

УДК 544.72

## ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛПИВАЛАТА И 1Н,1Н-ПЕРФТОР-4-МЕТИЛ-3,6-ДИОКСАОКТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧАЕМЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 2020 г. П. С. Казарян<sup>1,\*</sup>, А. А. Тютюнов<sup>2</sup>, А. И. Стаханов<sup>2</sup>, В. В. Зефилов<sup>1,2</sup>, М. О. Галлямов<sup>1</sup>,  
М. С. Кондратенко<sup>1</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>1</sup>

Поступило 18.10.2019 г.

После доработки 18.10.2019 г.

Принято к публикации 18.10.2019 г.

Впервые произведен синтез мономера 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксаоктилметакрилата (ПФМОМ). Методом радикальной полимеризации в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> синтезированы двойные сополимеры ПФМОМ и винилпивалата (ВП), тройные сополимеры ПФМОМ, ВП и гидроксипивалата (ГЭМА), исследовано фазовое поведение полученных сополимеров в CO<sub>2</sub>. Исследованы морфология и гидрофобные свойства сополимерных покрытий, наносимых на ткани из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* гидрофобность, олеофобность, винилпивалат, фторированные метакрилаты, сверхкритический CO<sub>2</sub>, растворимость полимеров

**DOI:** 10.31857/S2686953520010082

Создание функциональных покрытий, не смываемых водой и жидкостями с низкой поверхностной энергией, имеет широкое практическое применение. Существуют различные подходы к созданию таких покрытий: нанесение веществ с низкой удельной свободной поверхностной энергией на микрошероховатые поверхности, импрегнация жидкостей с низкой поверхностной энергией в пористые полимерные матрицы [1–3]. Так или иначе, в основе всех существующих способов создания омнифобных покрытий лежит минимизация удельной свободной поверхностной энергии путем химической модификации поверхности. Особенно эффективными химическими соединениями для создания омнифобных покрытий на различных подложках являются полимеры, содержащие линейные перфторалкильные радикалы с –CF<sub>3</sub>-группой на конце, в том числе полимеры, содержащие такие радикалы в боковых цепях [4]. Было показано, что увеличение длины линейных фторированных радикалов способствует бо-

лее эффективной упаковке и, следовательно, снижению удельной поверхностной энергии [5]. Однако известно, что длинные перфторалкильные радикалы (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, где n ≥ 8) могут образовывать токсичные биоаккумулятивные перфторалкильные кислоты, которые могут приводить к неблагоприятным последствиям для здоровья человека [6].

Ранее нашей научной группой был предложен новый подход к созданию полимерных омнифобных покрытий на пористых и шероховатых подложках с использованием сверхкритического (СК) CO<sub>2</sub> в качестве растворителя. Были получены сополимерные покрытия поли(перфторгексилметакрилата-винилпивалата) (С6-ВП) с пониженным содержанием фторуглеродных радикалов [7]. В качестве нефторированных сомономеров были выбраны звенья винилпивалата, поскольку поли(виниловые сложные эфиры) имеют низкую плотность энергии когезии и способны растворяться в неполярном CO<sub>2</sub> при умеренных значениях давления и температуры [8].

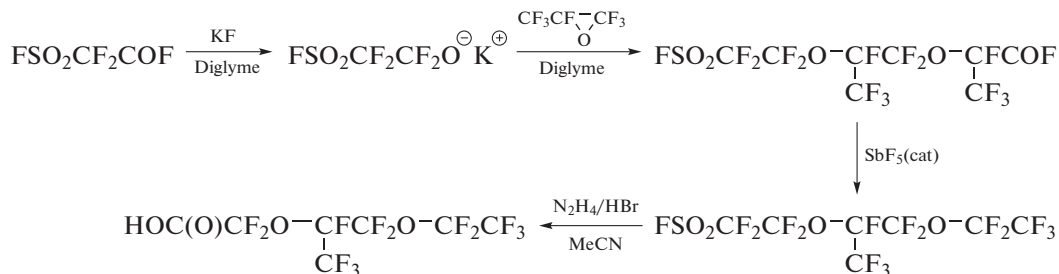
В настоящей работе впервые произведен синтез мономера 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксаоктилметакрилата (ПФМОМ) с повышенной за счет наличия простых эфирных связей гибкостью боковых цепей. Вследствие этого ожидается более эффективная самоорганизация боковых цепей на поверхности и снижение свободной

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru

I этап. Восстановление до спирта метилового эфира, синтезированного из кислоты



II этап. Получение 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксаоктил метакрилата из спирта

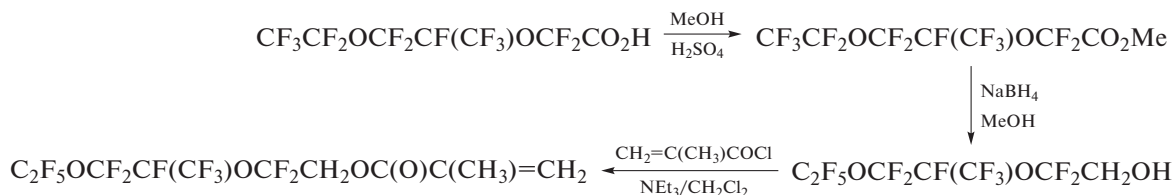


Рис. 1. Схема реакции получения мономера ПФМОМ.

энергии поверхности. Впервые методом радикальной полимеризации в среде СК  $\text{CO}_2$  синтезированы двойные сополимеры ПФМОМ и ВП, тройные сополимеры ПФМОМ, ВП и гидроксипропанметакрилата (ГЭМА), исследовано фазовое поведение полученных сополимеров в  $\text{CO}_2$ . Изучены свойства пленок сополимеров на основе нового фторированного мономера и ВП, наносимых на ткани из растворов в СК  $\text{CO}_2$ . Изучена морфология и смачиваемость таких покрытий.

Для получения мономера ПФМОМ на первом этапе был осуществлен синтез метилового эфира из исходной кислоты  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ , после чего стандартным способом проведено его восстановление до спирта 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксаоктан-1-ола (ПФМОО) (рис. 1, I этап). Затем ПФМОМ был синтезирован из ПФМОО (рис. 1, II этап).

Для получения ПФМОМ к смеси из 50 г (0.13 моль) ПФМОО, 14.5 г (0.143 моль) триэтиламина в 250 мл хлористого метилена при перемешивании и температуре  $-10...-5^\circ\text{C}$  прибавляли по каплям 15 г (0.143 моль) метакрилоилхлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение трех часов при  $20-25^\circ\text{C}$ , выливали в холодную воду, нижний слой отделяли, промывали два раза холодной водой, сушили над  $\text{MgSO}_4$ , добавляли 10 мг 4-трет-бутилкатахола, растворитель отгоняли и остаток подвергали ректификации. Получали 41 г (70%) метакрилата,  $T_{\text{кип}} 60.5^\circ\text{C}/9$  торр.

Гомополимер ПФМОМ, сополимеры ПФМОМ-ВП и ПФМОМ-ВП-ГЭМА были получены методом радикальной полимеризации в среде СК  $\text{CO}_2$  с использованием инициатора азобисизобутиронитрила (АИБН). Три грамма сме-

си мономеров ПФМОМ и ВП с молярным соотношением 40 : 60 либо смеси мономеров ПФМОМ, ВП и ГЭМА с молярным соотношением 35 : 60 : 5 помещали в реактор высокого давления из нержавеющей стали объемом 20 мл вместе с 1 вес. % АИБН, после чего реактор заполняли  $\text{CO}_2$ . Молярное соотношение мономеров было выбрано, исходя из анализа растворимости сополимеров С6-ВП: при соотношении 40 : 60 наблюдалось сохранение достаточной растворимости полимера в СК  $\text{CO}_2$  при снижении более чем вдвое доли фторированных звеньев [7]. В ожидании улучшения прочностных характеристик получаемых полимерных покрытий в структуру сополимеров было добавлено 5% мономера ГЭМА: за счет ОН-групп возможна ковалентная пришивка полимерного покрытия к различным исходно гидрофильным поверхностям [9]. Полимеризацию проводили при температуре  $64^\circ\text{C}$  и давлении 330 бар в течение 72 ч.

Фазовые диаграммы системы сополимер/ $\text{CO}_2$  были получены путем наблюдения процесса фазового разделения в реакторе высокого давления переменного объема с прозрачными сапфировыми окнами при постоянной концентрации полимера в  $\text{CO}_2$  (масса полимера составляла 0.5 вес. % массы  $\text{CO}_2$ ). Момент фазового расслоения при заданной температуре регистрировали путем медленного снижения давления в системе с помощью автоматического регулятора давления (АВРР-20/200, "Waters", США), определяя точки помутнения раствора по показаниям фотодетектора.

Для всех исследуемых полимеров давление фазового расслоения растет с температурой,  $dP/dT > 0$ .

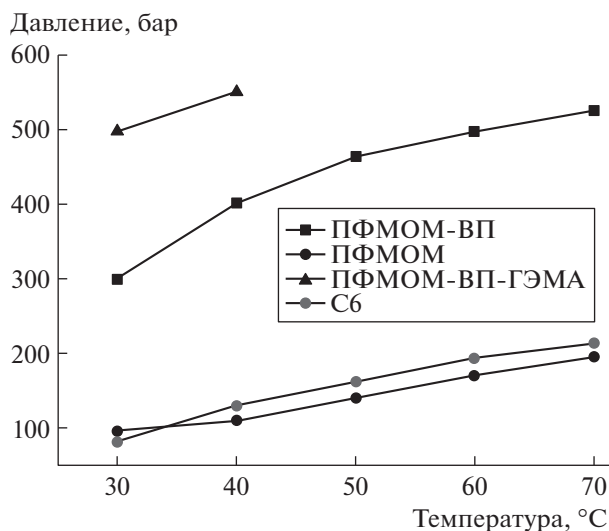


Рис. 2. Фазовые диаграммы для систем  $\text{CO}_2$  + полимер. Полимеры: ПФМОМ-ВП, ПФМОМ, ПФМОМ-ВП-ГЭМА, С6, ПГФБОМ. Концентрация полимера 0.5 вес. % относительно массы  $\text{CO}_2$ .

Такой тип фазового поведения характерен для систем полимер + СК флюид [10–12]. ПФМОМ хорошо растворим во всем диапазоне исследуемых давлений и температур. Для смеси ПФМОМ +  $\text{CO}_2$  процесс фазовой сегрегации происходит при давлениях, сопоставимых с давлениями для смеси С6/ $\text{CO}_2$ . Добавление в структуру полимера звеньев ВП способствует ухудшению растворимости сополимеров: полимер становится растворимым при соответствующих температурах при более высоких значениях давления, также растет и средний наклон кривых фазового разделения  $dP/dT$ . Для ПФМОМ он составляет 2.6 бар/°C и 5.5 бар/°C для сополимера ПФМОМ-ВП. Добавление в структуру сополимера ПФМОМ-ВП-ГЭМА 5% полярных гидроксильных звеньев ведет к серьезному ухудшению его растворимости: уже при 50°C точка фазовой сегрегации оказывается выше 600 бар, вне обла-

сти исследования. Таким образом, значительное ухудшение растворимости тройного сополимера ПФМОМ-ВП-ГЭМА не позволяет использовать его для создания покрытий.

Полимеры ПФМОМ-ВП и ПФМОМ были осаждены на текстильную подложку из раствора в СК  $\text{CO}_2$ . Процедура нанесения аналогична описанной нами ранее и осуществлялась при давлении 470 бар и температуре 50°C [7]. При этих параметрах, согласно рис. 2, ПФМОМ-ВП и ПФМОМ полностью растворялись в  $\text{CO}_2$  (концентрация полимера в реакторе 0.3 вес. %), что способствовало их равномерному распределению в толще ткани.

Морфологию полученных покрытий анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40. Покрытие на основе гомополимера ПФМОМ является существенно более однородным и равномерным по сравнению с покрытием на основе С6 (рис. 3), что может быть обусловлено более низкой температурой стеклования ПФМОМ и повышенной подвижностью как боковых цепей, содержащих простые эфирные связи, так и макромолекул в целом. Добавление звеньев ВП к ПФМОМ также приводит к формированию однородных покрытий.

Гидрофобные свойства полимерных покрытий были изучены при исследовании динамики краевых углов смачивания (КУС) в процессе испарения капли воды с поверхности обработанных тканей согласно ранее описанной методике [7].

Наблюдаемое различие в морфологии покрытий согласуется с результатами исследования динамики КУС (рис. 4). Более однородное гомополимерное покрытие ПФМОМ демонстрирует более высокие краевые углы смачивания водой, чем покрытие С6, на всем интервале испарения капли. Как ПФМОМ, так и ПФМОМ-ВП покрытия демонстрируют супергидрофобные свойства: начальные КУС оказываются выше 150°, при этом капли легко скатываются с подложки даже при ее незначительном наклоне. Наблюдаемые высокие

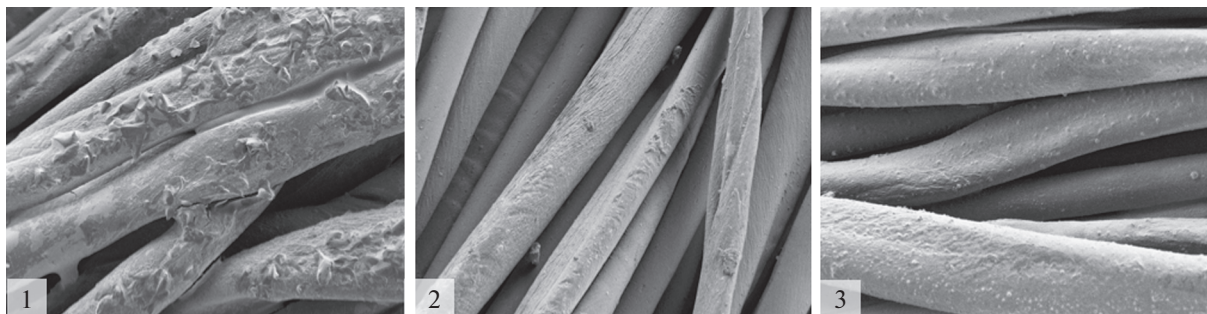


Рис. 3. Микрофотографии покрытий из гомополимеров С6 (1), ПФМОМ (2) и ПФМОМ-ВП (3), осажденных на волокна ткани из растворов в СК  $\text{CO}_2$ .

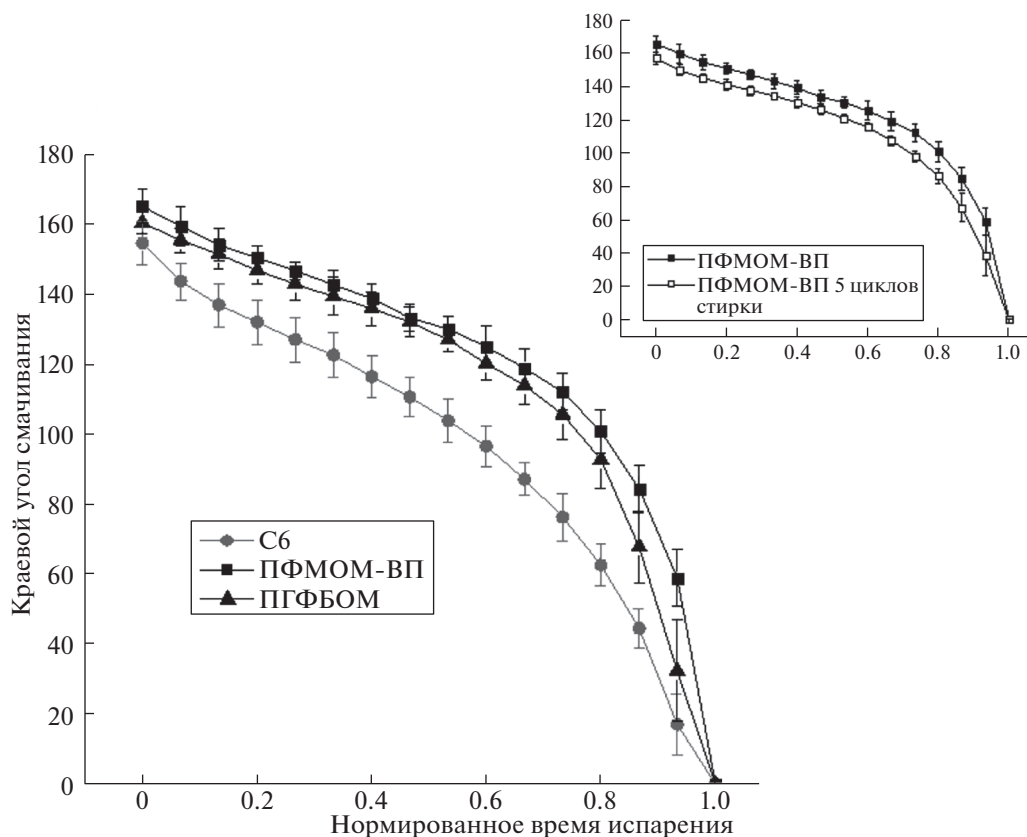


Рис. 4. Зависимость квазистатически отступающего краевого угла смачивания в процессе испарения капель воды на покрытиях на основе С6, ПФМОМ и ПФМОМ-ВП, осажденных из растворов в СК  $\text{CO}_2$ . В правом углу представлены результаты устойчивости покрытия ПФМОМ-ВП к пяти стиркам.

значения КУС обусловлены реализацией состояния Касси–Бакстера: жидкость не вытесняет воздух из пространства между волокнами, и линия контакта между каплей и подложкой является прерывистой. Затем в процессе испарения капель их размер уменьшается, что сопровождается переходом в состояние Венцеля, при котором жидкость заполняет пространство между волокнами. Такому переходу соответствует увеличение наклона на графиках динамики КУС в районе 0.6–0.8 значений нормированного времени испарения. Небольшое повышение значений КУС для сополимерного покрытия ПФМОМ-ВП, вероятно, свидетельствует об улучшении адгезии покрытия к ткани за счет добавления звеньев ВП и, как следствие, более равномерной пленке полимера на поверхности волокна, что приводит к более низкой в среднем свободной энергии поверхности волокон.

Качественный тест на смачивание предельными углеводородами показал, что покрытие ПФМОМ смачивается *n*-деканом (поверхностное натяжение 23.5 мДж/м<sup>2</sup>), но не смачивается *n*-додеканом (24.7 мДж/м<sup>2</sup>): капли масла не впитывались и не растекались в течение всего време-

ни наблюдения (1 мин). Покрытие ПФМОМ-ВП смачивается *n*-октаном (21.4 мДж/м<sup>2</sup>), но не смачивается *n*-деканом. Таким образом, введение ВП-звеньев в состав полимера позволяет понизить поверхностную энергию полимерного покрытия и улучшить олеофобные свойства, несмотря на сниженное содержание  $\text{CF}_3$ -групп.

Стабильность покрытия на основе сополимера ПФМОМ-ВП изучали до и после пяти стирок ткани с покрытием в стиральной машине Electrolux EWS 1477 FDW согласно процедуре, близкой к ISO 6330 6A (стирка в течение 30 мин при 40°C без отжима и без использования моющего средства). После пяти стирок значения КУС для ПФМОМ-ВП снизились примерно на 10°, однако в целом покрытие сохраняет свои гидрофобные свойства (рис. 4).

В результате работы был синтезирован новый мономер 1Н,1Н-перфтор-4-метил-3,6-диоксаоктилметакрилат, методом радикальной полимеризации получен его гомополимер и сополимер с ВП. Покрытия из ПФМОМ и ПФМОМ-ВП, наносимые из среды СК  $\text{CO}_2$  на ткани, демонстрируют супергидрофобные и олеофобные свойства. Введение ВП-групп в состав полимеров позволя-

ет снизить удельное содержание фтора в полимере при сохранении высокой растворимости в СК CO<sub>2</sub>. Полученные сополимерные покрытия не утратили своих гидрофобных свойств в ходе ресурсных испытаний (пять циклов машинной стирки). Введение винилпивалата позволяет снизить содержания фтора в сополимере и способствует улучшению гидрофобных и олеофобных свойств покрытий благодаря их улучшенной морфологии.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 17–13–01359.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cassie A.B.D., Baxter S.* Wettability of Porous Surfaces // *Trans. Faraday Soc.* 1944.
2. *Tuteja A., et al.* Designing Superoleophobic Surfaces // *Science.* 80. 2007.
3. *Wong T.S., et al.* Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity // *Nature.* 2011.
4. *Cengiz U., et al.* Mechanical and Thermal Properties of Perfluoroalkyl Ethyl Methacrylate-methyl methacrylate Atatistical Copolymers Synthesized in Supercritical Carbon Dioxide // *J. Fluor. Chem.* 2011. V. 132. № 5. P. 348–355.
5. *Chen H., et al.* Correlation between Crystallization Behavior of Fluorinated Acrylate Copolymers and the Surface Wetting Property of Their Films // *Acta Polym. Sin.* 2011. № 12.
6. *Wang Z., et al.* Fluorinated Alternatives to Long-Chain Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCAs), Perfluoroalkane Sulfonic Acids (PFSA) and Their Potential Precursors // *Environ. Int.* Elsevier Ltd, 2013. V. 60. № 2013. P. 242–248.
7. *Kazaryan P.S., et al.* Omniphobic Coatings Based on Vinyl Pivalate–Perfluorohexylethyl Methacrylate Copolymers Formed in Supercritical Carbon Dioxide // *Polym. Sci. Ser. A.* 2019. V. 61. № 2. P. 157–161.
8. *Girard E., et al.* Structure-Property Relationships in CO<sub>2</sub>-philic (Co)polymers: Phase Behavior, Self-Assembly, and Stabilization of Water/CO<sub>2</sub> Emulsions // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 7. P. 4125–4169.
9. *Kazaryan P.S., et al.* Superhydrophobic Coatings on Textiles Based on Novel Poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) Copolymer Deposited from Solutions in Supercritical Carbon Dioxide // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. P. 34–41.
10. *Mawson S., et al.* Formation of Poly(1, 1, 2, 2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions // *Macromolecules.* American Chemical Society. 1995. V. 28. № 9. P. 3182–3191.
11. *Meilchen M.A., Hasch B.M., McHugh M.A.* Effect of Copolymer Composition on the Phase Behavior of Mixtures of Poly(ethylene-co-methyl acrylate) with Propane and Chlorodifluoromethane // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 17. P. 4874–4882.
12. *Kiran E., Zhuang W.* Solubility of Polyethylene in n-pentane at High Pressures // *Polymer (Guildf).* Elsevier. 1992. V. 33. № 24. P. 5259–5263.

## HYDROPHOBIC PROPERTIES OF poly(VINYLPIVALATE-1H, 1H-PERFLUORO-4-METHYL-3,6-DIOXCOACTYLMETACRYLATE) FILMS OBTAINED IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

**P. S. Kazaryan<sup>a,#</sup>, A. A. Tyutyunov<sup>b</sup>, A. I. Stakhanov<sup>b</sup>, V. V. Zefirov<sup>a,b</sup>, M. O. Gallyamov<sup>a</sup>, M. S. Kondratenko<sup>a</sup>, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru*

The synthesis of novel 1H,1H-perfluoro-4-methyl-3,6-dioxaoctylmethacrylate (PFMOM) monomer is performed. PFMOM-vinyl pivalate and PFMOM-vinyl pivalate-hydroxyethyl methacrylate copolymers are synthesized by means of radical polymerization using supercritical carbon dioxide as a solvent. Solubility of the obtained copolymers in supercritical carbon dioxide is studied. The morphology and repellent properties of obtained coatings deposited from SC CO<sub>2</sub> on textile materials are studied.

**Keywords:** hydrophobicity, oleophobicity, vinyl pivalate, fluorinated methacrylates, supercritical CO<sub>2</sub>, polymers solubility