

РЕГУЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И СМАЧИВАЕМОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА С ПОМОЩЬЮ ПРЯМОГО ГАЗОВОГО ФТОРИРОВАНИЯ

© Т. Ю. Кумеева, Н. П. Пророкова

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново
E-mail: tyk@isc-ras.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2018 г.

После доработки 5 марта 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Исследованы закономерности влияния прямого газового фторирования на поверхностные свойства полипропиленового нетканого материала. Показано, что в процессе прямого газового фторирования смесями разного состава возможно направленное изменение поверхностных свойств полипропиленового нетканого материала. При использовании смеси фтора и азота достигается рост показателей гидрофобности, а в случае обработки смесью фтора, кислорода и азота — их снижение. При модифицировании изменяется химический состав поверхности и шероховатость материала. Полученные таким способом нетканые полипропиленовые материалы обладают повышенной сорбционной емкостью по отработанному маслу или воде соответственно. Изменение свойств полипропиленового нетканого материала позволяет расширить спектр его применения.

Ключевые слова: *прямое фторирование; полипропиленовые нетканые материалы; поверхностные свойства; сорбционные свойства; смачиваемость*

DOI: 10.1134/S0044461819050177

Полипропиленовые волокнистые материалы находятся на втором месте в мире по объемам производства и потребления. Большая часть из них выпускается в виде нетканых материалов. Дешевизна, легкость производства и утилизации полипропиленовых нитей и волокон обуславливают рост интереса к этим изделиям. За последние пять лет выпуск полипропилена в России удвоился, потребление выросло в 1.7 раза, доля отечественной продукции на рынке достигла 75% [1].

При этом полипропиленовые нетканые материалы отличают гидрофобность и сравнительно низкая сорбционная способность по отношению к воде, что в некоторых сферах ограничивает использование данного объекта. Идеальной представляется возможность регулирования указанных показателей этих материалов в соответствии с областью применения и без ухудшения их основных физико-механических характеристик.

Отдельные потребительские свойства объекта можно изменить с помощью модифицирования поверхности полимерного материала. В частности, аде-

зионная способность и величина удельной свободной поверхностной энергии определяется химическим составом и морфологией поверхностного слоя толщиной от ~10 нм до нескольких микрометров [2]. Одним из методов поверхностного модифицирования полимерных материалов является прямое газовое фторирование.

Прямое газовое фторирование — это процесс гетерогенного химического взаимодействия газообразного молекулярного фтора или его смесей с инертным газом и (или) кислородом с поверхностью полимерного материала. Использование инертного газа (в данном случае — азота) во фторирующей смеси, применяемой в промышленности, обусловлено необходимостью снижения скорости начальной стадии процесса фторирования. Кислород обеспечивает протекание оксифторирования и также замедляет скорость фторирования [3]. Процесс прямого газового фторирования основан на реакции замещения в макромолекулах полимеров атомов водорода на атомы фтора. Реакция протекает по цепному свобод-

норадикальному механизму [2, 4, 5]. Процесс может проходить при комнатной температуре без использования инициаторов. Экологическая безопасность процесса достигается за счет проведения фторирования в герметически закрытых реакторах. В результате прямого фторирования на поверхности полимерного материала формируется очень тонкий (0.01–10 мкм) частично фторированный слой [2]. Фторирование позволяет изменить ряд свойств полимерных материалов, в частности, воздействовать на величину их поверхностной энергии [3, 6].

Цель данной работы — повышение сорбционных свойств полипропиленового нетканого материала, обладающего развитой поверхностью, за счет направленного изменения гидрофильно-гидрофобных характеристик полипропилена при модифицировании методом прямого газового фторирования.

Экспериментальная часть

Объекты исследования: полипропиленовый нетканый материал поверхностной плотности $60 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ производства «Щекинохимволокно» (г. Щекино, Россия); полипропиленовая пленка толщиной 30 мкм производства ООО «Европак» (г. Иваново, Россия).

Поверхность пленки предварительно обрабатывали ацетоном с целью удаления жировых загрязнений.

Образцы подвергали обработке методом прямого газофазного фторирования. Схема установки, используемой в данном эксперименте, представлена в работе [7]. Использовали одну из модификаций метода прямого фторирования, а именно фторирование в статических условиях. Процесс фторирования осуществляли при следующих параметрах, обоснование выбора которых представлено в работе [7]:

— продолжительность фторирования составляла 3–30 мин (нижний предел менее рекомендуемой минимальной продолжительности, которая, согласно [8], должна быть не менее 10–30 мин, верхний предел — максимально возможная продолжительность процесса, которую можно считать технологически приемлемой);

— для минимизации деструкции полимера при фторировании фтор использовали в смеси с азотом и ограничивали содержание фтора в смеси до 3–9 об%;

— в целях изменения химического состава модифицированного полимера использовали введение в газовую смесь кислорода в количестве 9 об%;

— для замедления начальной стадии фторирования и предотвращения воспламенения процесс проводили при комнатной температуре и давлении $(5\text{--}9) \cdot 10^4 \text{ Па}$;

— для удаления кислорода из системы образцы предварительно вакуумировали до остаточного давления 4–7 Па.

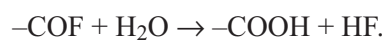
Образец помещали в замкнутый объем (реактор), воздух из которого откачивали. Затем реактор заполняли фторсодержащей смесью. Экспериментальные условия подбирали таким образом, чтобы убыль фтора в реакторе никогда не превышала 5 об%. Через определенное время фторирующую смесь удаляли из реактора и модифицированный полимерный образец извлекали для исследований.

Краевые углы воды на поверхности материалов определяли методом проецирования капли на экран [8]. Морфологию поверхности оценивали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (микроскоп фирмы Solver P 47-PRO NT-MDT, г. Зеленоград, Россия).

Сорбционную емкость нетканого материала после фторирования в различных условиях определяли по методике, разработанной в ООО «Научно-исследовательский институт нетканых материалов» (г. Серпухов) для определения сорбционной емкости нетканых материалов [9]. Взвешенный образец размером $20 \times 20 \text{ мм}$, предварительно выдержанный в течение 1 сут в стандартных климатических условиях, погружали полностью на 5 с в соответствующую жидкость (нефтепродукт или воду). Затем образец закрепляли в вертикальном положении для свободного стекания нефтепродукта или воды с его поверхности и через 5 мин взвешивали.

Обсуждение результатов

Известно, что фторирование полипропилена основано на реакции замещения в группах CН_x (где $x = 1, 2, 3$) атома водорода на атом фтора и протекает по цепному свободнорадикальному механизму [10–12], при этом образуются фторсодержащие группы состава CF_x (где $x = 1, 2, 3$). Ранее было установлено [13], что при прямом фторировании полипропилена группы CН_x по химической активности можно расположить в ряд $\text{CН}_2 > \text{CН} > \text{CН}_3$. Таким образом, при фторировании полипропиленового нетканого материала газовой смесью, не содержащей кислород, на поверхности волокон образуются преимущественно CF_2 -группы, а также CF - и CF_3 -группы. При фторировании газовой смесью, содержащей кислород, образуются фтор- и кислородсодержащие группы, которые под действием содержащейся в воздухе влаги подвергаются гидролизу по COF -связи:



Толщина фторированного слоя полипропилена составляет 0.32 ± 0.03 мкм для случая фторирования без кислорода и менее 0.06 мкм для фторирования в присутствии кислорода [14, 15]. Поскольку свободная энергия поверхности определяется поверхностными силами, быстро уменьшающимися с углублением в объем материала [16], можно считать, что фторирования такого тонкого слоя нетканого материала достаточно для изменения его поверхностной энергии, от которой главным образом зависит смачиваемость материала.

В данном исследовании о влиянии параметров фторирования на смачиваемость водой модифицированного материала судили по изменению краевых углов смачивания пленки и нетканого материала. Результаты измерений приведены в табл. 1, 2.

Из данных табл. 1, 2 следует, что фторирование смесью, не содержащей кислород, вызывает рост краевого угла смачивания пленки на 9° , нетканого материала — на $2-8^\circ$. Это связано с образованием низкоэнергетических фторсодержащих групп CF_x . Их наличие доказано с помощью спектров фторированных образцов, полученных методом ИК-спектроскопии (метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения), подробный анализ которых представлен в работе [13]. При проведении процесса в присутствии кислорода краевой угол смачивания капли воды на поверхности пленки уменьшается на 13° . Краевой угол смачивания нетканого материала практически не изменяется, оставаясь на уровне исходного материала, хотя образование кислородсодержащих групп происходит и в первом, и во втором случае. Это, по-видимому, связано с разницей смачивания гладкой полипропиленовой пленки и нетканого материала со сложной объемной структурой [17–19]. Смачивание пленки протекает по гомогенному механизму, который описывается уравнением Венцеля–Дерягина, смачивание нетканого материала — по

Таблица 1

Изменение краевого угла смачивания полипропиленовой пленки в результате прямого фторирования различными газовыми смесями

Параметры фторирования	Краевой угол смачивания, град
Исходная пленка	77 ± 1 (6)
Газовая смесь состава $10\% F_2 + 90\% N_2$, 30 мин	86 ± 2
Газовая смесь состава $9\% F_2 + 9\% O_2 + 82\% N_2$, 30 мин	64 ± 1

гетерогенному механизму, подчиняющемуся уравнению Касси–Бакстера [20].

Смачиваемость зависит не только от химического состава поверхности, но и от степени шероховатости последней [20, 21]. Возрастание степени шероховатости способствует повышению смачиваемости гидрофильных материалов и уменьшению смачиваемости гидрофобных [20, 21]. Текстильные материалы подчиняются тем же закономерностям [17–19].

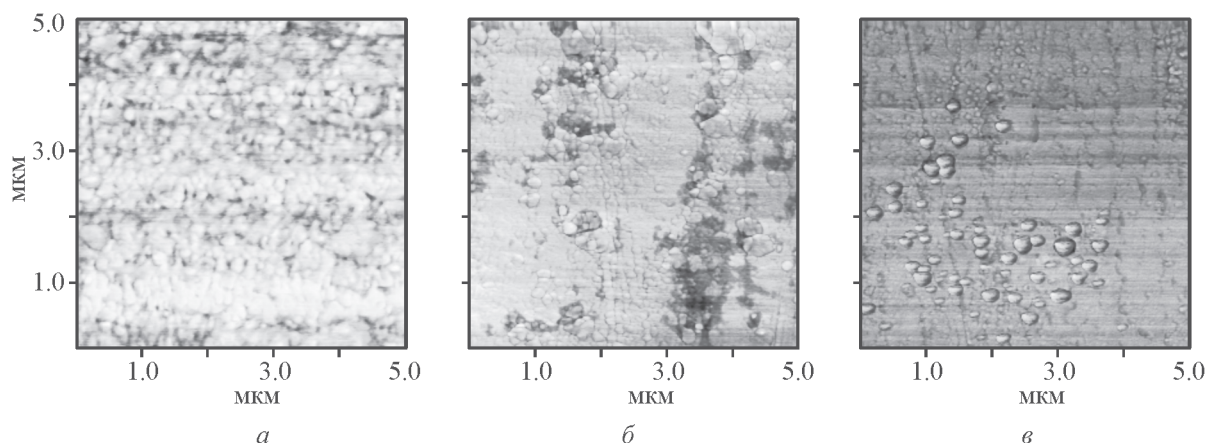
Об изменении шероховатости обрабатываемого материала в результате прямого фторирования судили по данным АСМ (см. рисунок, табл. 3). Рисунок отражает визуализированные представления о поверхности исследуемых пленок. Шероховатость характеризовали с помощью величины среднего квадратичного отклонения (RSM) в размере имеющихся неровностей (выступов, впадин). Кроме того, использовали такие характеристики, как максимальный и средний размер неровностей (H_{max} и H_{cp}), а также их соотношение H_{cp}/H_{max} .

На основании данных АСМ (см. рисунок, табл. 3) можно сказать, что фторирование без кислорода обеспечивает придание полипропиленовому материалу

Таблица 2

Изменение краевого угла смачивания полипропиленового нетканого материала в результате прямого фторирования различными газовыми смесями

Состав газовой смеси, %	Краевой угол смачивания, град, при продолжительности обработки, мин		
	3	10	30
Исходный нетканый материал	122 ± 3 (6)		
$3.3F_2 + 96.7N_2$	124 ± 3	126 ± 3	128 ± 3
$10F_2 + 90N_2$	125 ± 3	128 ± 3	130 ± 3
$9F_2 + 9O_2 + 82N_2$	122 ± 3	121 ± 3	121 ± 3



Изображение поверхности полипропиленовой пленки: необработанной (а), фторированной газовой смесью без кислорода (б), фторированной кислородсодержащей газовой смесью (в).

Метод атомно-силовой микроскопии (5×5 мкм), фазовое представление.

высокой шероховатости. Шероховатость пленки, фторированной в присутствии кислорода, также возрастает, хотя и в меньшей степени.

Таким образом, при фторировании без кислорода на поверхности полипропиленового материала происходит образование низкоэнергетических фторсодержащих групп CF_x , обеспечивающих усиление гидрофобных свойств исходных материалов. Дополнительным фактором, также способствующим увеличению гидрофобности фторированного без кислорода полипропиленового материала, является повышение его шероховатости.

Фторирование в присутствии кислорода приводит к образованию на поверхности полипропиленового материала кислородсодержащих групп, обладающих высокой энергией. Следствием этого является снижение его гидрофобности. Указанный эффект усиливается за счет отмеченного выше повышения шероховатости материала.

Изменение химического состава поверхностного слоя волокон из полипропилена и их шероховатости может оказать влияние на величины сорбционной емкости по нефтепродуктам и по воде для нетканого

материала, прошедшего соответствующую обработку. Этот показатель является очень важным, так как высокая способность сорбировать нефть и нефтепродукты определяет возможность использования нетканого материала в целях получения сорбирующих материалов, предназначенных для сбора нефтепродуктов. Низкая способность сорбировать и удерживать воду желательна для материалов, предназначенных для изготовления одноразовой медицинской одежды и белья. Напротив, высокая сорбционная емкость по отношению к воде свидетельствует о возможности применения таких нетканых материалов для получения изделий гигиенического назначения (салфеток, средств гигиены и т. п.). Показатели, характеризующие изменение сорбционной емкости полипропиленового нетканого материала после фторирования его газовыми смесями различного состава, представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что фторирование кислородсодержащей газовой смесью, при котором происходит образование гидрофильных кислородсодержащих групп [13], приводит к повышению сорбционной емкости материала по воде в 3.4 раза. В результате

Таблица 3

Характеристика шероховатости, максимальный и средний размер неровностей фторированных полипропиленовых пленок

Параметры фторирования	RMS, нм	H_{\max} , нм	$H_{\text{ср}}$, нм	$H_{\text{ср}}/H_{\max}$
Исходная пленка	5 ± 1	46 ± 7	15 ± 3	0.33
Газовая смесь состава $10\% F_2 + 90\% N_2$, 30 мин	12 ± 3	83 ± 8	30 ± 5	0.36
Газовая смесь состава $9\% F_2 + 9\% O_2 + 82\% N_2$, 30 мин	9 ± 2	79 ± 8	17 ± 3	0.22

Таблица 4

Сорбционные характеристики полипропиленового нетканого материала, фторированного газовыми смесями различного состава

Параметры фторирования	Сорбционная емкость, г·г ⁻¹	
	по воде	по отработанному маслу
Исходный материал	0.9 ± 0.1	5.0 ± 0.3
Газовая смесь состава 10% F ₂ + 90% N ₂ , 30 мин	0.9 ± 0.1	5.4 ± 0.4
Газовая смесь состава 9% F ₂ + 9% O ₂ + 82% N ₂ , 30 мин	3.1 ± 0.2	5.1 ± 0.3

фторирования газовой смесью, не содержащей кислород, сорбционная емкость по отработанному маслу возрастает на 8%. Сорбционная емкость по воде в этом случае остается на исходном уровне.

Хотя этот показатель является не очень высоким, следует учитывать, что анализируемые нетканые материалы состоят из полипропиленовых волокон диаметром 20–25 мкм. Известно [22], что нетканые материалы, образованные более тонкими волокнами диаметром 1–10 мкм, характеризуются значительно более высокой удельной поверхностью и как следствие большей сорбционной емкостью. Таким образом, очевидно, что сорбционную емкость фторированного в отсутствие кислорода полипропиленового нетканого материала можно увеличить за счет использования для его формирования микроволокон. Прирост сорбционной емкости за счет фторирования поверхности с большей площадью тоже будет более значительным.

Выводы

Обработка полипропиленовых нетканых материалов способом прямого газового фторирования позволяет получить материал с улучшенными сорбционными свойствами. Фторирование в присутствии кислорода эффективно изменяет свойства материала. В случае такой обработки наблюдается снижение гидрофобных свойств нетканого материала за счет образования кислородсодержащих групп. При этом происходит значительное (в 3–4 раза) увеличение сорбционной емкости материала по воде, что в перспективе позволит эффективно использовать этот материал при производстве гигиенических изделий. Обработка газовой смесью фтора с азотом позволяет несколько повысить сорбционную емкость по отработанному маслу за счет образования на поверхности волокон из полипропилена низкоэнергетических фторсодержащих групп и за счет повышения шерохо-

ватости. Повышенная гидрофобность таких полипропиленовых нетканых материалов может сделать их использование предпочтительным для одноразовой медицинской одежды по сравнению с традиционным вариантом.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госконтракта с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 01201260484.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Благодарности

В работе принимал участие д.ф.-м.н. А. П. Харитонов (ФИЭПХФ РАН, г. Черноголовка) — реализация процесса фторирования. Авторы выражают благодарность к.т.н. В. А. Истраткину (ИХР РАН) за участие в осуществлении процедуры фторирования, к.т.н. А. И. Михальковой (ООО «Научно-исследовательский институт нетканых материалов», г. Серпухов) за определение сорбционной емкости, к.ф.-м.н. И. В. Холодкову (Ивановский государственный химико-технологический университет) за проведение эксперимента методом атомно-силовой микроскопии. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Информация об авторах

Кумеева Татьяна Юрьевна, научный сотрудник лаборатории химии и технологии модифицированных

волокнистых материалов Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4955-260X>

Пророкова Наталья Петровна, главный научный сотрудник лаборатории химии и технологии модифицированных волокнистых материалов Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1262-5529>

Список литературы

- [1] Айзеништейн Э. М. // Технический текстиль. 2010. № 23. <http://rustm.net/catalog/article/1877.html> (дата обращения: 13.03.2019).
- [2] Kharitonov A. P. // Progress in Organic Coatings. 2008. V. 61. N 2–4. P. 192–204.
- [3] Назаров В. Г., Столяров В. П., Баранов В. А., Евлампиева Л. А. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 45–55.
- [4] Kharitonov A. P. // J. Fluorine Chem. 2000. V. 103. P. 123–127.
- [5] Friedrich J. // Vakuum in Forschung und Praxis. 2002. V. 14. N 5. P. 285–290.
- [6] Jagur-Grodzinski J. // Progr. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 361–415.
- [7] Пророкова Н. П., Истраткин В. А., Харитонов А. П. // Дизайн. Материалы. Технология. 2015. № 5 (40). С. 28–34.
- [8] Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
- [9] Есенкова Н. П., Михалькова А. И., Бачерникова С. Г. // Нефть Газ Промышленность. 2004. № 3 (8) <http://edinros.spb.ru/articles/3804> (дата обращения: 13.03.2019).
- [10] Schonhorn H. // Macromolecules. 1970. N 3. P. 800–801.
- [11] Clark D. T., Feast W. J., Musgrave W. K. R., Ritchie I. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1975. V. 13. P. 857–890.
- [12] Tressaud A., Durand E., Labrugère C., Kharitonov A. P., Kharitonova L. N. // J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. P. 378–391.
- [13] Prorokova N. P., Istratkin V. A., Kumeeva T. Yu., Vavilova S. Yu., Kharitonov A. P., Bouzник V. M. // RSC Advances. 2015. V. 5. N 55. P. 44545–44549.
- [14] Kharitonov A. P., Taeye R., Ferrier G., Piven N. P. // Surface Coatings Int. Part B: Coatings Transactions. 2005. V. 88. N 3. P. 201–212
- [15] Харитонов А. П., Москвин, Ю. Л., Колпаков Г. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. № 3. С. 658–661 [Kharitonov A. P., Moskvин Y. L., Kolpakov G. A. // Polym. Sci. U.S.S.R. 1985. V. 27. N 3. P. 739–743].
- [16] Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 339 с.
- [17] Кумеева Т. Ю., Пророкова Н. П., Кичигина Г. А. // Физикохимия пов-ти и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–435 [Kumeeva T. Yu., Prorokova N. P., Kichigina G. A. // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2015. V. 51. N 4. P. 579–586].
- [18] Кумеева Т. Ю., Пророкова Н. П. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 2. С. 306–312 [Kumeeva T. Yu., Prorokova N. P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. N 2. P. 346–351].
- [19] Кумеева Т. Ю., Пророкова Н. П., Холодков И. В., Пророков В. Н., Буяновская А. Г., Кабаева Н. М., Гумилева Л. В., Бараковская И. Г., Таказова Р. У. // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 1. С. 151–156 [Kumeeva T. Yu., Prorokova N. P., Kholodkov I. V., Prorokov V. N., Buyanovskaya A. G., Kabaeva N. M., Gumileva L. V., Barakovskaya I. G., Takazova R. U. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 1. P. 144–149].
- [20] Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. // Успехи химии. 2008. № 77 (7). С. 619–638 [Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. // Russ. Chem. Rev. 2008. N 77 (7). P. 583–600].
- [21] Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 2907–2912.
- [22] Косинцев В. И., Бордунов С. В., Пилепенко В. Г., Сечин А. И., Куликова М. В., Прокудин И. А. // Успехи совр. естествознания. 2007. № 8. С. 84–86.