

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.77.051

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФТОРАЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ

© 2023 г. В. А. Бендерский^а, И. П. Ким^{а, *}, Н. Н. Дремова^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: ipkim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Для получения гидрофобных покрытий показана целесообразность применения фторалкилалкоксисиланов (ФАС) с более длинной фторалкильной цепью, чем ФАС-19, чтобы мольное отношение F/Si превышало 5–6. Предложено направленно изменять не только длину цепи олигомеров, но и структуру растворов от разбавленных коллоидных растворов до структурированных гелей, регулируя при этом отношение F/Si. При поликонденсации исследованных ФАС на гидроксильной поверхности образуется прочный силиконовый каркас, химически связанный с поверхностью и перпендикулярно ориентированными к ней фторалкильными цепями.

Ключевые слова: фторалкилалкоксисиланы, гидролиз, поликонденсация, мольное отношение F/Si, гидрофобность

DOI: 10.31857/S0023119323020055, EDN: NGQLTX

ВВЕДЕНИЕ

Идеальное гидрофобное покрытие [1, 2] включает поверхностную сеть силикатных связей с длинными фторалкильными (ФА) заместителями. Сеть обеспечивает прочную связь покрытия с гидроксильрованной защищаемой поверхностью, а плотная упаковка ФА-цепей образует поверхностный слой атомов фтора, непроницаемый для молекул воды и их агрегатов. Однако многочисленные попытки создать эту структуру поликонденсацией алкоксисиланов с длиной CF_2 -цепи от 6 до 10 (от ФАС-15 до ФАС-19, цифра – число атомов фтора), не привели к образованию достаточно однородных гидрофобных покрытий из-за резкой зависимости констант скорости поликонденсации от длины ФА-цепи. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что требуемое отношение числа атомов фтора к числу атомов кремния F/Si должно превышать 5–6. В работах [3, 4] рассматривались наноструктуры гидрофобных фторалкилфункционализованных октамеров с различной длиной фторалкильной цепи до $(C_8F_{16})_8$, где было показано, что контактный угол увеличивается с ростом длины фторированной цепи от 116° до 154° . Фторалкилсиланы полезны для создания прочных водоотталкивающих и олеофобных покрытий: триоксисиланы с концевыми фторалкильными группами при гидролизе могут

взаимодействовать с функциональными группами (2–3 мономерных звена ТФЭ) на поверхности, создавая прочную химическую связь фторалкилсиланов с поверхностью [5].

Поликонденсация – один из основных методов получения кремнийорганических полимеров и пористых материалов на основе силикагеля [6, 7] – является цепным процессом, в котором добавление инициатора переводит исходные мономеры в реактивное состояние. Постоянный интерес к этим объектам обусловлен не только широкой областью их применений, но и их уникальными свойствами – разнообразием структурных переходов наноразмерных агрегатов типа клубок–глобула в процессе поликонденсации [8].

Исследования [9, 10] были проведены для понимания образования супергидрофобности различных субстратов. Установлено, что супергидрофобность зависит не только от химических свойств поверхности, но также топологии поверхности. Было установлено, что супергидрофобная поверхность обуславливается или шероховатостью поверхности, или понижением поверхностной свободной энергии, или оба случая. Например, была приготовлена супергидрофобная поверхность путем создания наноструктурированной поверхности на субстрате путем обработки фторсодержащими полимерами или силанами. При проведении про-

цесса поликонденсации гидролизованых ФАС-13 на гидроксированной алюминиевой поверхности [11] происходит самоорганизация продуктов поликонденсации ФАС и прививка полисилоксана в результате вертикальной полимеризации на поверхности, приводящие к улучшения гидрофобных свойств алюминиевых пластин.

В настоящей работе предложено для получения гидрофобных покрытий использовать коллоидные растворы олигомеров фторалкилалкоксисиланов (ФАС) с двухмодовым распределением ФА-цепей, предварительно полученные радикально-цепной полимеризацией тетрафторэтилена (ТФЭ) с $n = 5-6$ и $n = 10-30$ (n – длина цепи ТФЭ) вместо указанных индивидуальных ФАС ($n \leq 5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение коллоидных растворов фторалкилалкоксисиланов, использованных для поликонденсации, описано в предыдущих работах [12, 13]: ФА-диметилдиметоксисилан (ФА-диМОС), ФА-триметоксисилан (ФА-триМОС), ФА-метилтриметоксисилан (ФА-метилтриМОС), ФА-тетраметоксисилан (ФА-тетраМОС). Разделение на золь-олигомеры с длиной фторалкильной цепи $n \leq 5$ и гель-фракции ($n > 5$) коллоидных растворов фторалкилалкоксисиланов и частичная замена исходного растворителя в коллоидных растворах ФАС на инертный, не участвующий в последующей поликонденсации, описано в [13]. Для сравнения с ФА олигомерами с бимодальным молекулярно-массовым распределением и максимальной длиной фторалкильной цепи $n > 10$ исследовали поликонденсацию ФАС-17 (1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриэтоксисилан) 97% фирмы Aldrich в смеси с тетраметоксисиланом $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (тетраМОС) фирмы Acros Organics чистотой 99%.

Поликонденсацию оксисиланов проводили на пластинах АМг3 (сплав алюминия с магнием 96/3.8%), предварительно гидроксированных щавелевой кислотой (поверхность пластины полностью гидрофильна). Нанесение покрытия проводили в несколько этапов. Для гидролиза ФАС перемешивали с водой в соотношении мольном ФАС : вода = 1 : 3 с добавлением этанола. Гидролизированный раствор наливали на гидроксированную пластину АМг3, залитую водным раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пластины с покрытием сушили при комнатной температуре и при 100°C 30 мин. Электронно-микроскопические исследования (СЭМ) и энергодисперсионный анализ (ЭДА) осуществляли на комплексе приборов, состоящем из сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких уско-

ряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. ЭДА проводили при ускоряющем напряжении ~12 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для образования прочных адгезионных связей и плотной ламелярной упаковки ФА-цепей в объеме покрытия необходимо, чтобы ФА-олигомеры обладали концевыми группами, способными к дальнейшей поликонденсации. Наиболее перспективны олигомерные фторалкилалкоксисиланы, при поликонденсации которых гидрофобные ФА-цепи в форме жестких стержней присоединяются к каркасу связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, обеспечивающему также прочную связь с гидроксильными группами защищаемой поверхности. Перед проведением поликонденсации на поверхности покрытия проводили гидролиз ФАС. Гидролиз приводит к замене оксигрупп гидроксильными. Продукт гидролиза при последующей поликонденсации образует связи $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ между олигомерами и создает из этих связей силиконовый каркас, структура которого зависит от числа оксигрупп x в алкоксисилане [14]. При $x = 1$ образуются димеры, при $x = 2$ – линейные цепи и циклические структуры, а при $x = 3$ – разветвленные цепи (фрактальные структуры). Эти свойства надежно установлены как для алкоксисиланов, так и для ФАС, в которых число мономерных фрагментов C_2F_4 $n \leq 4$. При $x = 2$ поликонденсация создает линейную цепь, закрепленную на поверхности химической связью с поверхностной гидроксильной группой, являясь продуктом вертикальной полимеризации. При $x = 3$ связанный с поверхностью атом Si^* (вершина каркаса) образует две связи $-\text{OSi}-\text{OSi}^*-\text{OSi}$ с соседними атомами Si (ребрами каркаса), имеющими, помимо связи с FA_n , две силиконовые связи. Сохранение фторалкильной цепи при гидролизе обеспечивает возможность образования силиконового каркаса с встроенными в него фторалкильными цепями, способными придавать ему дополнительную прочность. Поскольку фторалкильные цепи уменьшают скорость гидролиза и поликонденсации [15], соконденсация исходного метоксисилана и ФАС приводит к образованию пространственно неоднородных покрытий, в которых плотность фторалкильных групп увеличивается с расстоянием от защищаемой поверхности [16].

При радикальной полимеризации ТФЭ в растворах алкоксисиланов продуктом полимеризации являются фторалкильные (ФА) олигомеры с общей формулой $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{R}$, где R – радикал, образующийся при отщеплении атома водорода от молекулы растворителя. При $n \geq 4$ гомогенный раствор олигомеров превращается в коллоидный, в котором коллоидные частицы микронного раз-

Таблица 1. ЭДА поликонденсатов ФАС на поверхности АМг3

Образец	Атомн. % F	Атомн. % Si	F/Si
ФА-диМОС гель	4.49	0.72	6.2
ФА-триМОС золь-фракция	2.35	9.99	0.24
гель-фракция	51.99	4.84	10.7
ФА-метилтриМОС золь-фракция	2.16	1.04	2
гель-фракция	11.59	3.56	3.2
гель отмыт в CCl ₄	62.56	1.64	38.1
ФА-тетраМОС	54.89	2.1	26.13
(ФАС17 + тетраМОС = 1/3 мольн)	28.25	6.08	4.64

мера состоят из ажурного надмолекулярного каркаса, построенного из ФА олигомеров в форме жестких стержней длиной в 6–20 мономерных звеньев (область изменения n) и заполненного молекулами растворителя. Плотность надмолекулярного каркаса, характеризуемая числом молекул растворителя в расчете на одно звено ТФЭ, уменьшается с ростом длины олигомеров. Наибольшая плотность каркаса достигается при образовании геля и приблизительно в 10 раз меньше, чем плотность массивного фторопласта. В табл. 1 приведены данные ЭДА по элементному соотношению F/Si для исследованных поликонденсатов. На примере ФА-триМОС и ФА-метилтриМОС видно, что в гель-фракции это соотношение больше, чем на порядок, чем в золь-фракции. Для поликонденсата из FAS17 соотношение F/Si составляет ~4.6, так как длина фторалкильной цепи $n = 4$.

Поскольку продуктом полимеризации является коллоидный раствор, в котором коллоидные частицы состоят из олигомеров ФАС и исходного растворителя, в последующей конденсации способны участвовать как олигомеры ФАС, так и молекулы алкоксисиланов. При совместной конденсации метоксисиланов и ФАС образуется полисилоксан, в котором только малая часть атомов Si соединена с фторалкильными цепями. Такой состав не соответствует представлению об идеальном гидрофобном покрытии, внешняя поверхность которого должна плотно заполняться атомами фтора. Чтобы увеличить степень заполнения, необходимо перед проведением конденсации уменьшить относительную долю метоксисилана по сравнению с ФАС, т.е. заменить исходный растворитель таким, который не участвует в последующей поликонденсации. Частичная замена растворителя, изменяющая молярное отношение исходного метоксисилана и олигомеров ФАС, позволяет направленно подбирать концен-

трацию фторалкильных цепей, химически связанных с силиконовым каркасом. Замена растворителя в коллоидных растворах ФАС позволяет получать покрытия с регулируемой ориентацией и плотностью фторалкильных групп. В табл. 1 приведены данные ЭДА для поликонденсатов исследованных ФАС. На примерах ФА-триМОС и ФА-метилтриМОС видно, что соотношение F/Si в гель-фракции выше, чем в золь-фракции. При частичной замене исходного растворителя инертным, не участвующим в поликонденсации, например, CCl₄, значение F/Si значительно увеличивается по сравнению с не отмытой гель-фракцией. Это видно и на рис. 1, где представлены спектры ЭДА покрытий на поверхности АМг3 из (а) ФА-метилтриМОС гель-фракции (F/Si = 3.2) и (б) ФА-метилтриМОС, отмытого в CCl₄ (F/Si = 38.1). Замена растворителя в коллоидных растворах ФАС позволяет получать покрытия с регулируемой ориентацией и плотностью фторалкильных групп. Конденсация ФАС с более длинными фторалкильными цепями открывает возможность получить “щелочные” олигомеры, химически связанные с защищаемой поверхностью и обладающие плотной упаковкой фторалкильных групп на внешней стороне покрытия.

Одно из возможных применений описанных коллоидных растворов – создание ультрагидрофобных покрытий. Ультрагидрофобность возникает, когда высокая гидрофобность самого материала сочетается с высокой шероховатостью [17, 18]. Перфторированные олигомеры удовлетворяют первому условию: контактные углы для гладкой поверхности с сидящими каплями воды составляют 110°–120°, как и для фторопласта, и соответствуют критическим поверхностным натяжениям, меньшим 20 дин/см, наименьшим среди известных в настоящее время полимерных покрытий. Поэтому задача получения эффективных ультрагидрофобных покрытий на их основе состоит в том,

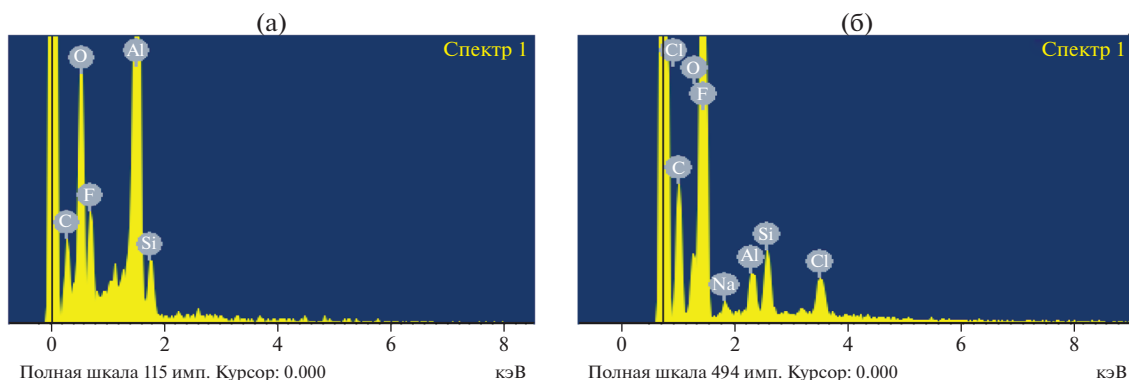


Рис. 1. Спектры ЭДА покрытий из поликонденсата на поверхности АМг3: (а) ФА-метилтриМОС гель-фракции ($F/Si = 3.2$) и (б) ФА-метилтриМОС, отмытого в CCl_4 ($F/Si = 38.1$).

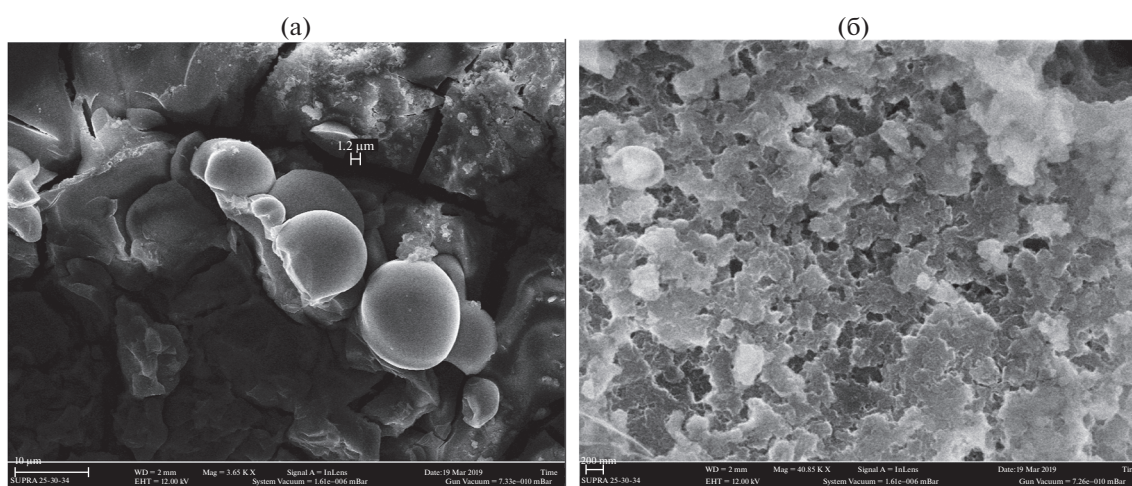


Рис. 2. СЭМ продукта поликонденсации гель-фракции ФА-метилтри-МОС на поверхности АМг3 (а) в масштабе 10 мкм, (б) 200 нм.

чтобы получить покрытия с возможно более высокой шероховатостью, т.е. создать ажурный надмолекулярный каркас, присущий коллоидным частицам. На рис. 2 представлена СЭМ продукта поликонденсации гель-фракции ФА-метилтри-МОС на поверхности АМг3 в масштабе 10 мкм (а) и 200 нм (б), где видна структура слабо контактирующих коллоидных частиц. По результатам измерений СЭМ, конденсат состоит из нескольких плотно упакованных слоев коллоидных частиц диаметром 1–3 мкм (рис. 2а). Пористость самих частиц проявляется в масштабе 100 нм (рис. 2б), где видны элементы внутренней структуры. Нанесение покрытий из перечисленных фторалкилалкоксисиланов в результате поликонденсации улучшает гидрофобные свойства АМг3. На рис. 3 показано, что покрытие из поликонденсатов гель-фракции ФА-метилтри-МОС и ФА-тетра-МОС на пластине АМг3 увеличивает угол смачивания до 140.1 ± 0.1 и 148.9 ± 0.1 .

Теоретический расчет структуры и энергии модельной молекулы $[F(C_2F_4)_7]_8Si_8O_{12}$ [12] показал, что длинные фторалкильные цепи образуют упорядоченные 2D кластеры при достаточной поверхностной плотности, определяемой силиконовым скелетом, что указывает на целесообразность применения фторалкилалкоксисиланов с более длинной цепью, чем ФАС-19, для создания гидрофобных покрытий. Гидролиз и поликонденсация фторалкилалкоксисилановых олигомеров на гидроксильрованной поверхности приводит к образованию силиконового каркаса $-Si-O-Si-$, химически связанного с поверхностью и перпендикулярно ориентированными к ней фторалкильными цепями. Плотная упаковка длинных фторалкильных цепей создает покрытие с поверхностной энергией $\sim 12-18$ эрг/см² и наноразмерным рельефом, обусловленным распределением длин цепи олигомеров. Низкая поверхностная энергия в сочетании химическими связями фрагментов и ше-

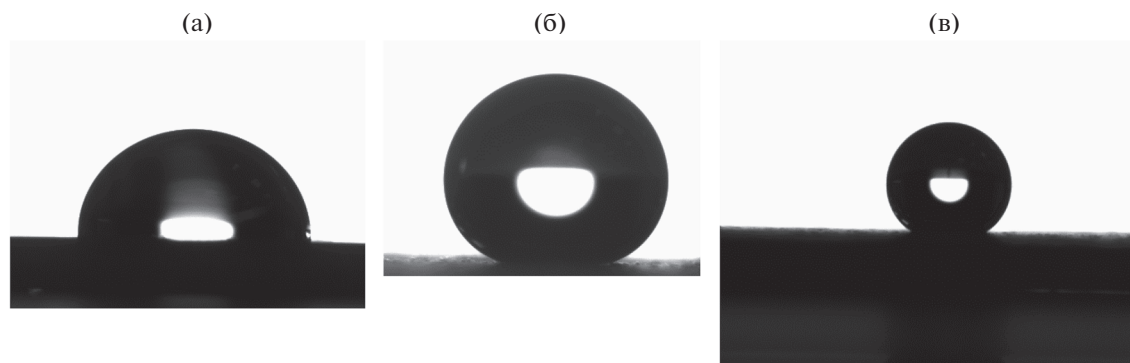


Рис. 3. Фотография капли воды на поверхности (а) АМгЗ исходный до гидратирования. Угол смачивания 93.8 ± 0.1 , (б) поликонденсата гель-фракции ФА-метитри-МОС, нанесенного на пластину АМгЗ. Угол смачивания 140.1 ± 0.1 , (в) поликонденсата гель-фракции ФА-тетра-МОС, нанесенного на пластину АМгЗ. Угол смачивания 148.9 ± 0.1 .

роховатостью обеспечивает возможность создания прочных гидрофобных покрытий для больших площадей.

ВЫВОДЫ

1. Показана целесообразность применения фторалкилалкоксилсиланов с более длинной фторалкильной цепью, чем в ФАС-19, чтобы отношение F/Si превышало 5–6.

2. Для получения эффективных ультрагидрофобных покрытий необходимо направленно изменять не только длину цепи олигомеров, но и структуру растворов от разбавленных коллоидных растворов до структурированных гелей, регулируя при этом отношение F/Si.

3. В поликонденсатах исследованных ФАС на поверхности АМгЗ отношение F/Si достигает 26–38.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lichao Gao and Thomas J. McCarthy // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 18. P. 9125–9127.
- Lichao Gao and Thomas J. McCarthy // *J. AM. CHEM. SOC.* 2006. V. 128. P. 9052–9053.
- Scott T. Iacono, Ashwani Vij, Wade Grabow, Dennis W. Smith, Jr. and Joseph M. Mabry // *Chem. Commun.* 2007. P. 4992–4994.
- Joseph M. Mabry, Ashwani Vij, Scott T. Iacono, Brent D. Viers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4137–4140.
- Herzog A.H.-J., Brown G.O. Патент WO2009073595A1 Du Pont 11/06/2009 – Fluoroalkyl silanes.
- Issa A.A., Luyt A.S. // *Polymers*. 2019. V. 11. № 537.3.
- Brinker C.J., Scherer G.W. // *Sol-Gel Science*. 1990. Academic Press. Boston.
- Guo J., Liang H., Wang Z.-G. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 244904.
- Hongxia Wang, Jian Fang, Tong Cheng, Jie Ding, Liangti Qu, Liming Dai, Xungai Wang Tong Lin // *Chem. Commun.* 2008. P. 877–879.
- Hongxia Wang, Jie Ding, Yuhua Xue, Xungai Wang, Tong Lin // *J. Mater. Res.* V. 25. № 7. Jul. 2010.
- Jin-long Song, Wen-ji Xu, Xin Liu, Yao Lu, Jing Sun // *Appl Phys A* (2012) 108:559–568.
- Ким И.П., Мартыненко В.М., Черняк А.В., Шестаков А.Ф., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 2. С. 87–94.
- Ким И.П., Мартыненко В.М., Черняк А.В., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 4. С. 300–306.
- Fadeev A.Y., Eroshenko V.A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 127. P. 275.
- Wang H., Fang J., Cheng T., Ding J., Qu L., Dai L., Wang X., Ling T. // *Chem. Commun.* 2008. P. 877.
- Clark E.S. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 4659.
- Quere D. // *Reports Progress. Phys.* 2005. V. 68. P. 2495.
- Ким И.П., Костин А.Ю., Дремова Н.Н., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 5 С. 414–420.