

УДК 678.744.33-13:[544.722.132:536.77]

Ю. Д. Григорьева, инж.; В. В. Климов, канд. хим. наук, доц.;

О. В. Климова, канд. тех. наук, доц.;

Е. В. Брюзгин, д-р хим. наук, проф.;

А. В. Навроцкий, д-р хим. наук, проф.

(ФГБОУ ВО «ВолГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

ИЗУЧЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Водоотталкивающие свойства субстрата определяются химическим составом поверхности и увеличиваются за счет многомодальной шероховатости поверхностного слоя. Однако изменение гидрофобных свойств возможно регулировать варьированием химического состава поверхности. Поэтому важнейшим параметром, определяющим использование полимерных модификаторов для создания водоотталкивающих и самоочищающихся покрытий, служит свободная энергия поверхности (СЭП), обеспечивающая гидрофобные свойства и снижение адгезии загрязнений к поверхности материалов [1].

Целью работы является изучение влияния структуры ряда (фтор)алкилметакрилатов и состава сополимеров при варьировании содержания якорного и функционального сомономера на изменение свободной энергии поверхности. Для придания супергидрофобных свойств поверхности подложки необходимо сочетание мультимодальной шероховатости и непрерывного стабильного слоя гидрофобных агентов, обеспечивающих низкую поверхностную энергию на границе раздела [2]. Уравнение Юнга показывает, что поверхностная энергия подложки вносит наибольший вклад в увеличение гидрофобных свойств при той же топологии поверхности; чем ниже поверхностная энергия подложки, тем больше краевой угол [3]. Известно, что наименьшую поверхностную энергию имеют соединения с алкильными и фторалкильными заместителями. Например, для политетрафторэтилена она составляет примерно 19–21 мН/м, а для перфторалкилакрилатов – примерно 10–12 мН/м. Также существуют полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны, которые характеризуются крайне низкими значениями поверхностной энергии (порядка 10 мН/м) и химической стойкостью к широкому кругу растворителей. Однако данные соединения нецелесообразно использовать на практике из-за дороговизны. Алкилсиланы, фторалкилсиланы и жирные карбоновые кислоты успешно использовались в качестве агентов с низкой поверхностной энергией для создания супергидрофобных поверхностей. В исследованиях использовались мономеры: глицидилметакрилат (ГМА), лаурилметакрилат (ЛМА), стеарилметакрилат (СМА),

2,2,2-трифтор-этилметакрилат (ТЭМА), 1,1,1,3,3,3-гексафторизо-пропилмет-акрилат (ГИМА), 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА). В качестве инициатора использовался азобисизобутиронитрил (ДАК) и растворитель метилэтилкетон (МЭК). Подложка – гладкая поверхность минерального стекла. Синтез статистических сополимеров ГМА и АлМА (ФМА) проводили в МЭК с мольным соотношением мономеров ГМА:АлМА (ФМА) = 1.5:1 (2,2) при 70°C в течение 24 часов, с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (ДАК). Сополимеры ГМА и АлМА (ФМА) высаживали в холодный метанол (гексан), затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Аналогично были синтезированы тройные сополимеры поли-(ГМА-со-СМА-со-ГБМА) с мольным соотношением мономеров ГМА:СМА:ГБМА = 1:1:2. Растворы сополимеров готовили в МЭК согласно методике, описанной ранее [3]. Определение краевого угла смачивания и поверхностной энергии проводили на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC со встроенным программным обеспечением SCA 20 для расчета свободной энергии поверхностей и базой данных о поверхностном натяжении различных жидкостей. Измерения проводили путем нанесения капель деионизированной воды, дийодметана и декана объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли угол смачивания сидячей капли по методу Юнга-Лапласа. Проводили 6–8 измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов. В качестве расчетного метода свободной поверхностной энергии (СЭП) был выбран метод Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кельбла (ОВРК), который является стандартной методикой для гидрофобных материалов, использующей значения краевых углов смачивания минимум двух жидкостей. Метод ОВРК является универсальным для полимерных покрытий и позволяет рассчитывать вклады дисперсионной и полярной составляющей. Расчет проводили с помощью программного обеспечения DataPhysics SCA 20 [5].

В работе углы смачивания поверхности, модифицированной сополимерами, определяли тремя жидкостями с различными значениями дисперсионной и полярной составляющей поверхностного натяжения. В качестве полярной жидкости использовали деионизированную воду, а в качестве дисперсионных жидкостей – дийодметан и декан. Поверхность исходного минерального стекла является гидрофильной и характеризуется высокой СЭП. Прививка сополимеров на основе ГМА и АлМА позволяет снизить свободную энергию поверхности более чем в 1,5–2 раза в сравнении с покрытием на основе гомополимера поли-ГМА, наряду с ростом контактных углов для всех тестовых жидкостей. Увеличение содержания функционального сомономера АлМА

до 60–70% приближает полное значение СЭП сополимеров к значениям для гомополимеров АлМА, например, разница для сополимера поли-(СМА-со-ГМА) и гомополимера поли-(СМА) составляет всего 3 мН/м. Максимальный угол смачивания водой наблюдается на гладкой поверхности, модифицированной гомополимером поли-СМА и составляет 107°. При одинаковых соотношениях сомономеров важный вклад в снижение поверхностной энергии вносит увеличение длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов, разница в СЭП для близких составов сополимеров составляет порядка 10 мН/м [6].

Прививка сополимеров на основе ГМА и ФМА позволяет снизить СЭП по сравнению с сополимерами ГМА и АлМА в 1,5 раза. Так, для поли-(СМА-со-ГМА) значение СЭП равно 19,67 мН/м, а для поли-(ГМА-со-ГБМА) – 13,76 мН/м [5]. Выявлено, что при мольном содержании в тройном сополимере 50% моль ГБМА краевой угол смачивания составляет 108°, а значение свободной поверхностной энергии – 13,75 мН/м. Таким образом, покрытия на основе сополимеров ФМА/АлМА и ГМА на гладком субстрате обеспечивают низкую СЭП в интервале от 40,24 до 13,7 мН/м, что сравнимо со значениями СЭП для полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов и перфторированных кислот.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ
в рамках проекта № 23-73-00094.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Erbil H. Y. Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36. – P. 2493–2509.
2. Drelich J. W. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements // *Advances in colloid and interface science*. – 2019. – Vol. 267. – P. 1–14.
3. Aluminum Surface Modification with Fluoroalkyl Methacrylate-Based Copolymers to Attain Superhydrophobic Properties / E. V. Bryuzgin [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 419. – P. 454–459.
4. Kota A., Kwon, G., Tuteja A. The design and applications of superomniphobic surfaces // *NPG Asia Mater.* – 2014. – P. 109.
5. Effect of the Composition of Copolymers Based on Glycidyl Methacrylate and Fluoroalkyl Methacrylates on the Free Energy and Lyophilic Properties of the Modified Surface / V. V. Klimov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 10. – Article 1960.
6. Influence of Composition of Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on the Free Energy and Lyophilic Properties of the Coatings / Yu. D. Grigorieva [et al.] // *Polymer Science, Series B*. – 2024. – Vol. 66, № 2. – P. 245–256.