

УДК 541.64+535.34+532.73

СИНТЕЗ И ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[(ПЕРФТОР-*трет*-ГЕКСИЛ)БУТИЛМЕТАКРИЛАТА]

О. А. Мельник^{1,*}, М. С. Кондратенко², А. А. Тютюнов¹,
С. М. Игумнов¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}

Поступило 16.11.2018 г.

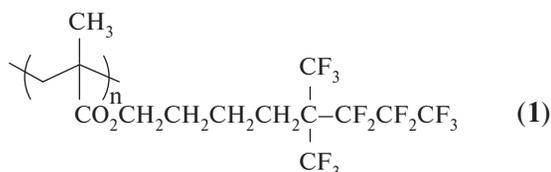
С помощью радикальной полимеризации синтезировали новый фторированный полиметакрилат с перфтор-*трет*-гексильными группами в боковой цепи. Плёнки полимера, наносимые из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода, позволяют получить супергидрофобные покрытия.

Ключевые слова: свободнорадикальная полимеризация, сверхкритический диоксид углерода, супергидрофобные свойства, морфология покрытий.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524854447-450>

При формировании на поверхности покрытия плотной упаковки CF_3 -групп достигаются наименьшие значения поверхностной энергии, составляющие около 6 мН/м [1]. Такие покрытия придают бактерицидные свойства воде, растворам углеводов и другим жидкостям с низким поверхностным натяжением, что позволяет решать проблемы, связанные с адгезией загрязнений на текстильных материалах, медицинских инструментах, корпусах приборов и машин [2–4]. Как правило, для создания таких покрытий используют соединения с линейными перфторалкильными фрагментами [2].

Цель настоящей работы — получение нового метакрилового полимера на основе (перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилата (**1**), содержащего в боковой цепи перфтор-*трет*-гексильную группу, и исследование его гидрофобных свойств.



Поли[(перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилат] (**1**) синтезировали свободнорадикальной полимеризацией мономера в массе в вакуумированных, запаянных стеклянных ампулах в присутствии 0,5 вес.% инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты при 60 °С. Время реакции — 4 ч. Строение полученного полимера подтвердили методами эле-

ментного анализа и ИК-спектроскопии. Молекулярные массы: M_n — 1630 кДа, M_w — 6120 кДа, M_w/M_n — 3,76.

Синтезированный полиметакрилат — прозрачный бесцветный твёрдый полимер — имел следующие термические характеристики: температура стеклования $T_g = 18$ °С, температура начала термического разложения $T_d = 250$ °С. Полимер был растворим в гексафторбензоле, α, α, α -трифтортолуоле и нерастворим в обычных органических растворителях, низших спиртах и воде.

Полученный полимер обладал высокой растворимостью в сверхкритическом диоксиде углерода. Растворение происходило при сравнительно мягких параметрах температуры и давления (рис. 1). Фазовое поведение с нижней критической температурой растворения поли[(перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилата] в CO_2 было типичным для систем полимер/ CO_2 : с ростом температуры росло и давление, при котором происходило расслоение системы. Следует отметить, что величины давления, при которых происходило фазовое расслоение, были несколько выше (на 10–20 бар), чем для метакриловых полимеров с линейной перфторалкильной боковой цепью [5, 6]. Это может быть обусловлено как увеличенной длиной нефторированного углеводородного спейсера, так и разветвлённой структурой перфтор-*трет*-гексильной группы, что, по-видимому, приводит к снижению аффинности звеньев полимера по отношению к CO_2 .

Высокая растворимость в сверхкритическом CO_2 позволяет осуществлять нанесение тонких плёнок полученного полимера из таких растворов на шероховатые подложки. В результате нанесения на ткань на основе смеси волокон полиэстер–хлопок (70/30)

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*E-mail: omel@ineos.ac.ru

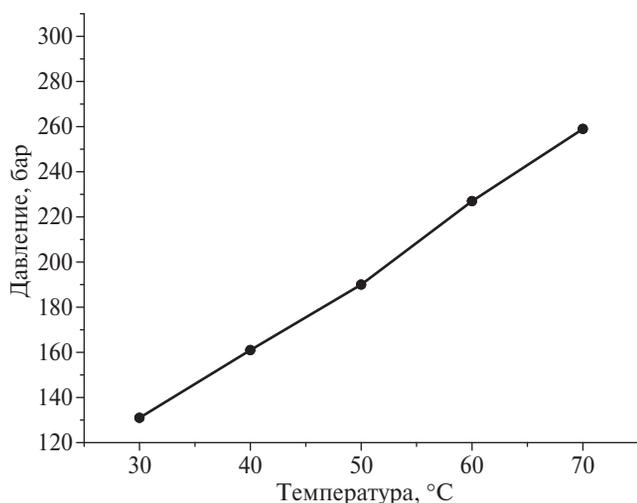


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы поли[(перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилат]/CO₂, полученная при фиксированной доле (0,5 вес.%) полимера в CO₂ путём измерения точек помутнения раствора.

волокна равномерно покрываются полимером благодаря высокой проникающей способности сверхкритического флюида и отсутствию капиллярных эффектов, обусловленных поверхностным натяжением [7]. Оказалось, что морфология таких плёнок является существенно более однородной, чем морфология аналогичным образом получаемых плёнок на основе фторированных метакриловых полимеров с линейными перфторалкильными боковыми фрагментами из работы [6]. Данный факт можно объяснить как более высокой молекулярной массой полимера **1** по сравнению с молекулярной массой полимера [6] (1630 и 40 кДа соответственно), так и увеличенной длиной нефторированного спейсера.

После описанной обработки волокон ткань приобрела ярко выраженные супергидрофобные свойства. Поверхность ткани представляла собой шероховатую структуру с характерным размером шероховатостей порядка диаметра волокон (~10 мкм), между которыми находился воздух (рис. 2). В результате для капель воды, помещённых на такую ткань, реализовалось состояние Касси [8]: капли имели форму, близкую к сферической, при этом линия контакта поверхности ткани с водой была прерывистой, между поверхностью воды и толщей ткани находилась прослойка воздуха. Благодаря реализации этого состояния краевые углы смачивания для сидящих капель воды составили $169 \pm 3^\circ$ (рис. 3).

Таким образом, мы синтезировали новый фторированный полиметакрилат с перфтор-*трет*-гексильными группами в боковых цепях, обладающий высокой растворимостью в сверхкритическом CO₂.

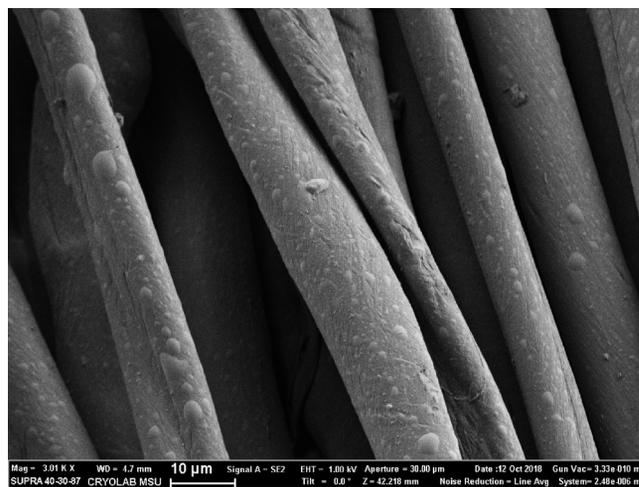


Рис. 2. Микрофотография образца ткани полиэстер—хлопок после осаждения поли[(перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилата] из раствора в сверхкритическом CO₂, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

Тонкие плёнки полимера, наносимые на шероховатые подложки из растворов в CO₂, позволили получить супергидрофобные покрытия. Синтезированный полиметакрилат является перспективной альтернативой акриловым полимерам с линейными перфторалкильными боковыми цепями, широко используемыми в настоящее время для создания гидрофобных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(Перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилат был предоставлен ЗАО НПО “ПиМ-Инвест”, Россия.



Рис. 3. Сидящая капля воды объёмом 10 мкл на поверхности ткани на основе волокон полиэстер—хлопок с нанесённым покрытием поли[(перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилата] из раствора в сверхкритическом CO₂.

Молекулярно-массовые характеристики полимера анализировали методом гель-проникающей хроматографии в α, α, α -трифтортолуоле со скоростью потока 0,3 мл/мин при 25 °С на приборе Agilent 1200 (“Agilent Technology”, США), оборудованном рефрактометрическим детектором и колонкой PLmixC-5 μ (“Polymer Laboratories”, Великобритания). Молекулярные массы рассчитывали по полистирольным стандартам; ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Nicolet Magna-IR750 (“Artisan Technology Group”, США) в таблетках с KBr. Температуру стеклования полимера определяли методом термомеханического анализа на приборе TMA Q400 фирмы “TA Instruments” (США), зонд диаметром 2,54 мм, нагрузка 100 г при скорости нагревания образца 5 град/мин в интервале температур от –50 до 200 °С. Температуру начала разложения или температуру 5%-й потери массы полимера определяли методом динамического термogrавиметрического анализа на дериватографе Q-1500 D (“MOM”, Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин.

Фазовые диаграммы системы полимер/CO₂ регистрировали по описанной ранее методике [6] при постоянной концентрации полимера в ячейке высокого давления со смотровыми стёклами (“Sitec”, Великобритания) путём определения точек помутнения системы при медленном снижении давления.

Осаждение полимерных покрытий на ткань осуществляли, помещая образец ткани на основе волокон полиэстер—хлопок (70 вес.% полиэстер, 30 вес.% хлопок) в автоклав вместе с навеской поли[(перфтор-*трет*-гексил)бутилметакрилата] (2 вес.% от массы ткани). После герметизации автоклава в него закачивали CO₂ до давления 300 атм. Выдерживали 3 ч при температуре 40 °С. Затем производили медленную декомпрессию (со скоростью около 5 бар/мин) при температуре 40 °С.

Морфологию покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 (“Carl Zeiss”, Германия).

Для измерения краевых углов смачивания капли воды объёмом 10 мкл помещали на подложку и фиксировали изображения капель с помощью цифровой камеры. Краевой угол определяли, обрабатывая полученные изображения с помощью программы ImageJ (разработчик Wayne Rasband, National Institute of Health, США) с использованием программного модуля расчёта формы капель на основе приближённого решения уравнения Лапласа (LBADSA) [9].

Благодарности. Авторы благодарят И.В. Благодатских (ИНЭОС РАН) за определение молекулярных масс полученных полимеров.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17–13–01359.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., et al. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 4321–4323.
2. Chu Z., Seeger S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 2784–2798.
3. Quéré D. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.
4. Im M., Im H., Lee J.-H., et al. // *Soft Matter*. 2010. V. 6. P. 1401.
5. Mawson S., Johnston K.P., Combes J.R., DeSimone J.M. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 3182–3191.
6. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., et al. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 30–37.
7. Kolomytkin D.O., Dvoryak S.V., Savilov S.V., Gallyamov M.O. // *Polym. Sci. Ser. A*. 2017. V. 59. P. 42–52.
8. Cassie A.B.D., Baxter S. // *Trans. Faraday Soc.* 1944. V. 40. P. 546.
9. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., et al. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2010. V. 364. P. 72–81.

**SYNTHESIS AND HYDROPHOBIC PROPERTIES
OF POLY[(PERFLUORO-*tert*-HEXYL)BUTYLMETHACRYLATE]**

**O. A. Mel'nik¹, M. S. Kondratenko², A. A. Tyutyunov¹,
S. M. Igumnov¹, Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{1,2}**

¹*Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

Received November 16, 2018

A new fluorinated polymethacrylate with perfluoro-*tert*-hexyl groups in the side chain has been prepared by radical polymerization. Polymer films applied from solutions in supercritical carbon dioxide enables the preparation of superhydrophobic coatings.

Keywords: free-radical polymerization, supercritical carbon dioxide, superhydrophobic properties, coating morphology.