

ДЕГИДРОФОБИЗАЦИЯ МЕЛАМИНОВЫХ ГУБОК, ОБРАБОТАННЫХ ТЕЛОМЕРАМИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

**Ю.М. Шульга^{1,2}, Е.Н. Кабачков^{1,3}, В.И. Корепанов⁴,
Г.А. Кичигина¹, П.П. Куш¹, Д.П. Кириухин¹**

¹ *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка,
Московская область, Россия*

² *Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект 4, Россия*

³ *Научный центр в Черноголовке РАН, 142432, Черноголовка,
Московская область, Россия*

⁴ *Институт технологий микроэлектроники и особо чистых
материалов РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипяна 6,
Московская обл., Россия*

E-mail: yshulga@gmail.com

Область применения меламинах губок можно существенно расширить путем их модификации. В частности, из литературы известно, что для использования губки в качестве абсорбента для удаления масел и органических растворителей из воды необходимо их гидрофобизировать. Чаще всего для гидрофобизации губок используется их обработка различными силанами или силоксанами. Однако, мы не обнаружили ни одной публикации, где бы для гидрофобизации меламинах губок использовали теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ).

Теломеры ТФЭ – это низкомолекулярные фторсодержащие полимеры тетрафторэтилена с различными концевыми функциональными звеньями и разной длиной ТФЭ-ого блока. Подробное описание основных свойств теломеров ТФЭ, а также описание механизма и кинетики процесса их получения, можно найти в ряде публикаций [1-3]. Использование растворов теломеров ТФЭ позволяет преодолеть трудности создания композитов и защитных покрытий на основе промышленного ПТФЭ, связанные с его нерастворимостью и невозможностью применением жидкофазных технологий.

В настоящей работе представлены коротко описание способа получения теломеров ТФЭ и методики их нанесения на меломиновою губку (МГ), описание гидрофобных свойств модифицированной МГ, а также, что нам представляется особо интересным, описания метода дегидрофобизации МГ, обработанной теломером. Для аттестации изучаемых образцов использовали такие методы как гравиметрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая и сканирующая электронная микроскопия.

Меламинавая губка была произведена на предприятии ООО «Белспонж» (Кобрин, Беларусь) из меламина производства BASF (Германия). Удельный вес губки составлял $10,8 \text{ мг/см}^3$. Модификация губки проводилась без каких-либо предварительных обработок.

Для приготовления растворов теломеров тетрафторэтилена использовали газообразный тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), ацетон, трифтортрихлорэтан ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, фреон 113) + аммиак (NH_3). Газообразный ТФЭ, аммиак и все химические вещества использовались без дополнительной очистки. Радиационно-индуцированную полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу объемом 100 мл загружали определенное количество растворителя, удаляли растворенный воздух, необходимое количество тетрафторэтилена конденсировали в ампуле при 77 К и ампулу герметично закрывали. В опытах с добавками аммиака аммиак и ТФЭ замораживали в ампуле. Систему перемешивали при комнатной температуре и облучали γ -лучами ^{60}Co на установке «Гамматок-100» мощностью дозы 3,2 Гр/с. Концентрация тетрафторэтилена в ацетоне составляла $\sim 1,0$ моль/л, во фреоне 113 $\sim 0,5 \pm 0,01$ моль/л, концентрация аммиака $\sim 0,11$ моль/л. Концентрацию теломера в полученных растворах определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси.

Нанесение теломерных растворов на МГ осуществлялось методом пропитки. Обработка образцов включала следующие операции: погружение МГ в раствор теломера (30-40 сек), отжим для удаления избытка раствора, сушку при 40 °С (40 мин) и нагревание при 150 °С (20 мин). Пропитка образцов проводилась неоднократно. После каждой пропитки и нагрева определялся коэффициент усиления образца. Количество теломера, нанесенных на образец, контролировали гравиметрически.

В результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена в ацетоне и в смеси $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{NH}_3$ образуются теломеры с общей формулой $\text{R}_1-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-\text{R}_2$. Концевые функциональные группы R_1 и R_2 , состоят из фрагментов молекул ацетона (H , CH_3 , CH_2COCH_3) в случае теломера 1 (Т1), или фреона и аммиака ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, Cl , H , NH_2) – в случае теломера 2 (Т2).

Наиболее интенсивные полосы поглощения (ПП) в ИК спектре теломера Т2, как и в ИК спектре ПТФЭ, обусловлены валентными колебаниями связей С-Ф (Рис.1). В ИК спектре РТФЭ эти ПП расположены при 1150.5 и 1205.0 см^{-1} , тогда как в ИК спектре теломера Т2 – при 1151.2 и 1206.6 см^{-1} . Видно также, что эти ПП в случае теломера шире таковых в случае ПТФЭ (Рис.1, вставка). Кроме того, в спектре теломера присутствует ряд ПП (1056 , 1408 , 1447 , 1643 , 1701 , 1789 и 2361 см^{-1}). В широкую, плохо структурированную ПП в диапазоне от 2800 до 3650 см^{-1} могут давать вклады валентные колебания связей С-Н, О-Н и N-Н. Если область валентных колебаний связей О-Н ограничить, как обычно, диапазоном $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, то, следовательно, присутствие связей С-Н и N-Н в образце Т2 становится очевидным. Отметим здесь, что в спектре теломера отсутствуют пики в диапазоне $1880\text{--}1890\text{ см}^{-1}$, которые наблюдаются при УФ деструкции ПТФЭ и которые обусловлены колебаниями групп $-\text{C}(\text{F})=\text{O}$. ИК спектры теломера Т1 были подробно описаны ранее [4, 5].

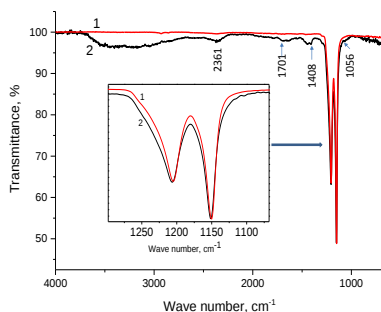


Рис. 1. ИК спектры ПТФЭ (кривая 1) и теломера Т2 (кривая 2). На вставке растянутая по оси волновых чисел область от 1150 до 1300 см^{-1} .

О составе и длине цепи теломеров Т2 можно судить по результатам элементного анализа на содержание хлора и азота. Длина

цепи зависит от концентрации аммиака в составе растворителя. При концентрации аммиака 0.11 ± 0.01 моль/л средняя длина цепи составляет ~ 45 -50 звеньев ТФЭ. Длина цепи теломеров Т1 ~ 15 -20 звеньев. Косвенно о длине цепи можно судить и по результатам термогравиметрического анализа. Так потеря массы образца с аминогруппами начинается при $\sim 220^{\circ}\text{C}$, а при 350°C составляет $\sim 4\%$. В теломере ТФЭ в ацетоне, где длина цепи существенно ниже, незначительная потеря массы наблюдается уже при 150°C . Потери массы при 150 и 350°C составляют 4 и 22%, соответственно. Эти результаты необходимо учитывать при нанесении покрытий из теломеров и прогреве образцов, а также при дальнейшем использовании гидрофобизированного материала. Необходимо принимать во внимание температурный режим, при котором будут использоваться модифицированные материалы, чтобы получить гидрофобное покрытие из теломеров с соответствующей термостабильностью. Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Для пропитки были использованы растворы с концентрацией 2.9 -3.0 масс. %.

Простейшим способом определения гидрофобности является измерение времени впитывания капли воды, нанесенной на поверхность образца. Меламиновая губка – абсолютно гидрофильный материал. Капля воды, нанесенная на исходный образец впитывается мгновенно. Все образцы, обработанные растворами теломеров, гидрофобны. Время впитывания капли для всех образцов, обработанных Т1 и Т2, превышает 90 мин. Дальнейшие наблюдения не имеют смысла, поскольку происходит испарение капли воды. Модифицированный образец обладают длительной плавучестью в воде, в то время как исходный образец тонет в воде за несколько секунд. Наблюдения проводились в течение нескольких суток. В докладе будут представлены наиболее интересные результаты наших исследований.

Для губок, обработанных теломерами, были измерены краевые углы смачивания с использованием дистиллированной воды. Значения углов оказались равными в пределах 135-140 градусов вне зависимости от концентрации теломера.

Анализируя содержания элементов на поверхности образцов, полученные методом РФЭС, нам прежде всего хотелось бы обратить внимание на то, что в образце губки с теломером Т2 содержание азота выше, чем в исходной губке и в губке с теломером Т1. Это означает,

что в теломере Т2 действительно присутствует большое число азотсодержащих концевых групп. В этом теломере также в незначительном количестве присутствует хлор. Обработка теломером приводит к снижению таких элементов как кислород, сера и натрий. Поскольку снижение содержания этих элементов нельзя описать простым разбавлением (особенно в случае образца с теломером Т2), то можно думать, что либо теломер осаждается на частицах Na_2SO_4 , либо частицы Na_2SO_4 смываются при нанесении теломера. Напомним, что после пропитки теломером губки частично отжимали для удаления растворителя.

Отметим здесь, что при разрезе сухих губок, декорированных теломером, из нее высыпался порошок белого цвета, который был идентифицирован как порошок сухого теломера. Механическое удаление плохо скрепленных частиц с каркасом губки сухого теломера путем одноосного сжатия композита заметно уменьшает вес образцов с Т1 и Т2 (вплоть до 20 %). Контактный угол смачивания водой при этом практически не меняется.

Нами были предприняты попытки удалить незакрепленные частицы теломера из декорированных губок Т1 путем их вымачивания в ацетоне. Образец губки, модифицированный по стандартной методике теломером Т1, вымачивали в течении 10 дней в избытке ацетона, периодически (раз в день) отжимая губку и меняя ацетон. В результате такого испытания содержание теломера в губке уменьшилось более чем в 14 раз. Тем не менее, губка осталась гидрофобной с контактным углом смачивания 137.9 градусов.

Естественным образом возник вопрос – существует ли метод дегидрофобизации декорированной теломером губки, если нет возможности полностью удалить теломер? Нами были проведены различные опыты и было установлено, что губка снова становится гидрофильной после обработки катионными поверхностно-активными веществами (например, хлоридом диметилдиоктадециламмония). Подробно изучение свойств дегидрофобизированных губок будут описаны позднее. Скажем здесь только, что дегидрофобизированная губка также, как и исходная, тонет в воде.

Таким образом, теломеры, полученные в результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена были использованы для гидрофобизации меламиновой губки. Процесс гидрофобизации заключался в следующих операциях: погружение МГ в раствор теломера, отжим для удаления избытка раствора, сушка при 40 °С и

прогрев при 150⁰С. В результате получены губки, для которых контактный угол смачивания находился в пределах от 135 до 140 градусов. Состав и строение гидрофобизированных МГ были изучены методами взвешивания, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что только часть теломеров прочно связана с каркасом МГ. Механическое и жидкофазное удаление теломеров, которые не связаны с каркасом, не приводят к дегидрофобизации декорированных МГ. Дегидрофобизации таких МГ может быть достигнута путем их обработки некоторыми ПАВ.

Литература:

1. **Bolshakov, A.I. «Radiation-initiated telomerization of tetrafluoroethylene in acetone at a constant monomer concentration»** / A. I. Bolshakov, G. A. Kichigina, A. M. Kolesnikova, D. P. Kiryukhin // Russ. J. Appl. Chem.- 2011.- V.84.-P. 691-695.
2. **Kim, I.P. «Application of infrared spectroscopy to investigation of the structure of tetrafluoroethylene telomers in acetone and their intermolecular interaction»** / I.P. Kim, Y.M. Shulga, A.F. Shestakov // High Energy Chem. -2011.- V.45.- P. 43-47.
3. **Kushch, P.P. «Radiation synthesis of tetrafluoroethylene telomers with functional hydroxyl and amino end groups in Freon 113»** / P.P. Kushch, G.A. Kichigina, D.P. Kiryukhin, D.Y. Barinov // High Energy Chem. -2018.- V. 52.-P. 52-57.
4. **Bouznik, V.M. «Structure of fluoropolymer products prepared from solutions of tetrafluoroethylene telomers»** / V.M. Bouznik, L.N. Ignatieva, T.A. Kaidalova, V.G. Kuryavyi, N.N. Savchenko, A.B. Slobodyuk, I.P. Kim, D.P. Kiryukhin // Polymer Science, ser. A.- 2008.- V.50.- No.9.- P.965-970.
5. **Kiryuhin, D.P. «Radiation-chemical synthesis of tetrafluoroethylene telomers and their use for preparation of thin protective fluoropolymer coatings»** / D.P. Kiryuhin, I.P. Kim, V.M. Buznik, L.N. Ignateva, V.G. Kuryavyi, S.G. Sakharov // Russian J. General Chemistry. -2009.- V.79.- No3.- P.589-595.