДС, приготовленных без сшивающего агента ДЦ: $\theta^{H_2O} = 106 \pm 1^{\circ}$ и $\theta^{CH_2I_2} = 82 \pm 1^{\circ}$.



Рисунок 1. Фотоизображения капель воды и ДИ (V = 1.5 мкл) на поверхности пленки ППФС (a, c) и H₃₂-F₁₉₇ без ДЦ (б, д) и с ДЦ (в, е) на кремниевых пластинах.

Наблюдаемое улучшение репеллентных свойств пленок из ДС по сравнению с соответствующими параметрами для пленок из ППФС может быть связано с более высокой адгезией сополимера H₃₂-F₁₉₇ к поверхности подложки [3]–[5]. В ППФС нет функциональных групп, реакционноспособных по отношению к SiOH-группам на поверхности кремниевых пластин, что приводит к низкой адгезии полимера и, как следствие, к формированию дефектной пленки. Благодаря наличию ОН-групп в ПГЭМА блоках ДС связывается с подложкой за счет формирования слабых водородных (в отсутствие ДЦ) или сильных ковалентных (в присутствие ДЦ) связей, и это приводит к получению однородных бездефектных покрытий.

Значения полярных и дисперсионных составляющих поверхностного натяжения для воды и ДИ, а также свободной поверхностной энергии, рассчитанные по данным измерения КУ по воде и ДИ θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$, приведены в Табл. 2.

Таблица 2. КУ смачивания водой и ДИ, и значения поверхностной энергии, а также дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии пленок ППФС и ДС, и тестовых жидкостей, использовавшиеся в расчетах свободной поверхностной энергии тонких полимерных пленок.

Образец	$\theta^{\mathrm{H}}{}_{2}^{\mathrm{O}}$	$\theta^{\mathrm{CH_{2}I_{2}}}$	γ_{SV}^p , мДж/м ²	γ_{SV}^d ,мДж/м ²	γ _{SV} , мДж/м ²
ΠΠΦC	98	74	2.4	18.6	21.0
H ₃₂ -F ₁₉₇	106	82	1.3	15.3	16.6
Н32-F197 + ДЦ	108	83	1.0	15.0	16.0
Вода	-	-	50.8	21.8	72.6
Дийодметан	-	-	2.3	48.5	50.8

Из Табл. 2 видно, что на поверхности пленок из ППФС и H_{32} - F_{197} , приготовленных как в присутствии, так и в отсутствие ДЦ, преимущественно сосредоточены фторированные фрагменты. Действительно, рассчитанные значения свободной поверхностной энергии ниже $\gamma_{SV} = 25.6 \text{ MДж/m}^2$, характерной для политетрафторэтилена (ПТФЭ) [14] и выше $\gamma_{SV} = 6 - 7$ мДж/м², характерной для плотной упаковки – CF_3 -групп [1]. Важно отметить, что наличие гидрофильного ПГЭМА блока в составе ДС не привело к повышению поверхностной энергии, а, напротив, снизило ее значения, в сравнении со значениями, полученными для пленок из ППФС. Вероятно, это обусловлено микрофазным разделением ДС в пленках и формированием наноразмерных доменов с преимущественным содержанием одного из полимерных блоков. Исследование покрытия из H_{32} - F_{197} на гладкой поверхности с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что для него характерна сферическая морфология с диаметром сфер 30 нм [5].

Пленки из H₃₂-F₁₉₇, приготовленные с ДЦ, имеют более низкие значения как суммарной поверхностной энергии, так и ее дисперсионной и полярной компонент, чем пленки из ППФС и из ДС без ДЦ. Это может быть связано с тем, что ДС, ковалентносвязанный с гладкой поверхностью, полностью ее покрывает, создавая тем самым более энергетически однородную поверхность.

Заключение

Таким образом, введение в ППФС гидрофильного ПГЭМА блока обеспечивает равномерное и однородное нанесение сополимера на гидрофильную поверхность кремниевых пластин, снижает удельную свободную поверхностную энергию полученного покрытия и улучшает его репеллентные свойства по отношению к воде и ДИ.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17–13– 01359-П) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук (ИНЭОС РАН).

Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y., Langmuir, **1999**, 15, 4321-4323.

2. Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt P., Jensen A.A., Kannan K., Mabury S.A., van Leeuwen S. PJ., Integr. Environ. Assess. Manag., **2011**, *7*, 513-541.

3. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., Appl. Polym. Sci., **2021**, V. 138, 49714.

4. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., Fluorine notes, **2019**, 2(123), 1-2.

5. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregudov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Dokl. Chem., **2019**, 484(2), 33-36.

Zou H., Lin S., Tu Y., Liu G., Hu J., Li F., Miao L., Zhang G., Luo H., Liu F., Hou C., Hu M.,
J. Mater. Chem. A., **2013**, 1, 11246-11260.

- 7. Shi Z., Wyman I., Liu G., Hu H., Zou H., Hu J., Polymer, **2013**, 54, 6406-6414.
- 8. Li Y., Zheng X., Xia Z., Lu M., Prog. Org. Coatings, 2016, 97, 122-132.
- 9. Li G., Zheng H., Wang Y., Wang H., Dong Q., Bai R., Polymer, 2010, 51(9), 1940-1946.

10. Tennikova T.B., Horak D., Svec F., Kolar J., Coupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenkii B.G., J. Chromatogr., **1988**, 435, 357-362.

11. Fomenkov A. I., Blagodatskikh I. V., Ponomarev I. I., Volkova Y. A., Ponomarev I. I., Khokhlov A. R., Polym. Sci. Ser. B, **2009**, 51(5), 166-173.

12. Rama Mohana Rao B.V., Basu P.K., Biswas J.C., Lahiri S.K., Solid State Commun., **1996**, 97(5), 417-418.

- 13. Kloubek J., Adv. Colloid Interface Sci., 1992, 38, 99.
- 14. Dettre R. H. and Johnson R. E., J. Colloid Interface Sci., 1969, 31, 568.