

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541(64+15)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОТКАНИ НА ПРОЦЕСС ЕЕ ГИДРОФОБИЗАЦИИ РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ТЕЛОМЕРАМИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2020 г. Г. А. Кичигина^а, *, П. П. Куш^а, Д. П. Кирюхин^а, **, В. Г. Дорохов^а, В. В. Барелко^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kga@icp.ac.ru

**E-mail: kir@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследован процесс гидрофобизации алюмоборосиликатной ткани, подвергнутой химической активации методом кислотного травления. В качестве гидрофобизаторов использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена, имеющие разную длину цепи и химически активные концевые гидроксильные и аминогруппы. Проведен сравнительный анализ эффективности различных способов активации стеклоткани и использования теломеров с разными концевыми группами для получения гидрофобного материала. Показано, что обработка растворами теломеров тетрафторэтилена, позволяет получить гидрофобное фторсодержащее покрытие стеклоткани, характеризующееся краевым углом смачивания водой порядка 140°.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, гидрофобизация, алюмоборосиликатная стеклоткань, радиационный синтез, химическая активация

DOI: 10.31857/S0023119320050083

При производстве гидрофобных фторопластовых лентоканей в качестве основы применяют стеклоткань, а в качестве пропиточной среды — суспензию порошков фторопласта 4Д или тефлона. Содержание фторопласта в таких тканях составляет ~60–80 мас. % [1]. Данная работа является продолжением ранее выполненных исследований [2–4], в которых предложен новый подход к изготовлению фторсодержащих гидрофобных алюмоборосиликатных, кремнеземных тканей. В качестве гидрофобизаторов использованы радиационно-синтезированные растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) с общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$ (R_1 и R_2 — фрагменты молекул растворителей, в которых проводился синтез, n — длина цепи). Содержание фторполимера в гидрофобном материале не превышает 5–10 мас. %. Для обеспечения лучшей связи теломеров с поверхностью стеклоткани проводилась предварительная обработка стеклоткани от технического замасливателя и химическая активация стекловолоконного наполнителя методом кислотного травления. Такая обработка ткани оказывает положительный эффект на проведение процесса гидрофобизации и получение качественного гидрофобного фторполимерного покрытия стеклотка-

ни. Новизна технического решения, касающаяся активации поверхности стеклоткани, способах получения стеклополимерного композиционного материала защищена патентами [5, 6]. Влияние на качество создаваемого гидрофобного покрытия, кроме предварительной обработки стеклоткани, оказывают свойства теломеров ТФЭ (термостабильность, адгезия и др.), которые определяются, прежде всего, их длиной цепи, составом и химической активностью концевых групп.

Цель данной работы — радиационно-химический синтез ряда теломеров, в том числе, с химически активными концевыми группами и их использование для гидрофобизации стеклоткани, подвергнутой предварительной активации методом кислотного травления, выбор оптимальных условий активации и состава теломера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для радиационного синтеза теломеров тетрафторэтилена были использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, ацетон (C_3H_6O), двухкомпонентные смеси растворителей трифтортрихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$,

фреон 113) + этанол и трифтортрихлорэтан + аммиак (NH_3). Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, аммиак и растворители специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 100 мл) помещали определенное количество растворителя или смесь растворителей, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. В опытах с добавлением аммиака намораживался аммиак и ТФЭ. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ "Гамматок-100", мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворах телогенов составляла $\sim 0.5 \pm 0.01$ моль/л, концентрация этанола — 0.08 ± 0.01 моль/л, аммиака — 0.11 ± 0.01 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.5\%$.

В качестве образцов стеклоткани использовали стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет 6–9 мкм), размером 5×5 см. Все образцы были подвергнуты стандартной обработке: прогреты при 450–470°C для удаления технического замасливателя, отмыты водным раствором аммиака и высушены при 120°C. Помимо этого часть образцов была обработана водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5% в течение 20 мин и раствором соляной кислоты с концентрацией 10% — 60, 120 и 240 мин.

Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом пропитки. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с), сушка при 40°C (40 мин) и прогрев при 150°C (20 мин). Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла ~ 3.0 –4.0 мас. %.

Для определения длины цепи теломеров, полученных в смеси фреон 113 + этанол, проводился элементный анализ на содержание хлора. Теломеры, синтезированные в смеси фреон 113 + NH_3 , были проанализированы на содержание хлора и азота. Гидрофобные свойства поверхности материала оценивали экспресс-методом, заключающимся в определении времени впитывания капли, нанесенной на поверхность обработанного материала. Сохранение капли при выдержке более 60 мин принимали как достижение максимального уровня гидрофобности, и дальнейшее наблюдение за каплей считали нецелесообразным, по-

скольку происходит потеря массы капли из-за ее испарения. Краевые углы смачивания (Θ) измеряли на приборе фирмы "Dataphysics" OSA-20.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов стеклоткани регистрировали под вакуумом при комнатной температуре в диапазоне 50–4000 см^{-1} (50 сканов, разрешение 4 см^{-1}) на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70V (Bruker), укомплектованном алмазной приставкой.

Снимки нитей стеклоткани получены при использовании микроскопа Биомед-6, оснащенного цифровой камерой БВО-5Мп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [2–4] по получению гидрофобных стекло- и кремнеземных тканей с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ было изучено влияние различных способов обработки ткани от технического замасливателя, от состава теломера. Было показано также, что предварительная обработка стеклоткани раствором соляной кислоты (5 мас. %) в течение 5–20 мин позволяет получить более качественное покрытие. В результате химической активации ткани методом кислотного травления происходит формирование поверхностного микрорельефа волокна и образование химически активных силанольных групп [5], которые улучшают связь теломера с поверхностью. В данной работе для увеличения количества силанольных групп на стеклоткани проводилось более длительное травление растворами соляной кислоты с различными концентрациями. В качестве исходных были взяты образцы стеклоткани, подвергнутые стандартной обработке от технического замасливателя при 450–470°C. В результате для проведения экспериментов были получены следующие образцы стеклоткани: № 1 — исходный образец, № 2 — 20 мин в 5%-м растворе HCl , № 3 — 60 мин, № 4 — 120 мин, № 5 — 240 мин в 10%-м растворе HCl .

О появлении силанольных групп на ткани, обработанной кислотой, свидетельствуют ИК-спектры поглощения (рис. 1). В спектрах образцов № 2, 3, 5, помимо полос поглощения исходной стеклоткани в области 800–1200 см^{-1} , появляется ряд новых полос (отмечены стрелками), которые, вероятно, связаны с появлением силанольных $\text{SiO}(\text{OH})_2$ групп [7]. Анализ спектров показывает, что интенсивность этих полос в области 800, 1100 возрастает с увеличением времени травления образцов, что может свидетельствовать об увеличении концентрации силанольных групп в образце стеклоткани. Полосы при 1640 и 3400 см^{-1} , возможно, относятся к деформационным и валентным колебаниям адсорбированной образцами воды. Эти заключения позволяют надеяться, что уве-

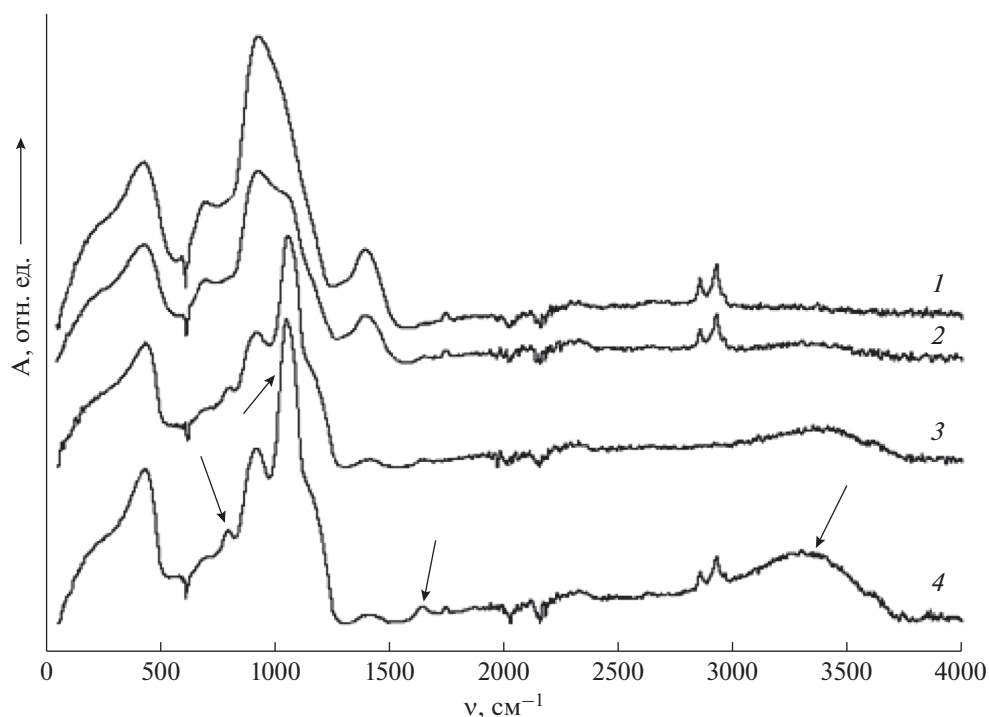


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов стеклоткани № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3) и № 5 (4).

личение количества активных силанольных групп окажет положительное влияние при создании гидрофобного покрытия на основе теломеров ТФЭ. Следует отметить, что полосы поглощения, которые появляются в спектрах ткани, обработанной кислотой, не исчезают после дополнительного прогрева образцов при 540–550°C.

Для гидрофобизации образцов исходной (№ 1) и активированной (№ 2–5) стеклоткани были использованы растворы теломеров ТФЭ. В результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей образуются теломеры $R_1(C_2F_4)_nR_2$. Концевые функциональные группы R_1 и R_2 (фрагменты молекул растворителя) и длина цепи n оказывают влияние на свойства полученных теломеров при их практическом применении, в частности, при создании композитов, покрытий на стекловолокно и полиэфирные ткани [2–4, 8]. Концевые группы теломеров не всегда являются химически активными, а при создании композиционных материалов желательно химическое присоединение молекул теломера к матрице. В связи с этим целесообразно использовать теломеры с активными концевыми группами. В данной работе для гидрофобизации стеклоткани, наряду с теломерами ТФЭ в ацетоне, применялись теломеры с активными гидроксильными и аминогруппами.

Для получения теломеров с концевыми гидроксильными и амино-группами в качестве растворителей использованы смеси фреон 113 + аммиак и фреон 113 + этанол. Подробно кинетика процесса теломеризации в этих телогенах и свойства теломеров были изучены ранее [9]. В чистом фреоне процесс протекает с высокими скоростями, образуются теломеры с длиной цепи порядка 100 звеньев, которые не пригодны для создания гидрофобных покрытий. В смеси растворителей, где этанол и аммиак выполняют роль дополнительных передатчиков цепи, образуются более низкомолекулярные теломеры, что позволяет получать более качественные покрытия на различные материалы. В качестве концевых групп в состав образующихся теломеров входят гидроксильные и аминогруппы. Об этом свидетельствуют результаты элементного анализа и изучение ИК-спектров поглощения. Длина цепи теломеров, полученных в смеси фреон 113 + этанол, составляла 10–20, а в смеси фреона с аммиаком – 25–30 звеньев ТФЭ. Теломеры в ацетоне по длине цепи сравнимы с теломерами с ОН-группами. Длина цепи теломеров определяет их термостабильность. По результатам термогравиметрического анализа потеря массы теломеров ТФЭ в ацетоне и с гидроксильными группами начинается при ~150°C, а теломеров с аминогруппами при 210°C. При температуре 350°C потеря массы теломеров с NH_2 составляет всего 4%, а теломеров в

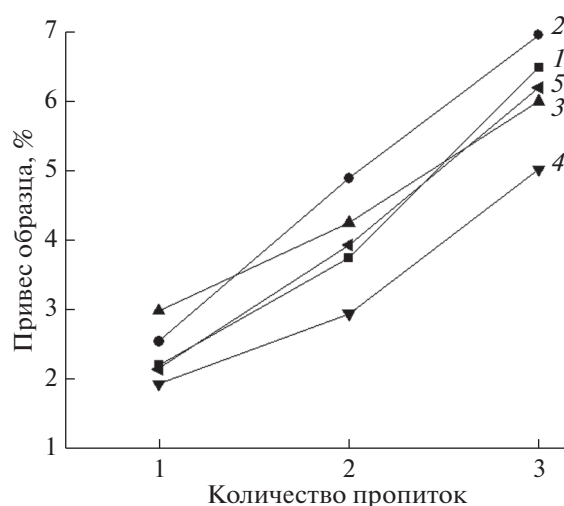


Рис. 2. Зависимость привеса образцов стеклоткани № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), № 4 (4) и № 5 (5) от количества пропиток.

ацетоне и с ОН группами — 20–22%. Эти данные важны при практическом применении растворов теломеров в качестве гидрофобизаторов различных материалов, которые могут применяться при достаточно высоких температурах.

Все полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Для обработки ткани использованы растворы с концентрацией 3–4 мас. %. На первом этапе для получения гидрофобных покрытий и изучения влияния предварительной кислотной обработки стеклоткани были применены теломеры ТФЭ, синтезированные в ацетоне.

Нанесение гидрофобных покрытий на стеклоткань из растворов теломеров проводилось методом многократной пропитки. Результаты эксперимента приведены на рис. 2. Привес образца определялся после каждой пропитки и прогрева образца. Количество нанесенного теломера зависит от предварительной обработки образца. При-

весы образцов после первой пропитки различны, но максимальный привес не превышает 3%, что, как показано ранее [2–4], недостаточно для получения гидрофобного материала. Гидрофобность образцов оценивали по времени впитывания водяной капли, нанесенной на стеклоткань. Принято считать поверхность гидрофобной при стабильности капли более 60 мин. На поверхность ткани наносили по 5–6 капель. После первой пропитки все образцы гидрофильны, время впитывания капель не превышает 10 мин. Время впитывания капли для необработанной ткани составляет 3–5 с.

После второй пропитки образцы № 2 и № 5 становятся гидрофобными, остальные образцы неоднородны, время впитывания капель различается. Следует подчеркнуть, что хорошую гидрофобность имеют образцы, подвергнутые травлению 20 мин (№ 2) и 240 мин (№ 5). В образце № 2 количество силанольных групп минимально, а в № 5 — максимально, что может способствовать лучшей адгезии теломера. Образцы же, обработанные кислотой 60 (№ 3) и 120 мин (№ 4) неоднородны, хотя силанольных групп там больше, чем в № 2. Это может быть обусловлено тем, что при длительном травлении соляной кислотой происходит не только накопление активных силанольных групп, но и механическое разрушение целостности нитей стеклоткани. На рис. 3 приведены снимки нитей образцов стеклоткани № 1, 2, 4.

Хорошо видно, что в образце № 4 наблюдается большое количество порванных нитей, что приводит к нарушению плотности и неоднородности ткани. Аналогично образцу № 4 выглядит образец № 5. По-видимому, происходит конкуренция двух процессов. С одной стороны, накапливаются активные центры, способствующие образованию качественного покрытия, а с другой стороны, происходит механическое разрушение волокон. В образце № 5, вероятно, первый процесс все же преобладает. После третьей пропитки все образцы становятся гидрофобными. Привес всех образцов № 1 (6.5%), № 2 (6.95%), № 3 (6%), № 4

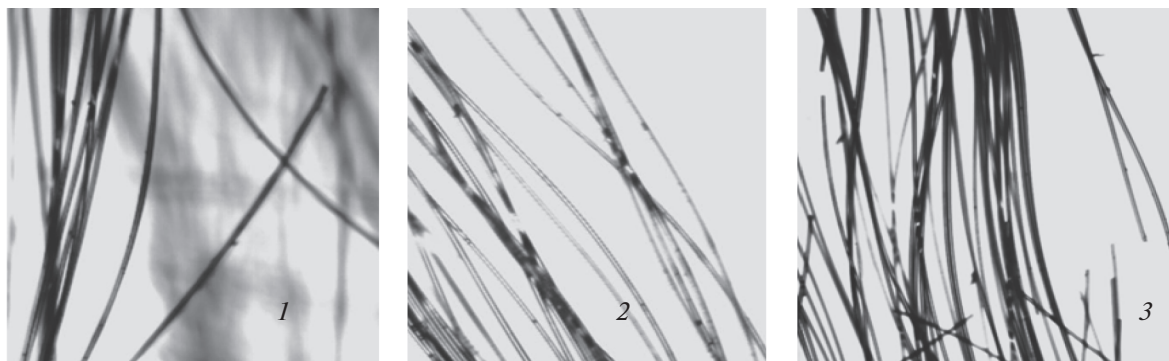


Рис. 3. Снимки нитей образцов стеклоткани № 1 (1), № 2 (2) и № 4 (3).

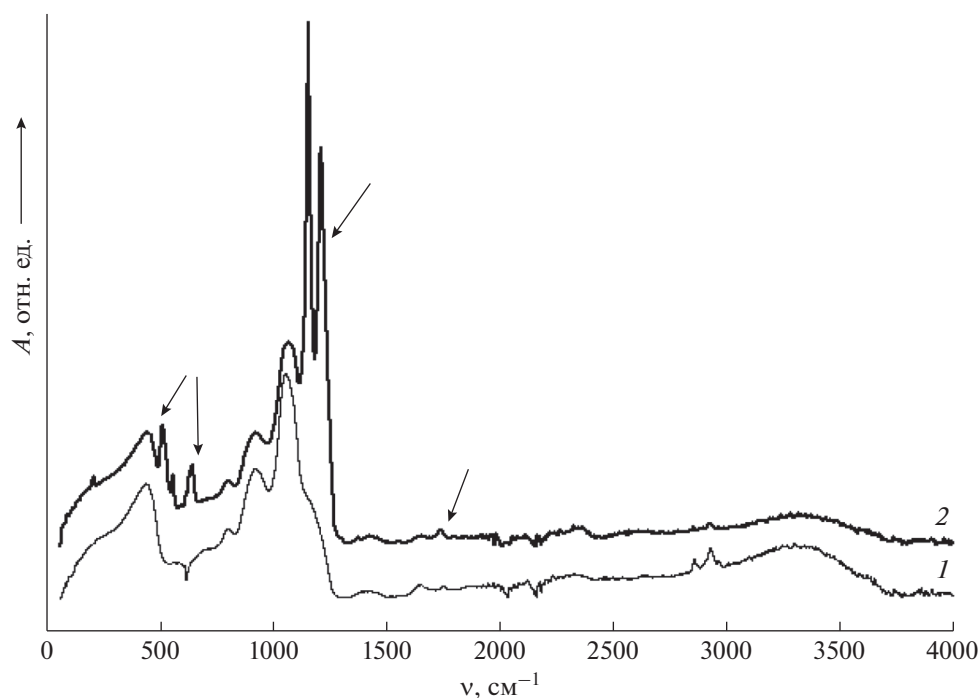


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходного образца № 5 (1) и обработанного раствором теломеров в ацетоне (2).

(5.03%), № 5 (6.2%) превышает 5%. Этого количества нанесенного теломера оказалось достаточно для получения гидрофобного покрытия.

Измеренные ИК-спектры поглощения образца гидрофобной стеклоткани (рис. 4) подтверждают наличие фторполимерного покрытия. В спектре, помимо полос поглощения стеклоткани, появляются полосы поглощения (отмечены стрелками), связанные с наличием покрытия из теломера. Наиболее интенсивные полосы регистрируются в области 1152 и 1208 см^{-1} . Они относятся к валентным колебаниям $\nu_{\text{C-F}}$ групп CF_2 тетрафторэтиленовой цепи теломера.

Помимо этих полос в спектре наблюдается ряд полос поглощения групп CF_2 в области 500–750 см^{-1} и полоса в $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям ($\nu_{\text{C=O}}$) карбонильной группы ацетона, входящего в теломер в качестве концевой группы [7].

Анализируя эти промежуточные результаты, можно сделать вывод, что теломеры ТФЭ в ацетоне позволяют получить гидрофобное покрытие на стеклоткани, подвергнутой травлению кислотой от 20 до 240 мин для создания активных силанольных групп. Все образцы гидрофобны, но глубокое травление (120–240 мин) стеклоткани, несмотря на накопление большого количества силанольных групп, не приводит к существенному улучшению полученных покрытий. При

глубоком травлении наблюдается нарушение целостности нитей и снижение прочности стеклоткани, поэтому проводить такую предварительную обработку стеклоткани не целесообразно.

На втором этапе выполнения работы было изучено влияние состава теломера, в частности, влияние активных концевых групп теломера. При использовании теломеров с активными концевыми OH и NH_2 группами, синтез которых более сложен, опыты были проведены для исходных образцов, прогретых при 450–470°C (№ 1 и № 3) и образцов, подвергнутых травлению ~ 20 мин в растворе соляной кислоты (№ 2, № 4, табл. 1).

Сравнительный анализ результатов по обработке стеклоткани всеми теломерами показывает, что количество нанесенного теломера зависит от его состава (концевые группы, длина цепи). Максимальный привес за 2 пропитки наблюдается для образцов, обработанных теломерами ТФЭ/фреон 113 + аммиак (6.8% и 9.8%). Это связано, вероятно, с большой длиной цепи этих теломеров. После двух пропиток все образцы (табл. 1) гидрофобны. Время впитывания капли превышает 60 мин.

Были измерены краевые углы смачивания (рис. 5). Максимальные углы наблюдаются для образцов, обработанных теломерами с концевыми NH_2 группами, эти образцы близки к супергидрофобным. Минимальные краевые углы наблюдаются для образцов с покрытием из теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами.

Таблица 1. Зависимость привеса образцов от предварительной обработки стеклоткани и кратности пропиток

№ образца	Вид обработки	Телоген	Привес, %			Θ, град.
			1-ая пропитка	2-ая пропитка	3-ая пропитка	
1	Прогрев	Фреон + этанол	2.02	1.98	1.27	112.5
2	HCl	Фреон + этанол	1.7	1.5	2.08	113.7
3	Прогрев	Фреон + аммиак	3.4	3.4		136.2
4	HCl	Фреон + аммиак	4.95	4.85		142.9

В данном случае, вероятно, наличие концевых гидроксильных групп в теломере приводит к уменьшению краевых углов смачивания. Образцы, обработанные теломерами, синтезированными в ацетоне, занимают промежуточное положение. Краевые углы смачивания для исходного и обработанного кислотой образцов составляют 131.9° и 137.8° соответственно. Следует отметить, что более высокие значения краевых углов смачивания для всех использованных теломеров наблюдаются на образцах, подвергнутых кислотному травлению.

Анализ полученных результатов показывает, что для придания алюмоборосиликатным стеклотканям высокой гидрофобности необходима их предварительная обработка. Оптимальным способом обработки является прогрев при 450–470°С для удаления технического замасливателя и активация поверхности соляной кислотой в течение 20 мин. В качестве гидрофобизатора целесообразно использовать растворы теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в ацетоне или смеси фреон 113 + аммиак. При выборе теломеров для гидрофобизации необходимо учитывать их тер-

мостабильность и температурный интервал, в котором будет использоваться гидрофобная стеклоткань. Стеклоткань, гидрофобизированная раствором теломеров ТФЭ с аминогруппами может применяться при температуре до 400°С без потери качества покрытия. При более высоких температурах (до 700–800°С) целесообразно использовать более термостойкие материалы (например, кремнеземные стеклоткани с температурой размягчения ~1000°С). Исследования указанных материалов представляет интерес и будет реализовываться в дальнейших исследованиях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Гамма-ток-100”, оборудования Аналитического центра коллективного пользования и Центра компетенции по технологиям новых и мобильных источников энергии ИПХФ РАН, при финансовой поддержке темы Государственного задания № 0089-2019-0008 № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИПХФ РАН Е.Н. Кабачкову за изме-

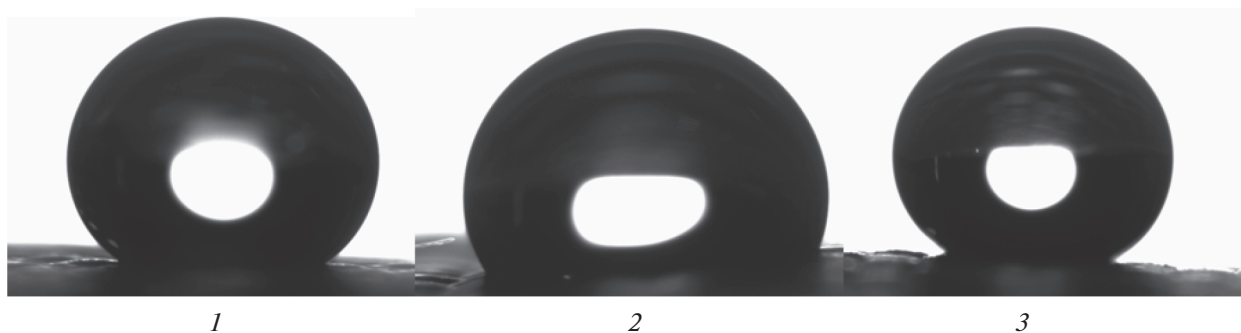


Рис. 5. Краевые углы смачивания образцов, обработанных теломерами ТФЭ в ацетоне (1), фреоне 113 + этанол (2), фреоне 113 + аммиак (3).

рения краевых углов смачивания и А.И. Карелину за регистрацию ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.halopolymer.ru>
2. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Петряков Д.Н., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Смирнов Ю.Н. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55.
3. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
4. Кирюхин Д.П., Кривоногова Е.А., Кичигина Г.А., Куц П.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 624.
5. Патент РФ 2245477 (опубл. 2005). Стекловолоконистый армирующий тканый наполнитель стеклополимерных композиционных материалов.
6. Патент РФ 2577053 (опубл. 2016). Стеклополимерный композиционный материал и способ его изготовления.
7. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition. N.Y.: John Wiley & Sons, 2004. P. 243.
8. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105485.
9. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.