

СВЕРХГИДРОФОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Обсуждаются принципиальные возможности и конкретные технологические приемы создания сверхгидрофобных изделий и покрытий на основе фторполимеров. Анализируются перспективы использования фторполимерных сверхгидрофобных материалов в различных областях, включая авиационную технику.

Ключевые слова: фторполимерные материалы, политетрафторэтилен, методы нанесения покрытий, сверхкритический диоксид углерода, сверхгидрофобность.

SUPERHYDROPHOBIC MATERIALS BASED ON FLUOROPLASTICS

The principal potentialities and definite technological methods, being used for producing the superhydrophobic products and coatings based on fluoroplastics are discussed in the present paper. The application perspectives of fluoroplastics superhydrophobic materials are analyzed in the various fields of industry, including the aeronautical engineering.

Keywords: fluoroplastics materials, polytetrafluoroethylene, coating production methods, supercritical carbon dioxide, superhydrophobics.

¹ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН».

[Institute of metallurgy and material science of the Russian Academy of Sciences] E-mail: bouzник@imet.ac.ru

Одно из перспективных направлений современного материаловедения – сверхгидрофобные (супергидрофобные) материалы [1], которые могут обеспечить создание изделий, практически не взаимодействующих с водой, способных к самоочищению поверхности. Материал относится к сверхгидрофобным (СГФ), если краевой угол смачивания капли воды >150 град и мал гистерезис угла смачивания (<3 град), соответственно невелик угол наклона плоскости, необходимый для скатывания капли. В реальных условиях любая поверхность имеет шероховатость, что сказывается на ее смачивании жидкостью. Выделяют два режима смачивания: гомогенное, которое реализуется при полном заполнении жидкостью впадин поверхности; гетерогенное – в этом случае во впадинах присутствует воздух. Сверхгидрофобное состояние достигается при гетерогенном смачивании.

В настоящее время понятны основные физико-химические факторы, формирующие СГФ-состояние, и возможность практической реализации явления определяется наличием материалов, обладающих требуемыми свойствами, а также разработкой технологических приемов получения из них поверхностей. К потенциально перспективным веществам относятся фторполимеры. Уникальные свойства этих материалов обеспечили их применение в авиационной и космической технике в качестве: антифрикционных и уплотнительных изделий, конструкционных материалов, рукавов для гидравлических и топливных систем самолетов, электроизоляционных материалов, покрытий (включая порошковые) изделий, резинотехнических изделий на основе фторсодержащих эластомеров [2].

Перспективность применения фторполимеров в СГФ-состоянии связана с тем, что краевой угол смачивания капли жидкости на плоской твердой поверхности определяется поверхностными энергиями границ раздела «твердое тело–жидкость–пар». Наибольшие значения угла характерны для веществ с малой поверхностной энергией. В полиэтилене $[\text{CH}_2\text{CH}_2]_n$ она составляет 31 мН/м, в поливинилфториде $[\text{CFHCH}_2]_n$ – 28

мН/м, а при переходе к политетрафторэтилену $[\text{CF}_2\text{CF}_2]_n$ становится равной 18 мН/м, что соответствует краевому углу смачивания 110 град [1, 3]. Причина наблюдаемой тенденции лежит в особенностях химической связи пары С–F, которая очень прочная (110 ккал/моль – в политетрафторэтилене [3]) и имеет сильную локализацию электронной плотности между атомами. Вследствие этого фторуглеродная макромолекула полимера не может образовывать внешние ковалентные связи, а ее межмолекулярные поляризационные связи слабы. Дополнительно уменьшить поверхностную энергию можно, переходя от CF_2 -групп к CF_3 -группам, что реализуется во фторпарафинах, в макромолекулах которых велика доля концевых CF_3 -групп. Из известных химических соединений минимальным значением поверхностной энергии обладает фторпарафин перфторэйкозан ($6,7 \text{ мДж/м}^2$), которому соответствует краевой угол смачивания, равный 122 град [1].

Химическим способом, меняя поверхностную энергию материалов, нельзя добиться СГФ-эффекта, его можно достичь, придав гидрофобной поверхности соответствующую шероховатость. Нужную геометрию поверхности можно заимствовать у природы, в которой явление сверхгидрофобности проявляется в ряде естественных объектов. Поверхность листа лотоса, на которой проявляется эффект сверхгидрофобности, образована из биопарафинов и имеет характерную бимодальную шероховатость – микронные и наноразмерные выпуклости. В искусственных СГФ-поверхностях удается создать требуемую шероховатость, но зачастую из материалов со слабыми гидрофобными свойствами. В этом случае приходится наносить тонкие гидрофобные покрытия, которые не должны нарушать рельеф поверхности, а потому должны быть очень тонкими, желательно наноразмерной толщины.

Шероховатость поверхности, обеспечивающая гетерогенное смачивание, может реализовываться и при других типах неровностей. В природе такой вариант встречается у цветка непентуса кувшинчатого (*Nepenthes*), поверхность которого состоит из гидрофобного пористого материала. Искусственные СГФ-материалы, организованные по принципу «цветка непентуса», можно получать, создавая на поверхности углубления и отверстия, или конструируя пористые материалы из волокон. Последние именуется SLIPS-материалами (*Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces* – пористые поверхности скользкие для жидкости) [4]. Авторы работы [4] утверждают, что материалы обладают сверхгидрофобными свойствами не только относительно воды, но и масел. Технология получения SLIPS-покрытий состоит в нанесении на подложку полимерных волокон, которые образуют слой требуемой пористости, затем его пропитывают жидкостью, обеспечивающей гидрофобность волокон.

Можно предложить ряд подходов применения фторполимеров для получения СГФ-поверхностей. Первый состоит в получении изделий из фторполимеров с геометрией поверхности, обеспечивающей сверхгидрофобность. Второй предполагает использование фторполимеров для нанесения тонких гидрофобных покрытий на шероховатые поверхности веществ с низкой гидрофобностью. Третий способ состоит в химическом преобразовании поверхности изделий из углеводородных полимеров прямым фторированием.

Первый подход включает три технологических способа: темплатное получение нанорельефной поверхности фторопластовых пленок; создание изделий из фторопластовых микроволокон, полученных лазерной абляцией блочного политетрафторэтилена (ПТФЭ); создание пористых поверхностей из фторопластовых волокон, полученных электроформованием.

Суть *темплатного способа* состоит в использовании в качестве матрицы алюминиевых пластин, отперфорированных электрохимическим способом. В результате обработки в пластине появляются сквозные отверстия диаметром 200–300 нм. Если на пластину насыпать порошок ПТФЭ и провести соответствующую термическую обработку, то можно получить фторполимерную пленку с рифленой поверхностью (рис. 1).

На ней имеются бугорки высотой в несколько десятков нанометров и диаметром <100 нм, их расположение соответствует топологии отверстий в алюминиевой пластине. Неровности улучшают гидрофобные показатели поверхности фторопласта и обеспечивают возможность реализации СГФ-состояния по принципу «листка лотоса».

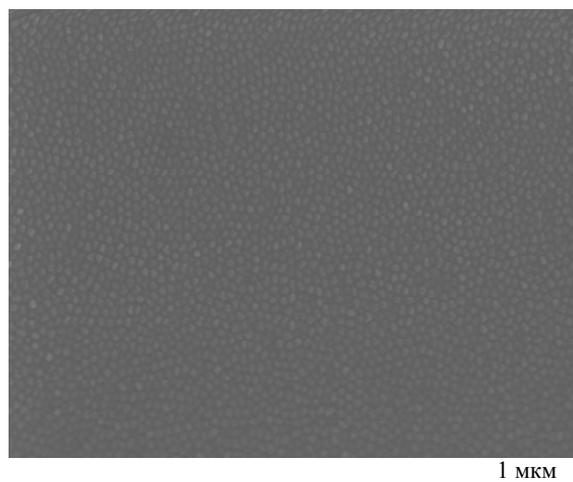


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности политетрафторэтиленовой пленки, полученной темплатным способом

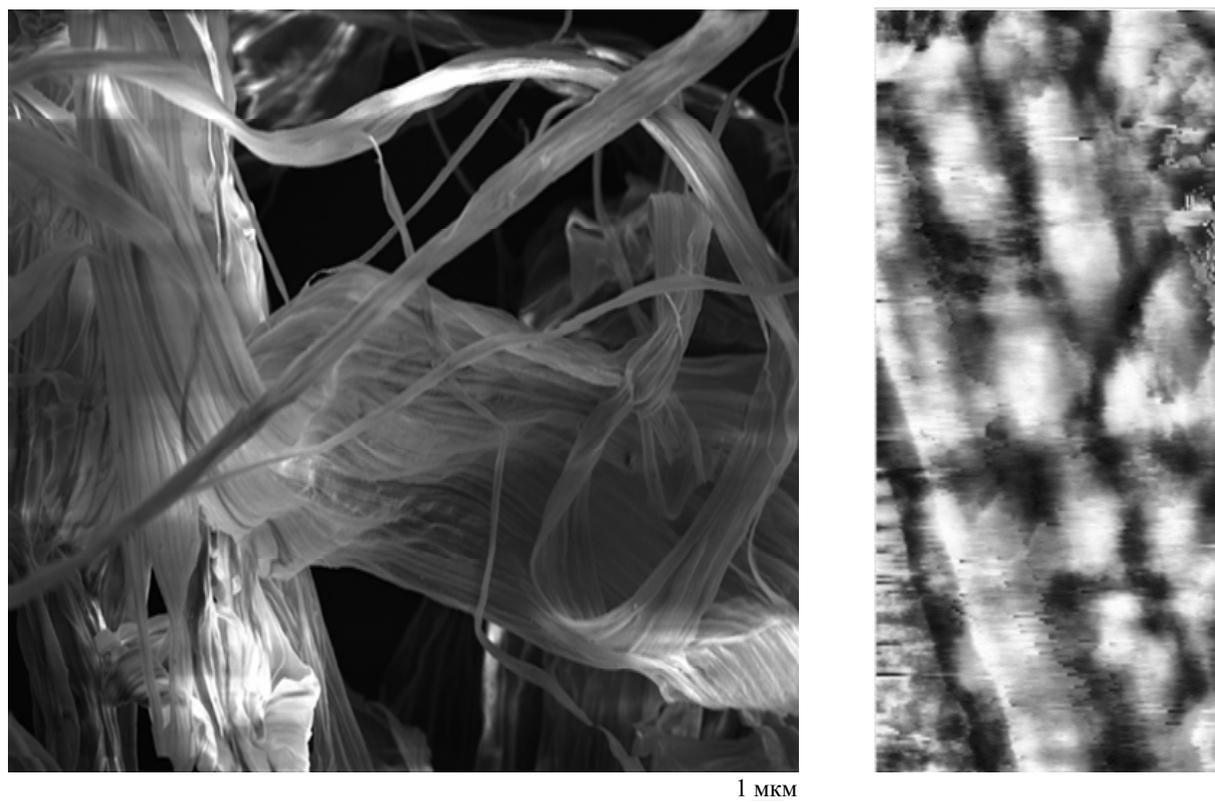


Рис. 2. Микрофотографии волокон, полученных лазерной абляцией блочного политетрафторэтилена

Второй способ связан с получением фторполимерных волокон *лазерной обработкой* блочного ПТФЭ. Используется непрерывный CO₂-лазер с длиной волны 10,6 мкм, частотой 943 см⁻¹ и мощностью 35 Вт [5]. В зоне действия лазера, которая имеет размер ~10 мм, происходит локальное плавление полимера. При определенном режиме обработки из пузырьков полимерного расплава выбрасываются нити диаметром 10–15 мкм и длиной 0,2–2 мм. На изображении, полученном с помощью электронной микроскопии при сильном увеличении, видно (рис. 2), что нити состоят из сплавленных фибрилл толщиной порядка сотни нанометров. Данный способ не характерен для других полимеров, его проявление в ПТФЭ связано с рядом свойств фторполимера: малой теплопроводностью, высокой вязкостью расплава, малой поверхностной энергией. Варьируя технологический режим, удается получить продукты в виде ваты и войлока. Гидрофобность волокнистых материалов выше (краевой угол смачивания для ваты сильно зависит от пористости и колеблется в диапазоне 121–151 град, у войлока этот угол равен 148 град), чем у блочного образца из ПТФЭ (краевой угол смачивания составляет 110 град).

Третий способ связан с получением фторполимерных нитей *методом электроформования* полимерных растворов [6]. Поскольку фторполимеры плохо растворимы, то способ применим к небольшому ряду фторопластов (Ф-42, Ф-32, Ф-26). Метод осуществляется следующим образом: раствор полимера под действием электрического поля выбрасывается из фильеры с большой скоростью (до сотен метров в секунду и более), в процессе полета растворитель испаряется, образуется полимерное волокно. Можно получать нити различной толщины, гладкие, с наростами, возможно получение систем с нитями разной толщины (рис. 3) [6]. Из волокон получают нетканые пористые материалы, смачиваемость которых будет определяться типом фторопласта и шероховатостью поверхности.

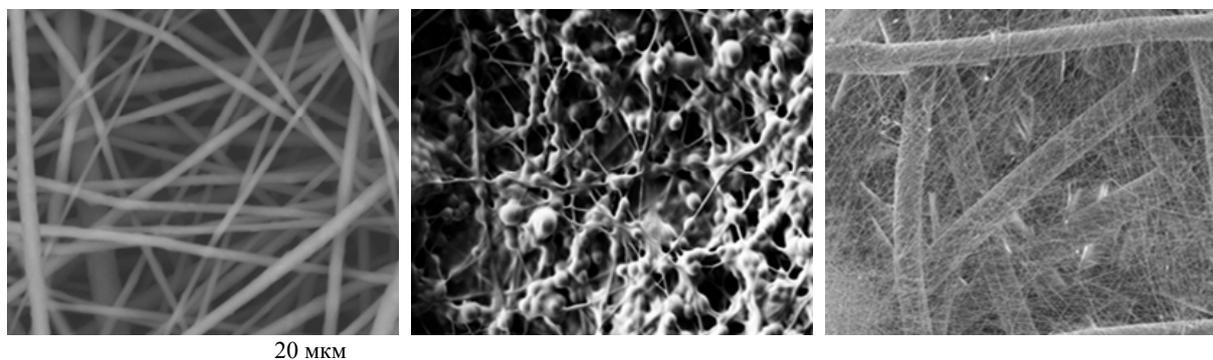


Рис. 3. Образцы волокнистых материалов, полученные методом электроформования

Второе направление применения фторполимеров для получения СГФ-поверхностей, состоящее в нанесении фторполимерных покрытий, также включает в себя несколько способов. Авторами [7] предложена технология нанесения покрытий, основанная на растворимости фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO₂), которая реализуется для фторполимеров и фторпарафинов с малой молекулярной массой. Растворение происходит при довольно простых термодинамических условиях: температура 65°C, давление 70–75 МПа. Особенности сверхкритического состояния растворителя позволяют получить сплошные поверхности, не воспроизводимые при использовании обычных жидких растворителей. Толщина фторполимерных покрытий <10 нм, что сохраняет рельеф поверхности и обеспечивает повышение гидрофобности. Сказанное хорошо демонстрируется на примере пористого полиэтилена, краевой угол смачивания которого составляет 88 град, нанесение слоя полипропирила, обеспечивающего шероховатость, доводит значение этого угла до 119 град. После об-

работки материала низкомолекулярной фракцией ультрадисперсного порошка ПТФЭ марки «Форум» методом СК-СО₂ удается получить значения краевого угла смачивания 147 град. При фторполимерной обработке поверхности графита, полученного плазмохимическим способом, значение угла достигает величины 158 град [7]. Технология апробирована на различных материалах (бумага, слюда, углеродная ткань), и во всех случаях обработка приводит к значениям краевого угла смачивания выше или близкого к 150 град. Дополнительным достоинством метода является возможность покрытия внутренних поверхностей пористых материалов. Так, необработанная керамическая губка из оксида алюминия при помещении в воду стремительно наполняется водой из-за капиллярных эффектов, и образец мгновенно тонет. Образец губки, обработанный фторполимером, не смачивается, вода внутрь не проникает, и он находится на плаву в течение длительного времени – несколько месяцев. Факты проникновения и непроникновения воды внутрь этих губок фиксируются методом ¹H ЯМР-томографии.

Одна из технологических сложностей нанесения тонких фторполимерных покрытий связана с нерастворимостью ПТФЭ в большинстве известных растворителей. Для устранения этой проблемы разработан метод получения теломерных растворов тетрафторэтилена (ТФЭ) в органических растворителях [8]. Технология получения растворов следующая: смесь растворителя (телогена) и газообразного мономера ТФЭ подвергается радиационной обработке γ -квантами, и в результате радиационно-химических процессов образуются олигомеры (теломеры) с формулой $R_1(CF_2)_nR_2$, где R_1 и R_2 – радикалы молекул телогена, а $n < 10$. Вариацией технологического режима и типа телогена удается регулировать концентрацию теломеров в растворе, их длину и получать продукты в виде жидких растворов и гелей. Если теломерный раствор поместить на открытой поверхности, то по мере испарения растворителя появляются твердые фторполимерные островные образования. Последующей термической обработкой удается получить сплошное покрытие, которое обладает свойствами, обеспечивающими увеличение гидрофобности (рис. 4). Толщина покрытия, полученного при однократной обработке, достигает 1–5 мкм, но ее можно увеличить повторной обработкой. Краевой угол смачивания полиэфирной ткани, обработанной теломерными растворами тетрафторэтилена, в зависимости от режима обработки варьируется в диапазоне 128–139 град. Достоинством метода является простота применения, поскольку можно использовать традиционные приемы: окунание, нанесение кистью и пульверизатором. Покрытия могут наноситься на сыпучие материалы различного химического состава.

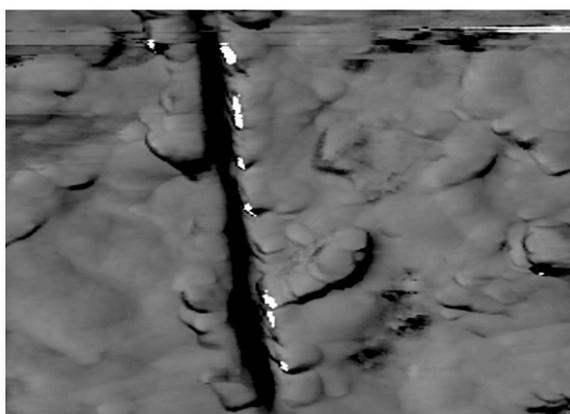


Рис. 4. Микрофотография фторполимерного покрытия, полученного с применением метода теломерных растворов (борозда в центре снимка сделана кантилевером (микромеханическим зондом) атомного силового микроскопа)

Недостаток обоих рассмотренных способов гидрофобизации поверхностей состоит в слабой адгезии фторполимерного покрытия, поскольку нет химического взаимодействия инертного фторполимера с атомами вещества поверхности. Слабая физическая связь со временем может нарушаться, что приводит к деградации (старению) покрытия.

Принципиально иной способ регулирования смачиваемости полимерных поверхностей – **прямое фторирование** углеводородных полимеров. Как отмечалось выше, замещение водорода на фтор меняет поверхностную энергию полимера, что сказывается на смачиваемости. Для фторирования используется как газообразный фтор в смеси с буферными газами, так и другие реагенты (XeF_2 , TbF_4 , CoF_3 и др.) [9]. Давлением, составом газовой среды, продолжительностью экспозиции можно регулировать процесс замещения. При обработке углеводородного полимера происходит химическое превращение поверхности, в результате чего нет адгезионного слоя фторполимера, следовательно исключается его старение и отслоение. Удаётся фторировать многие углеводородные полимеры (полиэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полистирол, полиметилметакрилат, полиимид, полипропилен и др.), при этом для каждого из них характерны свои особенности технологии и строения фторированного слоя [9]. Толщина профторированного слоя может регулироваться технологическими условиями и варьируется от 10 нм до 10 мкм. Как показали исследования, смачивание поверхности полимера существенно зависит от степени фторирования, при этом наблюдается сложная зависимость краевого угла смачивания от степени замещения водорода на фтор.

Исходя из сказанного можно констатировать возможность и перспективность применения фторполимеров в качестве СГФ-материалов, что определяется удобными функциональными показателями по гидрофобности. С другой стороны, разработаны способы получения шероховатых поверхностей из фторполимеров и методы их нанесения на изделия. В мире и в России развито фторполимерное производство, имеется широкий набор продуктов как по химическому составу, так и по морфологии. На основе фторполимеров удаётся получить поверхности с краевым углом смачивания, характерным для СГФ-состояния. В то же время имеются технические проблемы закрепления фторполимерных покрытий на изделиях и необходимо их технологическое решение. Исследования фторопластов для получения СГФ-покрытий находятся на начальной стадии, и логично ожидать, что круг материалов и технологических приемов будет расширен. Важные критерии применимости материалов и технологий – экономические показатели. Фторполимеры дороги в сравнении с углеводородными полимерами, однако и другие материалы, используемые для гидрофобизации, недешевы. Пока, из-за высокой стоимости, применение СГФ-покрытий реально в специальных случаях, когда экономика не является определяющей. Для массового применения СГФ-материалов требуется удешевление гидрофобных продуктов и разработка экономичных промышленных технологий нанесения покрытий на изделия.

В каких отраслях могут найти применение СГФ-материалы и покрытия? Прежде всего, в легкой промышленности – для придания тканям и изделиям улучшенных потребительских свойств, связанных с гидрофобностью и олиофобностью. Перспективно их применение в машиностроении и, в первую очередь, в судостроении, где особо важна защита от воздействия влажной среды и покрытия с хорошим гидродинамическим сопротивлением. Поскольку СГФ-материалы могут быть устойчивыми к биологическому разрушению, то они имеют потенциальную перспективу в строительстве в качестве защитных покрытий от биоразрушения. Перспективным представляется применение СГФ-материалов в трубопроводах для транспортировки жидкостей (воды, нефтепродуктов), поскольку они могут существенно повысить эксплуатационный ресурс систем. Возможно их применение в энергетике для покрытий изоляторов линий электро-

передач [1]. Очевидна перспектива применения обсуждаемых материалов в инвентаре для водных и зимних видов спорта.

Возможно широкое применение СГФ-материалов в авиации в качестве покрытий для полимерных композитов, защищающих конструкции от вредного воздействия влаги. Не исключается применение таких материалов для наружных покрытий самолетов, поскольку они противодействуют обледенению. Материалы могут быть полезными для морской авиации, где необходимы влагостойкие конструкции и покрытия с малым гидродинамическим сопротивлением. Использование СГФ-материалов для внутреннего интерьера пассажирских самолетов может обеспечить улучшение эксплуатационных свойств по антиадгезионным и противопожарным показателям. Материалы могут быть полезными для создания и обработки вкладышей, прокладок и других изделий, используемых в гидравлических и топливных системах, с целью придания гидро- и олиофобных свойств. Из фторполимерных волокон могут быть изготовлены фильтры для воздушных и топливных сред, имеющие высокие эксплуатационные характеристики в агрессивных и высокотемпературных условиях.

В целом очевидно, что, если само явление сверхгидрофобности можно считать достаточно изученным, то материаловедческий аспект создания СГФ-изделий находится на начальной стадии, и пока возможность воплощения знаний в реальные продукты ограничена. Для снятия ограничения необходимы системные исследования фторполимеров как перспективных СГФ-материалов.

Автор благодарит члена-корреспондента РАН Л.Б. Бойнович за полезные обсуждения по теме статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применения //Успехи химии. 2008. Т. 77. №7. С. 619–638.
2. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. Опыт применения авиационных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.
3. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. М.: Химия. 1978. 230 с.
4. Grinthal A., Kang S.H., Epstein A.K., Aizenberg M., Khan M., Aizenberg J. //Nano Today. 2011. №7. P. 35–52.
5. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстопятов Е.М., Красовский А.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 97–105.
6. Козлов В.А., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Исследование процесса электроформования смесей фторполимеров и свойств получаемых материалов //Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №1. С. 22–25.
7. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 56–65.
8. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 66–71.
9. Харитонов А.П., Логинов Б.А. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 106–111.

REFERENS LIST

1. Bojnovich L.B., Emel'janenko A.M. Hidrofobnye materialy i pokrytija: principy sozdanija, svojstva i primenenija [Hydrophobic materials and coverings: principles of creation, property and application] //Uspehi himii. 2008. T. 77. №7. S. 619–638.

2. Bejder Je.Ja., Donskoj A.A., Zhelezina G.F., Kondrashov Je.K., Sytyj Ju.V., Surnin E.G. Opyt primeneniya aviacionnyh materialov v aviacionnoj tehnikе [Experience of application of aviation materials in the aircraft equipment] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T. LII. №3. S. 30–44.
3. Panshin Ju.A., Malkevich S.G., Dunaevskaja C.S. Ftoroplasty [Fluoroplastics]. M.: Himija. 1978. 230 s.
4. Grinthal A., Kang S.H., Epstein A.K., Aizenberg M., Khan M., Aizenberg J. //Nano Today. 2011. №7. P. 35–52.
5. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Kalinin L.A., Rjabchenko I.L., Tolstopjatov E.M., Krasovskij A.M. Lazernaja abljacija politetraftorjetilena [Laser ablation of polytetrafluoroethylene] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T LII. №3. S. 97–105.
6. Kozlov V.A., Filatov Ju.N., Naumova Ju.A. Issledovanie processa jelektroformovanija smesej ftoropolimerov i svojstv poluchaemyh materialov [Research of process of electroformation of mixes of fluoropolymers and properties of received materials] //Vestnik MITHT. 2011. T. 6. №1. S. 22–25.
7. Nikitin L.N., Galljamov M.O., Said-Galiev Je.E., Hohlov A.R., Buznik V.M. Sverhkriticheskij dioksid ugljeroda kak aktivnaja sreda dlja himicheskijh processov s uchastiem ftoropolimerov [Supercritical carbon dioxide as the active environment for chemical processes with participation of fluoropolymers] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T LII. №3. S. 56–65.
8. Kirjuhin D.P., Kim I.P., Buznik V.M., Ignat'eva L.N., Kurjavyj V.G., Saharov S.G. Radiacionno-himicheskij sintez telomerov tetraftorjetilena i ih ispol'zovanie dlja sozdanija tonkih zashhitnyh ftoropolimernyh pokrytij [Radiatsionno-himicheskij synthesis of telomer tetraфторэтилена and their use for creation of thin protective polymericfluorine coverings] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T. LII. №3. S. 66–71.
9. Haritonov A.P., Loginov B.A. Prjamoe ftorirovanie polimernyh izdelij – ot fundamental'nyh issledovanij k prakticheskomu ispol'zovaniju [Direct fluorination of polymeric products – from basic researches to practical use] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T. LII. №3. S. 106–111.