ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2019, том 61, № 2, с. 134–138

\_\_\_\_\_ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ \_\_\_\_\_ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:536.4

## ОМНИФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИВАЛАТА И ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧАЕМЫЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 2019 г. П. С. Казарян<sup>*a*,\*</sup>, В. В. Зефиров<sup>*a*</sup>, И. В. Эльманович<sup>*a*</sup>, А. И. Стаханов<sup>*b*</sup>, М. С. Кондратенко<sup>*a*</sup>, А. Р. Хохлов<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Россия <sup>b</sup>Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия \* e-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 04.10.2018 г. После доработки 26.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

Предложен новый подход к созданию омнифобных покрытий с пониженным содержанием фторуглеродных радикалов. Сополимеры винилпивалата и перфторгексилэтилметакрилата были впервые синтезированы методом радикальной полимеризации с использованием сверхкритического CO<sub>2</sub> в качестве растворителя. Изучены растворимость сополимеров, а также гидрофобные и олеофобные свойства покрытий на их основе, нанесенных из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub> на текстильные материалы. Покрытия обладают однородной морфологией и улучшенной адгезией к волокнам, что представляет существенный интерес для практики.

DOI: 10.1134/S2308112019020056

Создание омнифобных покрытий, не смачиваемых как водой, так и жидкостями с более низким поверхностным натяжением, является одной из актуальных прикладных задач физической химии поверхностей [1-3]. Хорошо известно, что омнифобные свойства напрямую связаны с задачей минимизации удельной свободной энергии поверхности. В этом отношении особенно эффективны химические соединения, содержащие линейные перфторалкильные радикалы с группой CF<sub>3</sub> на конце, в том числе полимеры, содержащие такие раликалы в боковых цепях [4]. Известно. что наименьшие значения удельной свободной энергии достигаются плотной гексагональной упаковкой групп CF<sub>3</sub> на поверхности [5], причем vвеличение длины линейных фторированных радикалов способствует более эффективной упаковке и, следовательно, снижению удельной поверхностной энергии [6]. Однако длинные перфторалкильные радикалы ( $C_n F_{2n+1}$ , где  $n \ge 8$ ) не разлагаются в природе и могут образовывать токсичные биоаккумулятивные перфторалкильные кислоты (ПФАК), например перфтороктансульфоновая кислота (ПФОСК) и перфтороктановая кислота (ПФОК) [7]. Известно, что такие ПФАК могут накапливаться в организме и приводить к неблагоприятным последствиям для здоровья человека [8]. В ряде стран введены ограничения на промышленное применение соединений, содержащих перфторалкильные цепи длиной более восьми фторированных атомов углерода (С8) и, вероятно, в будущем будут введены ограничения на соединения с более короткими фторированными радикалами (С6). В связи с этим создание омнифобных покрытий на основе сополимеров со сниженным содержанием фтороуглеродных радикалов является крайне актуальной задачей.

Ранее нашей научной группой был предложен новый подход к созданию омнифобных покрытий на волокнах текстильных материалов путем осаждения перфторированных акриловых сополимеров из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода [9]. Было показано, что такие покрытия на основе сополимеров перфторалкилметакрилата/гидроксиалкилметакрилата имеют более однородную морфологию, характеризуются улучшенными антиалгезионными свойствами по отношению к жидкостям и повышенной износостойкостью по сравнению с аналогичными покрытиями, наносимыми из жидких полимерных растворов. Известно, что акриловые полимеры с фторированными боковыми цепями обладают наилучшей растворимостью в сверхкритическом

## ОМНИФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ

Сополимер	Загрузка ВП при полимеризации, мол. %	Содержание ВП в сополимере*, мол. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{w}/M_{n}$	Выход**, мас. %
C6	0	—	65	1.96	75
ВП	100	_	479	3.73	73
С6-ВП(60:40)	40	31	120	1.78	69.7
С6-ВП(50:50)	50	43	90	1.73	72
С6-ВП(40:60)	60	50	90	1.44	53

Таблица 1. Свойства сополимеров, синтезированных в сверхкритическом СО<sub>2</sub>

Примечание. М<sub>w</sub> определена из молекулярно-массовых распределений, полученных методом ГПХ.

\* По данным ЯМР для С6-ВП.

\*\* Оценен гравиметрически.

 $CO_2$  [10], поэтому значительное снижение доли фторированных акриловых звеньев при сохранении высокой растворимости сополимеров в  $CO_2$ является нетривиальной задачей. Для ее решения в настоящей работе в качестве нефторированных сомономеров были выбраны звенья винилпивалата, поскольку поливинилпивалат и другие поливиниловые сложные эфиры имеют низкую плотность энергии когезии и способны растворятся в неполярном  $CO_2$  при умеренных значениях давления и температуры [11].

В работе предложен новый подход к получению омнифобных покрытий со сниженным содержанием фтора. Для этого впервые методом радикальной полимеризации в среде сверхкритического  $CO_2$ синтезированы сополимеры перфторгексилэтил метакрилата (C6) и винилпивалата (ВП), исследовано фазовое поведение полученных сополимеров в  $CO_2$ , изучена морфология и смачиваемость покрытий, наносимых из растворов таких сополимеров в сверхкритическом  $CO_2$ .

Гомополимеры С6 и ВП, а также сополимеры С6-ВП разного состава получали методом радикальной полимеризации в среде сверхкритического СО2 с использованием ДАК в качестве инициатора. 3 г смеси мономеров С6 и ВП с различным мольным соотношением (табл. 1) помещали в 20-миллилитровый реактор из нержавеющей стали вместе с 1 мас. % ДАК, после чего реактор заполняли СО<sub>2</sub>. Полимеризацию проводили при температуре 64°С и давлении 330 атм. в течение 72 ч. Молекулярно-массовое распределение сополимеров изучали методом ГПХ на приборе "Agilent 1200" с использованием колонки PLGEL MIXED-C ("Agilent", США) и трифтортолуола в качестве элюента. Состав сополимеров исследовали путем анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>Н, измеренных на приборе "Bruker AVANCE ™ 400" (Германия), растворителем служил трифтортрихлорэтан. Типичный спектр сополимера С6–ВП приведен на рис. 1.

В результате получены твердые полимерные продукты с высоким выходом (табл. 1). Содержание звеньев ВП в сополимерах растет пропорционально загрузке мономеров ВП в реактор перед началом полимеризации. Следует отметить, что при этом содержание звеньев ВП в полимере оказывается немного ниже исходной загрузки соответствующего мономера, что может быть обусловлено разницей в скоростях полимеризации мономеров С6 и ВП. Молекулярные массы полученных сополимеров выше, чем молекулярная масса гомополимера ВП, что также может свидетельствовать о разнице в скоростях полимеризации мономеров С6 и ВП.

Фазовые диаграммы системы сополимер- $CO_2$ построены по данным визуальных наблюдений за процессом фазового разделения в реакторе высокого давления переменного объема с прозрачными сапфировыми смотровыми окнами при постоянной концентрации полимера в  $CO_2$  (масса полимера составляла 0.5% от массы  $CO_2$ ). Момент фазового расслоения при заданной температуре регистрировали, медленно снижая давления в системе с помощью автоматического регулятора давления (ABPR-20/200, "Waters", США), определяя точки помутнения раствора по показаниям фотодетектора.

Образцы гомополимера ВП не растворялись в  $CO_2$  во всем диапазоне исследуемых температур и давлений (30–70°С, 0–650 атм.). При этом сополимеры C6–ВП с различным содержанием звеньев ВП обладают хорошей растворимостью в  $CO_2$ : при заданной температуре растворение происходит при умеренных значениях давления, близких к значениям гомополимера C6 (на рис. 2). Такое фазовое поведение типично для системы полимер– $CO_2$  и соответствуют фазовому разделению жидкостного типа с нижней критической температурой растворения. Для данного типа фазового разделения наблюдается характерный рост

2019



**Рис. 1.** Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н и химическая структура сополимера С6–ВП. Количественную оценку содержания групп С6 и ВП в полученных сополимерах проводили по соотношению интегральных интенсивностей пиков *a*, *b* и *c*.

давления при повышении температуры,  $\frac{dP}{dT} > 0$ . Наклон графиков для серии сополимеров C6– ВП(60:40), C6–ВП(50:50) и C6–ВП(40:60) равен соответственно 3.4, 3.2 и 3.7 атм/°С, и сопоставим со значениями наклона фазовых диаграмм для гомополимера C6 (3.2 атм./°С) и со значениями наклона для сополимеров винилацетата с винилпивалатом (3.5 атм/°С) [12]. Сильные взаимодействия типа кислота–основание Льюиса между карбонильными группами винилпивалата и атомом углерода в CO<sub>2</sub>, образование кооперативной водородной связи, а также присутствие боковых перфторалкильных цепей в сополимерах в совокупности обеспечивают их хорошую растворимость в CO<sub>2</sub> [13, 14].

Таким образом, несмотря на значительное снижение доли фторированных цепей, сополимер С6-ВП(40:60) растворяется в сверхкритическом СО<sub>2</sub> при сравнительно мягких параметрах давления и температуры, сопоставимых с параметрами растворения гомополимера Сб. Этот сополимер был выбран для нанесения тонких пленок на волокна текстильного материала из раствора в сверхкритическом СО2. Для этого образец ткани на основе волокон хлопка и полиэтилентерефталата (30 мас. % хлопка) помещали в реактор из нержавеющей стали емкостью 50 мл вместе с навеской сополимера С6-ВП(40:60) 2% от массы ткани. После этого в реактор закачивали СО2 до давления 300 атм и нагревали реактор до 50°С. При указанных параметрах, согласно фазовой диаграмме на рис. 2, полимер полностью растворяется в  $CO_2$  (концентрация полимера в реакторе составляла 0.3 мас. %) и равномерно распределялся в толще ткани благодаря высокой проникающей способности  $CO_2$  и отсутствию капиллярных эффектов. После выдерживания в течение 3 ч при данных параметрах реактор медленно деком-



Рис. 2. Фазовые диаграммы системы  $CO_2$  и сополимеров  $C6-B\Pi(60:40)$  (1),  $C6-B\Pi(50:50)$  (2) и  $C6-B\Pi(40:60)$  (3), а также для смеси  $CO_2$  и гомополимера C6 (4). Время полимеризации 72 ч, концентрация полимера 0.5% относительно массы  $CO_2$ .



**Рис. 3.** Микрофотографии покрытий из гомополимера C6 (а) и сополимера C6–ВП(60 : 40) (б), осажденных на волокнах ткани из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

прессировали (со скоростью около 5 атм/мин) и извлекали ткань с образовавшимся полимерным покрытием. Контрольный образец с покрытием на основе полимера С6 был получен аналогичным образом.

Морфологию покрытий анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Carl Zeiss Supra 40". Как видно, покрытие на основе сополимера C6—ВП(40 : 60) является существенно более однородным и равномерным по сравнению с покрытием на основе гомополимера C6 (рис. 3). По-видимому, добавление звеньев ВП в композицию позволяет улучшить адгезию сополимера к поверхности ткани.



**Рис. 4.** Зависимость квазистатически отступающего краевого угла смачивания от времени испарения в процессе испарения капель воды на ткани хлопок-полиэтилентерефталат с покрытиями на основе гомополимера C6 (*1*) и сополимера C6–ВП(40:60) (*2*), осажденными из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

проксимации формы капель уравнением Лапласа [15]. В начальный момент значения краевых углов смачивания составляли  $155^{\circ} \pm 6^{\circ}$  для C6 и  $161^{\circ} \pm 4^{\circ}$ для С6-ВП(40:60). Такие высокие значения краевых углов смачивания обусловлены реализацией состояния Касси, когда линия контакта между жидкостью и поверхностью материала является прерывистой за счет прослойки воздуха, находяшегося между особенностями поверхности, в настоящем случае – между волокнами ткани. Полученные значения краевых углов смачивания в целом согласуются со значениями для покрытий из поли(перфтороктилэтилметакрилата-со-гидроксипропилметакрилата) (С8-ОН) из работы [9]. Следует отметить, что ткани с покрытием С6-ВП(40:60) демонстрируют более высокие значения краевых углов смачивания по сравнению с покрытием С6 на протяжении всего времени испарения капли, что связано с более однородной морфологией покрытий и следовательно, с более низкой удельной свободной поверхностной энергией волокон. Качественный тест на смачивание предельны-

Гидрофобные свойства покрытий изучали пу-

тем измерения динамики краевых углов смачива-

ния в процессе испарения капли воды с поверх-

ности обработанных тканей (рис. 4). Для этого

капли воды объемом 10 мкл помещали на ткань и получали изображения капель каждые 60 с ис-

пользованием установки "FemtoScan Radian".

Краевые углы смачивания определяли путем ап-

Качественный тест на смачивание предельными углеводородами, показал, что оба образца смачиваются *n*-октаном (поверхностное натяжение 20.8 мДж/м<sup>2</sup>), но не смачиваются *n*-деканом (поверхностное натяжение 22.97 мДж/м<sup>2</sup>): капли *n*-декана не растекаются и не впитываются обработанной тканью в течение времени наблюдения (1 мин). Таким образом, введение ВП звеньев в состав полимера не приводит к снижению олеофобных свойств несмотря на малое содержание групп CF<sub>3</sub>, что также может быть обусловлено более однородной морфологией покрытий.

Таким образом, введение ВП групп в состав полимеров на основе перфторалкил метакрилатов позволяет уменьшить удельное содержание фтора в полимере при сохранении высокой растворимости в сверхкритическом СО<sub>2</sub>. Покрытия на основе полученных сополимеров, нанесенные из растворов в сверхкритическом СО2 на текстильные материалы, демонстрируют улучшенные гидрофобные свойства при сохранении олеофобных свойств на уровне покрытий на основе гомополимеров перфторалкил метакрилата, что связано с улучшенной адгезией к волокнам и более однородной морфологией получаемых покрытий. Полученные результаты могут иметь значительный интерес для их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01359).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boban M., Golovin K., Tobelmann B., Gupte O., Mabry J.M., Tuteja A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 1146.
- Samaha M.A. M. Gad-el-Hak, Polymeric Slippery Coatings: Nature and applications. Basel: MDPIAG, 2014.
- C Shillingford., Maccallum N., Wong T.S., Kim P., Aizenberg J. // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 014019.

- Cengiz U., Gengec N.A., Ugur Kaya N., Yildirim Erbil H., Sezai Sarac A. // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 348.
- 5. Avramescu R.E., Ghica M.V., Dinu-Pîrvu C., Prisada R., Popa L. // Materials (Basel). 2018. V. 11. P. 1.
- Chen H., Zhou G., Cai Z., Pi P., Wen X., Zheng D., Cheng J., Yang Z. // Acta Polimerica Sinica. 2011. V. 11. P. 1454.
- 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 LeeuwenIntegr S.P.J. // Integr. Environ. Assess. Manag. 2011. V. 7. P. 513.
- Wang Z., Cousins I.T., Scheringer M., Hungerbühler K. // Environ. Int. 2013. V. 60. P. 242.
- Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // J. Supercrit. Fluids. 2018. V. 133. P. 30.
- McHugh M.A., Garach-Domech A., Park I.H., Li D., Barbu E., Graham P., Tsibouklis J. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 6479.
- 11. Girard E., Tassaing T., Marty J.D., Destarac M. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 4125.
- Birkin N.A., Arrowsmith N.J., Park E.J., Richez A.P., Howdle S.M. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1293.
- 13. Kazarian S.G., Vincent M.F., Bright F.V., Liotta C.L., Eckert C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 1729.
- Raveendran P., Wallen S.L. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 12590.
- 15. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T., Unser M. // Colloids Surfaces A. 2010. V. 364. P. 72.