

УДК 541.64:547.1'128

ГИДРОФИЛЬНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИЛОКСАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

© 2022 г. В. А. Васнев^а, Г. Д. Маркова^а, В. В. Истратов^а, О. В. Баранов^{а,*}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: lab-hetcp@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

На основе олигосилоксанов с хлорметильными и аминокпропильными группами получены покрытия на стекле и полиэтилентерефталате. Обработка покрытий аминспиртами и ангидридами дикарбоновых кислот приводит к образованию образцов с гидрофильными свойствами. Использование аминспиртов с тремя гидроксильными группами способствует появлению супергидрофильности.

DOI: 10.31857/S2308113922020097

ВВЕДЕНИЕ

К гидрофильным материалам относятся материалы, которые характеризуются небольшим контактным углом смачивания водой (менее 20°). Гидрофильность при величине контактного угла, равной нулю, определяется как супергидрофильность. Вода при попадании на гидрофильные поверхности растекается в тонкую водную плёнку, не образуя капель, что используется для создания самоочищающихся материалов и не запотевающих стекол. Кроме того, гидрофильные покрытия снижают поверхностное трение и повышают смазывающую способность. Эти качества определяют использование гидрофильных покрытий в медицине, автомобилестроении, судостроении и в других областях. В последние годы теме гидрофильности и гидрофильным материалам посвящен ряд обзоров [1–5], в которых главным образом рассматриваются проблемы медицины. Кремний-кислородные аморфные тонкопленочные сплавы изменяют свойства поверхности от сильно гидрофобной до супергидрофильной и тем самым уменьшают адгезию бактерий [4]. Модификация медицинских текстильных материалов высокомолекулярными гидрофильными структурами (гидрогелями) позволяет контролировать концентрацию и время доставки активного вещества [5]. В последние годы была показана важная прикладная роль гидрофильных полимеров. В частности, было найдено, что смеси гидрофильных полимеров (производные целлюлозы) с антибиотиком (цефдинир) повышают растворимость лекарственного препарата в воде, что мо-

жет быть связано с его адсорбцией на гидрофильных слоях [6]. Гидрофильность полимеров играет важную роль для высвобождения лекарственных средств из таблеток [7]. Прикладное значение гидрофильных структур способствовало развитию новых направлений получения гидрофильных материалов. Так, гидрофильные функциональные покрытия получали на основе гидрофобного поливинилиденфторида методом импульсного испарения соответствующей матрицы. Это позволило сформировать тонкие пленки покрытия с индуцированной гидрофильностью, пригодные для биологического применения [8]. Иммобилизация на бензофенонсодержащих субстратах гребнеобразных сополимеров на основе оксанорборнена и ПЭГ приводит к антимикробной активности [9]. Показана интересная возможность получения гидрофильного покрытия, которая заключается в приложении электрического напряжения к проводящей тиофенсодержащей гидрофобной, пористой пленке. Под действием электричества контактный угол уменьшается со 145° (гидрофобность) до 20° (гидрофильность) [10]. Нанесение на наночастицы гидроксида кремния содержащего ПАВ гидрофильного покрытия повышает эффективность частиц при извлечении нефти из смоченных водой песчаников [11].

Использование гидрофильных покрытий на основе поликарбоната–ПЭГ–полиуретана является новым подходом к предотвращению адгезии (био)организмов на поверхностях материалов, погруженных в воду. Гидрофильный характер такого покрытия имеет решающее значение для

уменьшения противообрастающих характеристик. Это направление открывает новые возможности для создания оборудования с увеличенным сроком службы, что может быть использовано в нескольких основных областях применения, таких как морские и биомедицинские покрытия [12].

В настоящей работе разработан новый тип силикатных гидрофильных покрытий на силикатном стекле и ПЭТФ, получаемых методом молекулярной сборки в два этапа. На первом этапе формируется силикатное покрытие, на втором проводится его модификация аминспиртами и ангидридами дикарбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методы исследования

Исходные соединения хлорметилтриэтоксисилан (97%, ABCR), 3-аминопропилтриэтоксисилан (98%, "Sigma-Aldrich"), *трис*-(гидроксиметил)-аминометан (99%, "Sigma-Aldrich"), диэтаноламин (99%, "Химмед"), триэтаноламин (97%, "Химмед"), янтарный ангидрид (98%, "Химмед"), малеиновый ангидрид (99%, "Химмед") использовали без дополнительной очистки.

Подложкой служили силикатное стекло и пленка ПЭТФ (1.5 × 5 см). Силикатное стекло активировали последовательной обработкой 10%-ным водным раствором NaOH и раствором K₂Cr₂O₇ в H₂SO₄, затем промывали дистиллированной водой и высушивали при 140°C. Пленку ПЭТФ (50 мкм) активировали последовательным набуханием в парах гексафторизопропанола (40 мин) и обработкой моноэтаноламином (3 ч), затем промывали этиловым эфиром и сушили в

вакууме (1 ч, 60°C). По данным ИК-спектроскопии после активации, за счет аминолита сложноеэфирных групп ПЭТФ, появляются амидные группы (1640 см⁻¹) и увеличивается количество групп OH (3300–3200 см⁻¹).

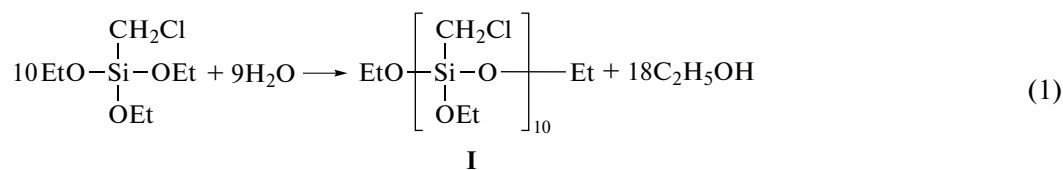
Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃) для олигосилоксанов записывали на ЯМР-спектрометре AMX-400 фирмы "Bruker" с рабочей частотой 400 МГц. ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре "VERTEX 70v" фирмы "Bruker" в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с приставкой "Glade ATR" фирмы "Pike" с алмазным рабочим элементом. Контактный угол определяли на тензиометре "Traker IT Concept" (France).

Эластичность покрытия на ПЭТФ при изгибе оценивали величиной минимального диаметра (в мм) металлического цилиндрического стержня, изгибание образца на котором не вызывает механического разрушения или отслаивания покрытия.

Адгезию покрытия на стекле определяли методом решетчатого надреза, при котором на покрытие наносятся решетчатые надрезы длиной и шириной по 10 мм (образуются квадраты 1 × 1 мм) и визуально оценивают состояние покрытия по четырехбалльной системе.

Синтез олигосилоксанов

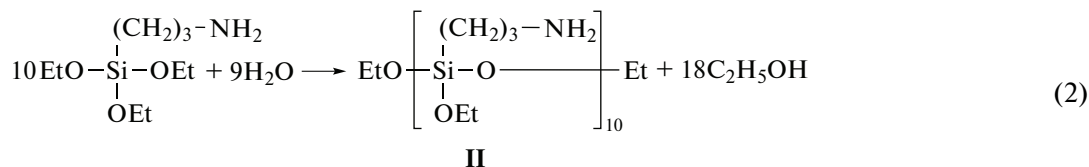
Гидролитической поликонденсацией [13] синтезирован олиго-(хлорметилтриэтоксисилан)



27.4 г (0.129 моля) хлорметилтриэтоксисилана и 2.10 мл (0.116 моля) воды в растворе 88 мл сухого этанола кипятили 12 ч, затем этанол отогнали на ротаторном испарителе и получили 18.5 г (93.5%) соединения I. Спектр ЯМР ¹H (м.д.): 1.27 м 36 H, 12 CH₃; 2.83 с 20H, 10 SiCH₂Cl; 3.91 м 24H,

12 OCH₂. Число звеньев соединения I (*n* ~ 10) определяли по отношению интегральных интенсивностей сигналов CH₃ и SiCH₂Cl.

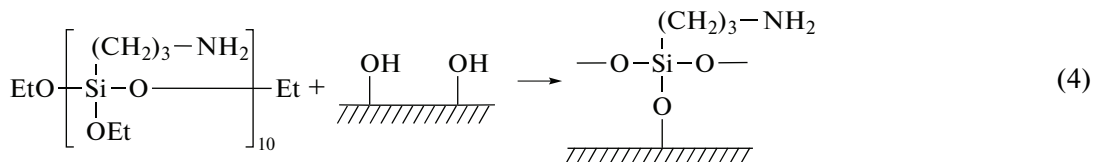
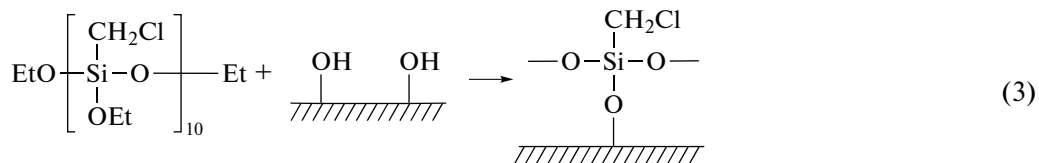
Аналогичным методом был получен олиго-(3-аминопропилтриэтоксисилан):



28.3 г (0.129 моля) 3-аминопропилтриэтоксисилана и 2.10 мл (0.116 моля) воды в растворе 88 мл сухого этанола кипятили 12 ч, затем этанол отгоняли на роторном испарителе и получили 22.5 г (95.4%) соединения II. Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 0.59 м 20H, 10 SiCH₂; 1.23 м 36 H, 12 CH₃; 1.57 м 20H, 10 CH₂; 2.73 м 20 H, 10 NCH₂; 3.79 м 24H, 12 OCH₂. Число звеньев соединения II ($n \sim 10$) определяли по отношению интегральных интенсивностей сигналов CH₃ и SiCH₂.

Получение покрытий

Для получения покрытия на первом этапе на подложку наносили слоями (по ~1 мм) 1 мл спиртового раствора олигосилоксана, содержащего 0.01 г (6.84×10^{-6} моля) соединения I (схема (3)) или 0.01 г (6.55×10^{-6} моля) соединения II (схема (4)). Каждый следующий слой наносили после испарения растворителя. Затем образец прогревали в течение 20 мин при 140°C, промывали этанолом, высушивали 1 ч при 60°C.



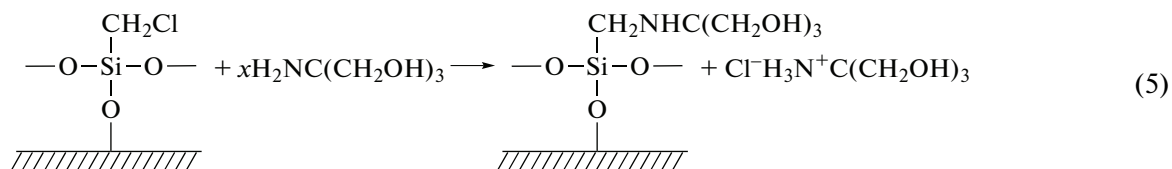
По данным ИК-спектроскопии, в силоксановых покрытиях присутствуют полосы при 2926–2856, 1100–1020 и 800–795 см⁻¹, характерные для алифатических групп, связей Si–O–Si (Si–O–C) и Si–C соответственно. Контактные углы покрытий на основе соединений I и II равны 115° и 82°.

На втором этапе силоксановые покрытия обрабатывали растворами *трис*-(гидроксиметил)-аминометана, диэтанолamina, триэтанолamina, янтарного и малеинового ангидридов, которые наносили на силоксановую поверхность и после испарения растворителя нагревали при 140°C в течение 20 мин, промывали этанолом и высушивали 1 ч при 60°C. Мольное содержание модифи-

катора на порядок превышало количество хлорметильных или аминопропильных групп олигомеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения гидрофильных силоксановых покрытий на основе соединения I были использованы гидроксилсодержащие амины: *трис*-(аминопропил)-аминометан (**ТРИС**), диэтанол-амин (**ДЭА**) и триэтанол-амин (**ТЭА**). Так как ТРИС плохо растворим в органических растворителях, то использовали его 20%-ные водные растворы:



Избыточное количество ТРИС ($x > 10$) и образовавшаяся его хлористоводородная соль удалялись обработкой дистиллированной водой (контроль фильтрата – отрицательная проба Бельштейна).

К сожалению, как на стеклянной, так и на ПЭТФ-подложках, были получены непрозрачные, неровные покрытия с контактными углами, равными 43° и 35° соответственно, т.е. не являющиеся гидрофильными. Мы полагаем, что при-

чина этого может быть связана с гетерофазностью системы силоксан–водный раствор, которая затрудняет протекание реакции. Чтобы исключить данный фактор, образец на стеклянной подложке прогревали 30 мин при 180°C, при которой ТРИС ($T_{\text{пл}} = 172^\circ\text{C}$) образует расплав. Действительно, в результате было получено супергидрофильное покрытие со стабильным контактным углом, равным 0°. В ИК-спектре содержатся полосы при 3350–3290, 1180–1120 и 800 см⁻¹, характерные для

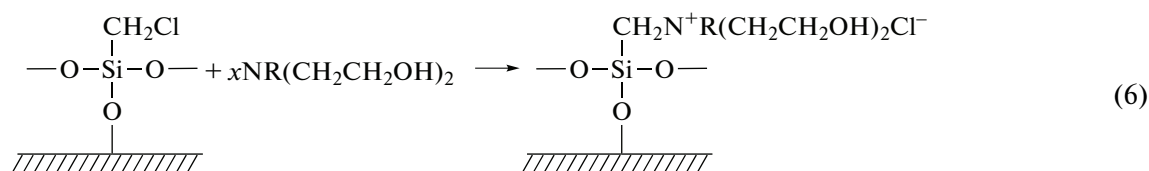
Таблица 1. Некоторые свойства силиконовых покрытий

| Силоксановое покрытие | Модификатор | Подложка | | | | | |
|-----------------------|-------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------|
| | | Силикатное стекло | | | ПЭТФ | | |
| | | Толщина покрытия, мкм | Контактный угол | Адгезия, баллы | Толщина покрытия, мкм | Контактный угол | Эластичность при изгибе, мм |
| I | ТРИС | 24 | 0 | 3 | — | — | — |
| | ДЭА | 18 | 10 | 1 | 20 | 12 | 1 |
| | ТЭА | 20 | 0 | 1 | 24 | 0 | 1 |
| | ЯА | 26 | 10 | 1 | — | — | — |
| II | МА | 28 | 13 | 2 | — | — | — |

групп OH , Si-O-Si (Si-O-C) и Si-C соответственно. Некоторые характеристики этого и других гидрофильных покрытий приведены в табл. 1.

Так как покрытие на основе ТРИС было непрозрачным и неровным, для улучшения его ка-

чества были использованы жидкие OH -содержащие модификаторы ДЭА и ТЭА, хорошо растворимые в органических растворителях, в том числе в этаноле. Ниже представлены уравнения реакций получения покрытий ($x > 10$).



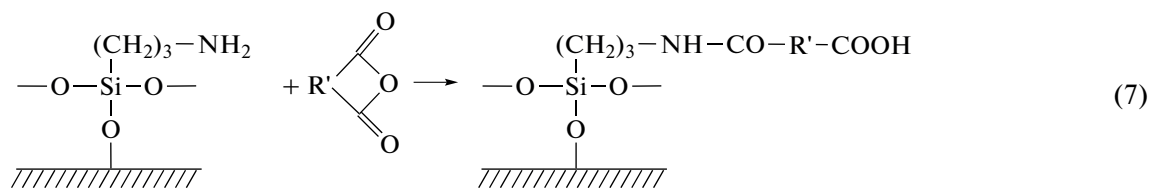
($\text{R}=\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$).

В результате на стеклянной и ПЭТФ-подложках были получены гладкие, прозрачные и прочные супергидрофильные покрытия со стабильными контактными углами, равными 10° и 0° соответственно (табл. 1). В ИК-спектрах содержатся полосы при $3390\text{--}3260$, $1190\text{--}1110$ и $800\text{--}790\text{ см}^{-1}$, характерные для групп OH , Si-O-Si (Si-O-C) и Si-C .

Поскольку спирты не растворяют алканы, можно предположить, что покрытия со спиртовыми группами будут обладать олеофобностью.

Действительно, оказалось, что по отношению к тетрадекану силиконовые покрытия из олигомера I и ТЭА на стеклянной и ПЭТФ-подложках имеют контактный угол 29° , т.е. характеризуются заметной олеофобностью.

Для получения гидрофильных покрытий наряду с OH -содержащими модификаторами были использованы этилацетатные растворы янтарного (ЯА) и малеинового (МА) ангидридов, которые в результате реакции с группами NH_2 силоксана II приводят к образованию групп COOH :



($\text{R}' = \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, ---CH=CH---).

Так как ангидриды реагируют со спиртами, в качестве их растворителя использовали этилацетат. В результате модификации ЯА и МА силиконовой поверхности на стекле и ПЭТФ были получены гладкие, прозрачные покрытия с контакт-

ными углами 25° и 50° , которые не являются гидрофильными. По-видимому, в результате быстрого испарения этилацетата ($T_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}$) из раствора происходит осаждение ЯА и МА, которые не участвуют в реакции ацилирования групп NH_2 . Чтобы избежать эффекта испарения раство-

рителя, стеклянную подложку с силоксановым покрытием обрабатывали растворами ангидридов в кипящем толуоле в течение 30 мин в колбе с обратным холодильником. После охлаждения образцы промывали этилацетатом и прогревали 20 мин при 140°C. В результате были получены гладкие, прозрачные гидрофильные покрытия с контактными углами 10° и 13° (табл. 1) В ИК-спектрах содержатся полосы при 3280–3190, 1720–1690, 1680–1640, 1190–1130 и 805–790 см⁻¹, характерные для групп ОН, СООН, CONH, Si–O–Si (Si–O–C) и Si–C соответственно.

Следует отметить, что полученные гладкие и прозрачные гидрофильные покрытия на основе этаноламинов и ангидридов дикарбоновых кислот обладают хорошей адгезией к силикатному стеклу, а покрытия на основе этаноламинов проявляют высокую эластичность при изгибе (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования найдено, что обработка силоксановых покрытий с хлорметильными и аминопропильными группами аминспиртами и ангидридами дикарбоновых кислот приводит к образованию гидрофильных образцов. Использование аминспиртов с тремя спиртовыми группами способствует появлению супергидрофильности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудо-

вания Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siedenbiedel F., Tiller J.* // *Polymers*. 2012. V. 4. P. 46.
2. *Ghori M., Conway B.* // *Am. J. Pharmacol. Sci.* 2015. V. 3. № 5. P. 103.
3. *Singh A., Tiwari A., Bajpai J., Bajpai A.* *Handbook of Antimicrobial Coatings*. Elsevier, 2018. P. 27.
4. *Mandracci P., Mussano F.* *Promising Antimicrobial Properties of Silicon-Based Thin-Film Coatings. Handbook of Antimicrobial Coatings*. Elsevier, 2018. P. 153.
5. *Atanasova D., Staneva D., Grabchev I.* // *Materials*. 2021. P. 14, 930.
6. *Cho H.-J., Jee J.-P., Kang Ji-Ye., Shin D.-Ye., Choi H.-G., Maeng H.-J., Cho K.* // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 280.
7. *Körner A., Piculell L., Iselau F., Wittgren B., Larsson A.* // *Molecules*. 2009. V. 14. P. 2699.
8. *Dumitrescu L., Neacsu P., Necula M., Bonciu A., Marascu V., Cimpean A., Moldovan A., Rotaru A., Dinca V., Diniescu M.* // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 582.
9. *Kurowska M., Widyaya V., Ahmad A., Lienkamp K.* // *Materials*. 2018. V. 11. P. 1411.
10. *Teng Y., Zhang Y., Heng L., Meng X., Yang Q., Jiang L.* // *Materials*. 2015. V. 8. P. 1817.
11. *Bila A., Torsaeter O.* // *Energies*. 2020. V. 13. P. 5720.
12. *Jiménez-Pardo I., Van der Ven L., Van Benthem R., De With G., Esteves C.* // *Coatings*. 2018. V. 8. P. 184.
13. *Markova G.D., Vasnev V.A., Izmaylov B.A., Gritskova I.A., Naymkin A.V., Dvoryak S.V., Ivanov A.S.* // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 3. P. 248.