

УДК 541(64+183):547.39

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛИНЕЙНО-ДЕНДРИТНЫХ ФТОРИРОВАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

© 2022 г. О. Г. Замышляева<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

\*e-mail:zam.olga@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 09.09.2022 г.

Определена поверхностная энергия Гиббса пленок поли-N-изопропилакриламида, модифицированного пентафторфенил-германиевыми группами, и линейно-дендритных блок-сополимеров на его основе. Установлено, что блок-сополимеры с долей гидрофильного блока около 5 мас. % и молекулярной массой от  $11.5 \times 10^3$  до  $23.7 \times 10^3$  обладают хорошими пленкообразующими свойствами и независимо от способа нанесения пленки (метод погружения или технология Ленгмюра–Блодже) и природы подложки, имеют поверхностную энергию Гиббса от 42.8 до 66.7 мДж/м<sup>2</sup>, что, видимо, связано со специфической ориентацией макромолекул в пленках.

DOI: 10.31857/S2308112022700225

### ВВЕДЕНИЕ

Изучению поверхностных свойств полимеров в последнее время уделяется большое внимание, поскольку, зная их, можно определить потенциальную область использования. Основная задача в данном случае сводится к управлению поверхностными свойствами за счет регулирования смачивания полимерных пленок для придания им супергидрофобных и супергидрофильных свойств [1]. Особое место занимают привитые и блок-сополимеры, так как они имеют широкую перспективу применения для создания водонепроницаемых материалов, самоочищающихся поверхностей, для предотвращения капиллярной конденсации, обледенения и т.д. Особенно привлекательны фторсодержащие блок-сополимеры, поскольку для них характерны низкие значения коэффициента трения, термическая стабильность, химическая стойкость и атмосферостойкость [2]. Значительная часть исследований поверхностных свойств проведена для полимеров линейного строения [3–5], однако для фторсодержащих высокомолекулярных соединений со сложной структурой (например, линейно-дендритных) таких работ в литературе практически нет.

Перфторированный полифениленгерман (ПФГ) является сверхразветвленным полимером [6], который не образует пленки, но обладает рядом уникальных свойств. К достоинствам ПФГ относится простота синтеза, высокие выходы и ско-

рость реакции при умеренных температурах, а также термостойкость полимера, превышающая 250°C. Наличие больших полостей в макромолекулах данного полимера позволяет использовать его в системах “гость–хозяин”. Ранее была показана возможность практического применения ПФГ в качестве присадки к смазочным маслам [7]. Было установлено, что введение ПФГ в минеральные масла снижает коэффициент трения и приводит к увеличению сроков службы двигателей. Можно полагать, что (со)полимеры на основе перфторированных гидридов германия с большими частицами, регулируемые по размерам, приведут к более значительным эффектам. В связи с этим в последние годы получено большое количество различных блок-сополимеров с такими мономерами, как ММА, бутилметакрилат, поли-2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат, а также 4-винилпиридин [8]. В случае с ПММА было обнаружено явление поверхностной сегрегации, приводящее к радикальному изменению природы поверхности, – полной гидрофобизации, причем использование растворителей различной природы позволило регулировать размеры и форму надмолекулярных образований, а также состав поверхности.

Интересные результаты были получены при радикальной полимеризации N-изопропилакриламида с передачей цепи на бис-(пентафторфенил)герман и последующей активированной по-

ликонденсации выделенных полимеров с *трис*-(пентафторфенил)германом в среде ТГФ с активатором триэтиламино [9]. В ходе синтеза были выделены линейно-дендритные блок-сополимеры с долей гидрофильного блока около 5 мас. % и различной ММ (от  $11.5 \times 10^3$  до  $23.7 \times 10^3$ ). Процессы самоорганизации гибридных макромолекул были изучены в растворах и монослоях Ленгмюра.

Метод смачивания служит универсальным инструментом как для определения поверхностных характеристик полимерных пленок [10], так и для получения критериев биосовместимости для полимеров медико-биологического назначения [11]. В настоящее время для исследования поверхностных свойств полимерных пленок широко применяют метод Зисмана [12] и метод Оуэнса–Вендта [13]. Основной методологической трудностью анализа системы полимер–среда, когда полимер содержит в своем составе блоки различной природы, является обеспечение условий максимально полного равновесия с вовлечением всех трех межфазных границ раздела, так как равновесие на твердой поверхности устанавливается достаточно медленно. В связи с этим используют двухжидкостной погружной метод, где возможно более полное достижение равновесия, и расчет полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии пленок выполняют в рамках подхода Рукенштейна (краевые углы смачивания определяют в условиях натекания, отекаания и избирательного смачивания) [14].

Метод Зисмана хорошо зарекомендовал себя на неполярных поверхностях (полиэтилен, полипропилен). Но для полярных поверхностей (стекло, керамика, металлы) данный метод неприменим, поскольку он основан на однопараметрической модели. В нем игнорируются межмолекулярные взаимодействия между жидкостью и твердым телом, которые очень сильны для полярных веществ. Тестовыми жидкостями служат вода и ряд углеводов. Так, в работе [15] методом Зисмана были определены поверхностные свойства пленок ПММА и его (со)полимеров с ПФГ различного состава.

В методе Оуэнса–Вендта в качестве тестовых жидкостей используют малолетучие низкомолекулярные и более высокоэнергетические, чем исследуемые поверхности, жидкости, например воду, этиленгликоль, додекан и глицерин. На основе модели межфазного взаимодействия Оуэнса–Вендта в работе [16] была определена свободная поверхностная энергия пленок фторкремнийорганических полимеров с заместителями линейного строения. Полученные значения краевых углов смачивания ( $90^\circ$ – $105^\circ$ ) свидетельствуют о гидрофобной природе поверхности, причем краевой угол смачивания воды возрастает с увеличением

числа групп  $\text{CF}_2$  в заместителе при атоме кремния. Свободные поверхностные энергии для изученных полисилоксанов лежат в интервале 13.2–20.8 мДж/м<sup>2</sup>.

Подход Рукенштейна применяют при определении характеристик поверхностного натяжения на границе с полярной и неполярной жидкостями. Он дает возможность оценить равновесное значение поверхностной энергии Гиббса при длительном контакте твердого тела с жидкостью. В качестве тестовых жидкостей берут воду (полярная жидкость) и йодистый метилен (неполярная жидкость). Данный подход был использован, например, для определения поверхностной энергии Гиббса пленок амфифильных линейных блок-сополимеров на основе N-винилпирролидона и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата [17], содержащих 90% гидрофобного блока и имеющих различную молекулярную массу гидрофильного блока. Полученные данные позволили сделать вывод о взаимосвязи между энергетическими характеристиками пленок Ленгмюра–Блodge и состоянием монослоев блок-сополимеров на различных межфазных границах. Было установлено, что монослойные пленки Ленгмюра–Блodge амфифильных блок-сополимеров обладают оптимальными энергетическими характеристиками и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фторированным полимерам медицинского назначения (тромборезистентные материалы). Необходимое энергетическое состояние обусловлено состоянием монослоев как на водной субфазе, так и на твердой подложке и определяется соотношением гидрофильного и гидрофобного блоков, а также агрегацией сополимеров в растворе и в поверхностном слое [17].

Наличие атомов германия и фтора в разветвленном фрагменте блок-сополимеров на основе N-изопропилакриламида и перфторированного полифениленгермана ограничивает их использование в медицине. Вместе с тем они могут найти применение в агрохимии. Водные дисперсии или твердые композиции наночастиц с участием линейно-дендритных блок-сополимеров могут служить для защиты растений при борьбе с насекомыми и клещами [18]. Поскольку предполагается обрабатывать данными композициями твердый носитель (посевной материал), начальным этапом в этом направлении было изучение поверхностных свойств пленок блок-сополимеров.

Цель настоящей работы – показать возможности различных методик в определении поверхностной энергии Гиббса, полученных методом погружения пленок поли-N-изопропилакриламида, модифицированного *бис*-пентафторфенилгерманиевыми группами, и охарактеризовать поверхностные свойства пленок линейно-дендритных блок-сополимеров на основе модифици-

**Таблица 1.** Характеристики (со)полимеров [9]

Полимер	$[(C_6F_5)_2GeH_2]$ , моль/л	$M_{ПИАА} \times 10^{-3}$	Содержание ПИАА, мас. %
ПИАА-1	0.04	11.5	–
ПИАА–ПФГ-1	0.04	11.5	5.5
ПИАА-2	0.02	23.7	–
ПИАА–ПФГ-2	0.02	23.7	5.0

рованного поли-N-изопропилакриламида, изготовленных по технологии Ленгмюра–Блодже.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками [19]. Чистоту жидкостей контролировали по величине показателя преломления.

#### *Характеристика полимеров*

Были изучены пленки полимеров N-изопропилакриламида с различной молекулярной массой, имеющих на конце цепи бис-пентафторфенилгерманиевую группу, (ПИАА) и линейно-дендритные блок-сополимеры на их основе (ПИАА–ПФГ) [9] (табл. 1).

#### *Подготовка подложек*

Подложками служили односторонние полированные кремниевые пластины (Акционерное общество “Телеком-СТВ”) с размером  $10.5 \times 30.38$  мм, удельным объемным сопротивлением более 1 Ом см и кристаллографической ориентацией 100, а также кварцевые пластины. Перед экспериментом подложки выдерживали 20 мин в хромовой смеси, далее промывали проточной водой, затем деионизированной водой и сушили при  $T = 80^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Тefлоновые подложки выдерживали в растворителе (хлороформе), затем промывали проточной и деионизированной водой и сушили при  $T = 80^\circ\text{C}$ .

#### *Получение пленок методом погружения*

Пленки полимеров готовили методом погружения подложек в раствор полимера (0.035 г полимера в 10 мл хлороформа). После изготовления пленки сушили при комнатной температуре.

#### *Получение пленок по технологии Ленгмюра–Блодже*

Монослойные пленки на кремниевых подложках получали по технологии Ленгмюра–Блодже на установке KSVMini (Финляндия) при концентрации полимера в растворе в хлороформе 1 мг/мл

и объеме раствора растекания 10 мкл; давление переноса составляло 15 мН/м, коэффициент переноса 0.95 [9].

#### *Подбор методики для определения энергетических характеристик пленок ПИАА*

**Подход Рукенштейна** [14]. Краевые углы смачивания  $\theta$  пленок определяли в условиях натекания методом “сидящей капли” на установке, состоящей из микроскопа с источником света (“Digital Microscope”, “Electronic Magnifier 500X”, China), подъемного столика для пластинки и компьютера с программой CoolingTech. Измерения краевых углов смачивания водой и йодистым метиленом в условиях натекания проводили в закрытой кювете, заполненной небольшим количеством тестовой жидкости для создания равновесия жидкость–пар. Краевые углы смачивания  $\theta$  измеряли после достижения равновесия (через ~30 мин). Для этого на пленки микрошприцом наносили 3 мкл тестовой жидкости, после чего через определенные интервалы времени находили диаметр и высоту капли. Результаты усредняли для пяти капель каждой тестовой жидкости.

Поверхностную энергию Гиббса пленок  $\gamma_s$ , ее полярную  $\gamma_s^p$  и дисперсионную  $\gamma_s^d$  составляющие определяли по уравнению Гуда–Калбли–Дана–Фоукса [20], в качестве тестовых жидкостей использовали воду и йодистый метилен. Расчеты выполняли по уравнениям

$$\begin{cases} \gamma_{CH_2I_2} \cdot (1 + \cos\theta_{CH_2I_2}) = 2(\gamma_{CH_2I_2}^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{CH_2I_2}^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2} \\ \gamma_{H_2O} \cdot (1 + \cos\theta_{H_2O}) = 2(\gamma_{H_2O}^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{H_2O}^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2}, \end{cases}$$

где  $\theta_{CH_2I_2}$  и  $\theta_{H_2O}$  – углы натекания йодистого метилена и воды на поверхности пленок. Результаты измерений для ПИАА-2 представлены в табл. 2.

**Метод Зисмана** [12]. Краевые углы смачивания измеряли в условиях равновесия системы углеводород–полимер–вода с помощью двухжидкостной методики. В качестве углеводородов были выбраны гексан, гептан, октан и додекан. Подложки (кварц, кремний, тефлон) с пленкой полимера погружали в стеклянную закрывающуюся кювету, наполненную соответствующим углеводородом, а затем с помощью микрошприца наносили каплю воды объемом 3 мкл. На поверхность пленок наносили по пять капель воды и с помо-

**Таблица 2.** Равновесные краевые углы смачивания, а также дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии Гиббса для пленок ПИАА-2 (подход Рукенштейна)

Подложка	$\theta_{\text{нат}}$ , град		$\gamma_S^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>			
Кварц	30 ± 1	40 ± 1	24.9 ± 1.5	37.8 ± 1.5	62.7 ± 1.5
Кремний	44 ± 1	54 ± 1	26.6 ± 1.5	29.1 ± 1.5	55.7 ± 1.5
Тефлон	57 ± 1	66 ± 1	20.6 ± 1.5	23.8 ± 1.5	44.4 ± 1.5

шью микроскопа находили высоту и диаметр каждой капли. В данном методе были определены углы оттекания. Результат измерения усредняли по пяти каплям для каждой тестовой жидкости.

Данный подход справедлив только в том случае, когда вода вытесняет углеводород на поверхности твердого тела, т.е. выполняется неравенство

$$\gamma_{T-J_1} - \gamma_{T-J_2} - \gamma_{J_1-J_2} \leq 0.$$

По значениям краевых углов смачивания находили полярную и дисперсионную составляющую поверхностной энергии Гиббса пленок, которые представлены в табл. 3.

**Метод Оуэнса–Вендта** [13]. Краевой угол смачивания определяли методом “сидящей капли”. На подложки разной природы с пленкой полимера наносили по пять капель (объемом 3 мкл) тестовой жидкости (вода, додекан, ДМФА, этиленгликоль, глицерин и ДМСО). Измерения проводили через 10 с после нанесения капли тестовой жидкости на подложку. Значение краевого угла усредняли для каждой тестовой жидкости (табл. 4).

Энергетические характеристики пленок ПИАА-2 вычисляли с помощью уравнения Оуэнса–Вендта, которое связывает экспериментальный краевой угол смачивания и энергетические характеристики жидкости и твердого тела:

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_{lv}}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p)^{1/2}/(\gamma_l^d)^{1/2},$$

где  $\theta$  – краевой угол смачивания поверхности и жидкости твердого тела,  $\gamma_{lv}$  – свободная поверх-

ностная энергия жидкости на границе с насыщенным паром,  $\gamma_s^d$  и  $\gamma_s^p$  – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии твердого тела,  $\gamma_l^d$  и  $\gamma_l^p$  – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии тестовой жидкости.

Энергетические характеристики полученных методом полива пленок функционального полимера ПИАА-1 и линейно-дендритных блок-сополимеров ПИАА-1 и ПИАА-2, а также пленок Ленгмюра–Блодже были определены методом Рукенштейна.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Амфифильные линейно-дендритные блок-сополимеры представляют собой полимеры со сложной структурой, имеющие конкурирующие взаимодействия за счет несовместимости мономерных звеньев. Для определения поверхностных характеристик пленок полимеров на начальном этапе следует изучить кинетику смачивания и определить взаимодействия, которые могут существовать между молекулами контактной жидкости и макромолекулами в пленке полимера, поскольку в большинстве случаев для расчета энергетических характеристик используется равновесный краевой угол смачивания. Кроме того, существенное влияние на поверхностные свойства пленок оказывают и природа подложки, способ нанесения пленки, а также природа растворителей, из которых формируются пленки.

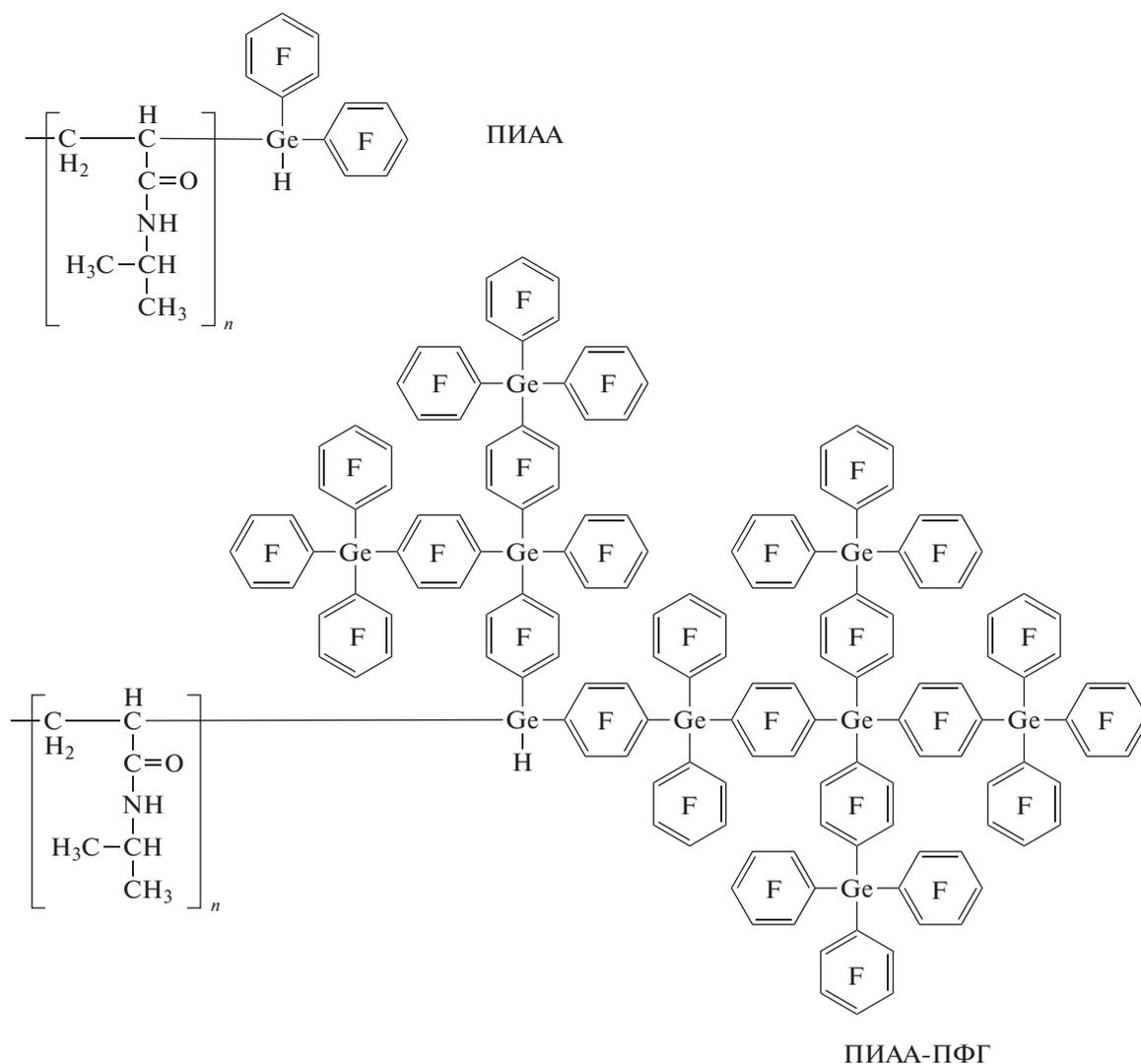
**Таблица 3.** Дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии Гиббса для пленок ПИАА-2 на подложках различной природы (метод Зисмана)

Подложка	$\gamma_S^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>
Кварц	8.3 ± 1.5	21.4 ± 1.5	29.7 ± 1.5
Кремний	7.9 ± 1.5	23.1 ± 1.5	31.0 ± 1.5
Тефлон	43.8 ± 1.5	74.8 ± 1.5	118.6 ± 1.5

**Таблица 4.** Дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии Гиббса для пленок ПИАА-2 на подложках различной природы (метод Оуэнса–Вендта)

Подложка	$\gamma_S^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>
Кварц	41.2 ± 1.5	15.6 ± 1.5	56.9 ± 1.5
Кремний	34.5 ± 1.5	14.8 ± 1.5	49.4 ± 1.5
Тефлон	12.6 ± 1.5	11.5 ± 1.5	24.1 ± 1.5

Структурные формулы изученных полимеров представлены ниже:



Видно, что линейная цепь N-изопропилакриламида является гидрофильной (гомополимер хорошо растворим в воде), а группа  $-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  — гидрофобная. В отличие от гомополимера изученные полимеры не растворялись в воде. Поскольку в блок-сополимерах доля гидрофильного блока невысока (около 5 мас. %), можно было предположить, что именно сверхразветвленный блок будет определять свойства пленок (размер сверхразветвленного блока 2.2–2.6 нм). В связи с этим поверхностные свойства пленок данного полимера были изучены на подложках различной природы (кварц, кремний и тефлон).

На начальном этапе работы энергетические характеристики пленок указанных полимеров были определены различными методами. Для ПИАА-2 ( $M = 23.7 \times 10^3$ ) были применены метод Зисмана, подход Рукенштейна и метод Оуэнса–Вендта. Из полученных результатов следует, что

для пленки на тефлоновой подложке поверхностная энергия Гиббса, найденная методом Зисмана (табл. 3), аномально высока (118.6 мДж/м<sup>2</sup>), что противоречит данным двух других методов, согласно которым она равна 44.4 и 24.1 мДж/м<sup>2</sup> соответственно.

Суммарная энергия Гиббса пленок ПИАА-2 на кварцевой подложке составляет 62.7 мДж/м<sup>2</sup> (подход Рукенштейна, табл. 2) и 56.9 мДж/м<sup>2</sup> (метод Оуэнса–Вендта, табл. 4). Для полимерной пленки на кремниевой подложке она равна 55.7 мДж/м<sup>2</sup> (подход Рукенштейна) и 49.4 мДж/м<sup>2</sup> (метод Оуэнса–Вендта). Исходя из строения ПИАА-2 (гидрофильная макромолекула с  $M = 23.7 \times 10^3$  и концевой гидрофобной бис-пентафторфенилгерманиевой группой), можно предположить, что в случае гидрофильных подложек в процессе формирования пленок проис-

**Таблица 5.** Краевые углы смачивания, а также дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии Гиббса для пленок на подложках различной природы (подход Рукенштейна)

Подложка	θ, град		γ <sub>S</sub> <sup>p</sup> , мДж/м <sup>2</sup>	γ <sub>S</sub> <sup>d</sup> , мДж/м <sup>2</sup>	γ <sub>S</sub> , мДж/м <sup>2</sup>
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>			
ПИАА-1					
Кварц	48 ± 1	53 ± 1	33.2 ± 1.5	33.1 ± 1.5	66.3 ± 1.5
Кремний	55 ± 1	59 ± 1	28.2 ± 1.5	29.3 ± 1.5	57.5 ± 1.5
Тефлон	63 ± 1	66 ± 1	19.5 ± 1.5	20.7 ± 1.5	40.3 ± 1.5
ПИАА-2					
Кварц	30 ± 1	40 ± 1	24.9 ± 1.5	37.8 ± 1.5	62.7 ± 1.5
Кремний	44 ± 1	54 ± 1	26.6 ± 1.5	29.1 ± 1.5	55.7 ± 1.5
Тефлон	57 ± 1	66 ± 1	20.6 ± 1.5	23.8 ± 1.5	44.4 ± 1.5

ходит выталкивание концевой фторированной группы в поверхностный слой, но ее доля незначительна, поэтому пленка хорошо смачивается водой (30°), и суммарная энергия Гиббса составляет около 60 мДж/м<sup>2</sup> (по данным двух последних методов). В случае гидрофобной подложки (например, в подходе Рукенштейна) угол смачивания водой равен 57°, т.е. поверхностный слой не полностью состоит из гидрофильных звеньев, и концевые гидрофобные фторированные группы не все ориентируются к близкой по природе подложке, а частично выходят в поверхностный слой, что отражается на суммарной энергии Гиббса, которая снижается до 44.4 мДж/м<sup>2</sup>. Найденное методом Зисмана аномальное значение суммарной энергии Гиббса (118 мДж/м<sup>2</sup>) для пленки на тефлоне может свидетельствовать в пользу того, что две другие методики адекватно отражают поверхностные свойства пленок полимера, учитывая различные взаимодействия между макромолекулами в пленке и тестовой жидкостью. Хотя обе модели дают сопоставимые значения удельной свободной поверхностной энергии, для дальнейшего изучения мы остановились на подходе Рукенштейна, что связано с простотой эксперимента (используются две тестовые жидкости: деионизованная вода и йодистый метилен; краевые углы измеряются в условиях натекания). Такой не трудоемкий в исполнении эксперимент позволит в дальнейшем оценивать поверхностные свойства пленок и определять потенциальную область их применения.

Далее в работе были найдены значения поверхностной энергии Гиббса для полученных методом погружения пленок ПИАА-1 ( $M = 11.5 \times 10^3$ ) и двух линейно-дендритных блок-сополимеров ПИАА–ПФГ-1 и ПИАА–ПФГ-2, а также для пленок Ленгмюра–Блодже.

В табл. 5 представлены данные подхода Рукенштейна для низко- и высокомолекулярного функционального полимера ПИАА, имеющего

*бис*-(пентафторфенил)германиевую группу на конце цепи. Из таблицы следует, что ММ гидрофильного блока сильно не влияет на поверхностную энергию Гиббса пленок. Так, для пленки ПИАА-1 на кварцевой подложке она равна 66.3 мДж/м<sup>2</sup>, на кремниевой подложке – 57.5 мДж/м<sup>2</sup>, а для пленки на тефлоне – 40.3 мДж/м<sup>2</sup>.

Существенные различия в значениях полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии Гиббса по данным для двух функциональных полимеров обнаружены для пленок на кварцевой подложке. Они могут быть обусловлены тем, что для полимера с меньшей ММ полярные и дисперсионные взаимодействия уравниваются. С повышением ММ гидрофильного блока следовало ожидать увеличение полярной составляющей поверхностной энергии Гиббса, но в данном случае γ<sub>S</sub><sup>p</sup> = 24.9 мДж/м<sup>2</sup>, а γ<sub>S</sub><sup>d</sup> = 37.8 мДж/м<sup>2</sup>. Это связано с преобладанием дисперсионных взаимодействий как за счет гидрофобных концевых групп, так и за счет групп –NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> гидрофильного мономера.

Если бы все гидрофобные фторированные группы –Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H выталкивались на поверхность и не участвовали в дисперсионном взаимодействии с группами ПИАА, то поверхностный слой пленки был бы полностью организован группой –Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H, что противоречит данным метода смачивания (θ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 30°–48° на кварце и θ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 57°–63° на тефлоне). Так, для пленок фторсодержащих алкоксисиланов, поверхность которых обогащена атомами фтора, θ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 104°–105° [21].

В табл. 6 представлены данные метода смачивания для линейно-дендритных блок-сополимеров. Изученные блок-сополимеры имеют значительный сверхразветвленный гидрофобный фторированный блок, что должно оказывать существенное влияние на самоорганизацию звеньев ПНИАА в поверхностном слое пленки.

**Таблица 6.** Краевые углы смачивания, а также дисперсионная и полярная составляющих поверхностной энергии Гиббса для пленок ПИАА–ПФГ-1 на подложках различной природы (подход Рукенштейна)

Подложка	$\theta$ , град		$\gamma_s^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_s^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_s$ , мДж/м <sup>2</sup>
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>			
ПИАА–ПФГ-1					
Кварц	41 ± 1	46 ± 1	33.3 ± 1.5	33.4 ± 1.5	66.7 ± 1.5
Кремний	47 ± 1	53 ± 1	32.0 ± 1.5	28.5 ± 1.5	60.5 ± 1.5
Тефлон	63 ± 1	73 ± 1	16.3 ± 1.5	26.6 ± 1.5	42.8 ± 1.5
ПИАА–ПФГ-2					
Кварц	46 ± 1	50 ± 1	27.2 ± 1.5	34.9 ± 1.5	62.1 ± 1.5
Кремний	51 ± 1	54 ± 1	25.3 ± 1.5	31.2 ± 1.5	56.5 ± 1.5
Тефлон	58 ± 1	60 ± 1	22.4 ± 1.5	26.3 ± 1.5	48.7 ± 1.5

Из табл. 6 видно, что суммарная энергия Гиббса  $\gamma_s$  пленок во всех случаях находится в интервале 42.8–66.7 мДж/м<sup>2</sup>, что характеризует пленки как гидрофильные. Самые низкие значения суммарной энергии Гиббса имеют пленки на тефлоновой поверхности (для ПИАА–ПФГ-1  $\gamma_s = 42.8$  мДж/м<sup>2</sup>, а для ПИАА–ПФГ-2  $\gamma_s = 48.7$  мДж/м<sup>2</sup>), причем для первого блок-сополимера полярная составляющая практически в два раза меньше дисперсионной, в то время как для второго блок-сополимера эти составляющие близки ( $\gamma_s^p \approx \gamma_s^d \approx 24$  мДж/м<sup>2</sup>). Таким образом, малая ММ гидрофильного блока ПИАА–ПФГ-1 вносит незначительный вклад в полярную составляющую, что приводит к проявлению в большей степени дисперсионных взаимодействий в пленке.

Иная картина наблюдается для пленок ПНИАА–ПФГ-1 и ПНИАА–ПФГ-2 на тефлоновой поверхности, где фторированные группы должны ориентироваться к подложке. Данные пленки имеют меньшие значения поверхностной энергии Гиббса. Близкие значения  $\theta_{H_2O}$  и  $\theta_{CH_2I_2}$  для них свидетельствуют о том, что неполярная тестовая жидкость взаимодействует с поверхностью практически так же, как и полярная. Другими словами, поверхностный слой пленки образован как звеньями ПИАА, так и ПФГ. В пользу такого ориентирования макромолекул в пленках на подложках различной природы выступают кинетические данные метода смачивания (рис. 1, 2).

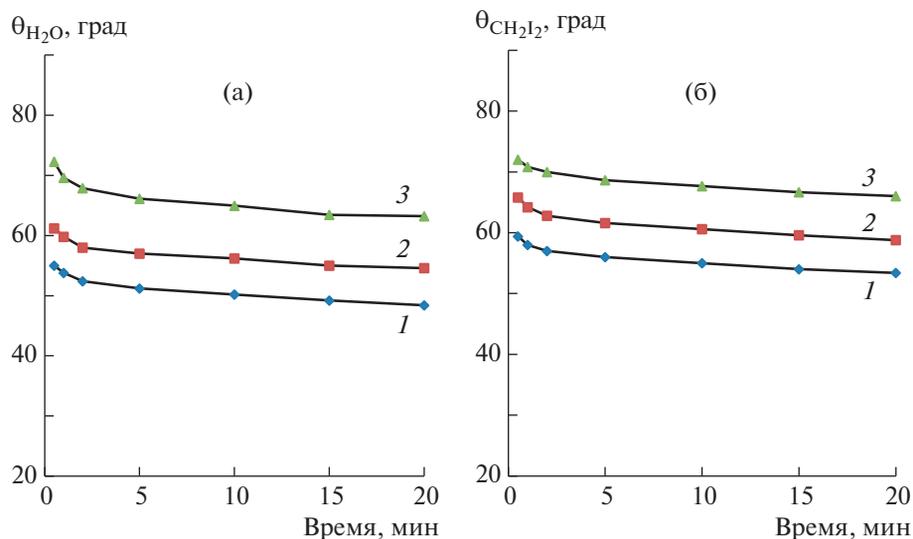
Так, для ПИАА-1 при нанесении капли тестовой жидкости на пленку на кварцевой подложке  $\Delta\theta_{H_2O} = 7^\circ$ , а  $\Delta\theta_{CH_2I_2} = 6^\circ$ , т.е. тестовые жидкости практически не впитываются в поверхность пленки, а растекаются по ней. В случае тефлоновой подложки  $\Delta\theta_{H_2O} = 9^\circ$ , а  $\Delta\theta_{CH_2I_2} = 6^\circ$  (рис. 1). Несмотря на одинаковые равновесные углы сма-

чивания, капля воды лучше растекается по поверхности пленки.

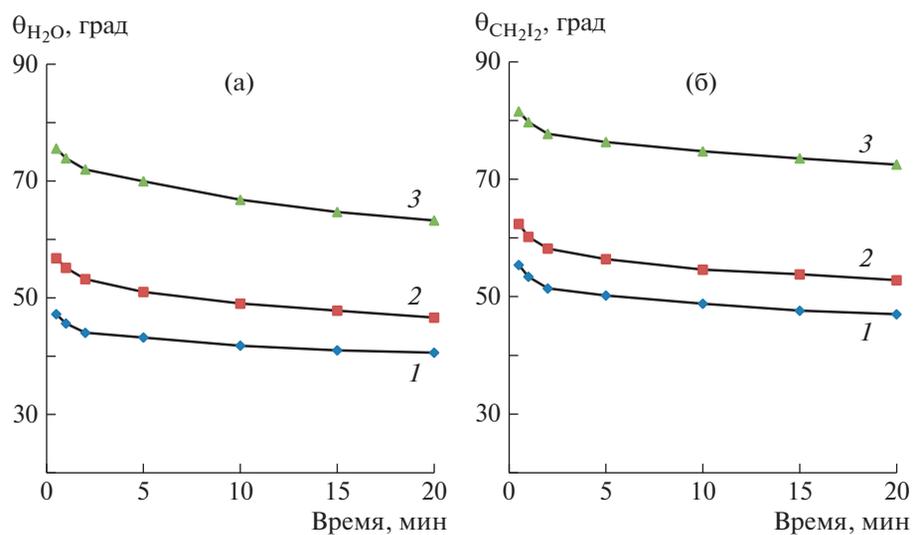
В случае линейно-дендритного блок-сополимера ПИАА–ПФГ-1 для пленки на кварцевой подложке  $\Delta\theta_{H_2O} = 6^\circ$  и  $\Delta\theta_{CH_2I_2} = 9^\circ$ , а для пленки на тефлоне  $\Delta\theta_{H_2O} = 13^\circ$  и  $\Delta\theta_{CH_2I_2} = 9^\circ$  (рис. 2).

#### *Поверхностные свойства пленок Ленгмюра–Блодже. Смачивание пленок Ленгмюра–Блодже*

Данные по смачиванию пленок Ленгмюра–Блодже ПИАА и блок-сополимеров ПИАА–ПФГ, перенесенных по технологии Ленгмюра–Блодже на кремниевые пластины, представлены в табл. 7. Из таблицы следует, что практически во всех случаях  $\theta_{H_2O}$  для блок-сополимеров на  $7^\circ$ – $15^\circ$  больше, чем для функциональных полимеров, в то время как  $\theta_{CH_2I_2}$  близки. Это указывает на то, что пленки линейно-дендритных блок-сополимеров более гидрофобны, чем пленки функциональных полимеров и лучше взаимодействуют с неполярными жидкостями. Кроме того, для каждой пары полимерных пленок (функциональный полимер–блок-сополимер) наблюдается определенная закономерность. Например, у ПИАА-1 полярная составляющая  $\gamma_s^p$  больше, чем дисперсионной составляющей  $\gamma_s^d$ , в то время как у ПИАА–ПФГ-1 наблюдается обратная картина. Превалирование полярной составляющей поверхностной энергии над дисперсионной в случае ПИАА-1 объясняется более сильными взаимодействиями между молекулами воды и полярными группами цепи ПИАА по сравнению с другими видами взаимодействий. В случае ПИАА–ПФГ-1 полярные взаимодействия слабее дисперсионных взаимодействий. По-видимому, это связано с наличием дендритного блока ПФГ на конце полимерной цепи, что усиливает дисперсионные взаимодействия и снижает смачива-



**Рис. 1.** Кинетика смачивания водой (а) и иодистым метиленом (б) пленок ПИАА-1 на подложках различной природы: 1 – кварц, 2 – кремний, 3 – тефлон. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.



**Рис. 2.** Кинетика смачивания водой (а) и иодистым метиленом (б) пленок ПИАА–ПФГ-1 на подложках различной природы: 1 – кварц, 2 – кремний, 3 – тефлон.

емость таких пленок полярными жидкостями. Все изученные пленки Ленгмюра–Блодже являются гидрофильными, несмотря на наличие в

макромолекулах блок-сополимеров значительно количества (около 95 мас. %) гидрофобного фторированного блока ( $\gamma_s = 55.3\text{--}58.2$  мДж/м<sup>2</sup>).

**Таблица 7.** Краевые углов смачивания, а также дисперсионная и полярная составляющих поверхностной энергии Гиббса для пленок Ленгмюра–Блодже (кремниевая подложка)

Полимер	$\theta$ , град		$\gamma_S^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>			
ПИАА-1	36 ± 1	46 ± 1	32.2 ± 1.5	29.6 ± 1.5	61.8 ± 1.5
ПИАА–ПФГ-1	42 ± 1	46 ± 1	27.8 ± 1.5	30.5 ± 1.5	58.2 ± 1.5
ПИАА-2	32 ± 1	49 ± 1	35.3 ± 1.5	27.7 ± 1.5	63.0 ± 1.5
ПИАА–ПФГ-2	47 ± 1	45 ± 1	24.4 ± 1.5	30.8 ± 1.5	55.3 ± 1.5

Таким образом, подобрана оптимальная методика определения поверхностных характеристик пленок поли-N-изопропилакриламида, модифицированного пентафторфенилгерманиевыми группами, и блок-сополимеров на его основе с сверхразветвленным перфторированным полифениленгерманом. Изученные блок-сополимеры обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Установлено, что изменение ММ гидрофильного блока не приводит к существенному изменению природы поверхности как в случае пленок, полученных методом полива, так и в случае пленок Ленгмюра–Блодже, что связано со специфической ориентацией макромолекул в (со)полимерах, обусловленной звеньями N-изопропилакриламида.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619.
2. *Ameduri B., Boutevin B., Guida-Pietrasanta F.* // J. Fluor. Chem. 2001. V. 107. P. 397.
3. *Gilcreest V.P., Carroll W.M., Rochev Y.A., Blute I., Dawson K.A., Gorelov A.V.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 10138.
4. *Shi X., Li J., Sun C., Wu S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. P. 247.
5. *Takei Y.G., Aoki T., Sanui K., Ogata N., Sakurai Y., Okano T.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 6163.
6. *Бочкарев М.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.И., Майорова Л.П., Разуваев Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
7. *Силкин В.Б.* Дис... канд. хим. наук. Н. Новгород, 1992.
8. *Замышляева О.Г.* Дис... д-ра хим. наук. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2013.
9. *Zamyshlyayeva O.G., Smirnov E.A., Zakharycheva N.S.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 6. P. 708.
10. *Adamson A.W.* // Physical chemistry of surfaces. New York; London; Sydney; Toronto, 1976.
11. *Shtilman M.I.* // Polymers for Medico-Biological use. Utrecht – Tokyo, 2000.
12. *Zisman W.A.* // Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 1964. V. 43. P. 1.
13. *Owens D.K., Wendt R.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
14. *Rukenstein E., Lee S.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 120. P. 153.
15. *Zamyshlyayeva O.G., Ganicheva T.E., Semchikov Yu.D., Shandryuk G.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 7. P. 1299.
16. *Ladilina E.Yu., Lyubova T.S., Semenov V.V., Dolgonosova A.Yu., Baten'kin M.A.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 2. P. 102.
17. *Zamyshlyayeva O.G., Lapteva O.S., Baten'kin M.A., Semchikov Yu.D., Melnikova N.B.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 1823.
18. *Ингрид М., Хельмут А., Зебастиан К., Ансгар Ш., Петер П., Бургит Б., Вернер Г.* Пат. RU 2407 288 С2. Опубликовано 10.12.2010. Патентообладатель БАСФ СЕ (DE).
19. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* // Purification of Laboratory Chemicals. Elsevier, 2012.
20. *Джейкок М., Парфум Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
21. *Ladilina E.Y., Lyubova T.S., Kuznetsova O.V., Klapshin Y.P., Baten'kin M.A., Sidorenko K.V., Glukhova T.A., Gorshkov O.N.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 150.