

Влияние природы фторированного мономера в составе органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полтитаноксид, на свойства их поверхности

Influence of the nature of the fluorinated monomer in the composition of organic-inorganic terpolymers containing nanostructured poly(titanium oxide) on the properties of their surface

О.А. РЯБКОВА¹, Е.В. САЛОМАТИНА¹, Р.С. КОВЫЛИН², М.А. БАТЕНЬКИН², Л.А. СМЕРНОВА¹

O.A. RYABKOVA¹, E.V. SALOMATINA¹, R.S. KOVYLIN², M.A. BATEN`KIN², L.A. SMIRNOVA¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

¹ N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

² G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

riabkova_oa@mail.ru

С целью увеличения гидрофобности поверхности органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полтитаноксид, была проведена их модификация фторсодержащими мономерами путем введения последних в состав мономерной смеси, с последующим проведением полимеризационно-поликонденсационного синтеза. В качестве фторированных мономеров были использованы 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат, 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат. Поверхности синтезированных терполимеров исследованы методами рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-силовой микроскопии. Установлено влияние природы третьего мономера на содержание атомов титана и фтора в поверхностном слое и в сколах образцов, а также на топографию их поверхности. Различие элементного состава сказывается на исходной гидрофобности поверхности образцов и на их способности к гидрофилизации поверхности при УФ-воздействии. Наибольший угол смачивания – 102° – в отсутствие УФ-воздействия демонстрируют терполимеры со звеньями 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата. Однако режим переключения «гидрофобность–гидрофильность» наиболее ярко проявляется у терполимеров со звеньями 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, когда угол смачивания может обратимо изменяться с 86° до 10°.

Ключевые слова: органо-неорганические терполимеры, 2-гидроксиэтилметакрилат, алкоксид титана, 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат, 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат, рентгено-флуоресцентный анализ, атомно-силовая микроскопия, смачиваемость

To increase the surface hydrophobicity of organic-inorganic copolymers containing nanostructured polytanoxide, they were modified with fluorine-containing monomers which were introduced into the composition of the monomer mixture, followed by polymerization-polycondensation. The fluorinated monomers used were 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylacrylate, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylacrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropylmethacrylate. The surfaces of the synthesized terpolymers were examined by X-ray fluorescence analysis and atomic force microscopy. The influence of the nature of the third monomer on the content of titanium and fluorine atoms in the surface layer and in the chips of the samples as well as on the topography of their surface was determined. The difference in the elemental composition affects the initial hydrophobicity of the samples surface and their ability to hydrophilize the surface under UV exposure. Terpolymers with 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylacrylate links exhibit the highest wetting angle – 102° – in the absence of UV exposure. However, the "hydrophobicity-hydrophilicity" switching mode is most clearly seen in the terpolymers with 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylacrylate links when the wetting angle can be reversibly changed from 86° to 10°.

Keywords: organic-inorganic terpolymers, 2-hydroxyethyl methacrylate, titanium alkoxide, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentylacrylate, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylacrylate, 2,2,3,3 – tetrafluoropropyl methacrylate, X-ray fluorescence analysis, atomic force microscopy, wettability

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-23-26

Введение

Более двух десятилетий назад Фуджишима и его исследовательская группа впервые продемонстрировали способность тонкой пленки TiO₂ к изменению гидрофобных-гидрофильных свойств при УФ-воздействии. Сообщалось, что краевой угол смачивания поверхности таких материалов водой обратимо изменяется с 72±1° до 1±1° [1]. Причиной гидрофилизации поверхности TiO₂ при УФ-воздействии является протекание одноэлектронного перехода Ti⁴⁺ + e⁻ ⇌ Ti³⁺ [2] с образованием электронно-«дырочных» пар на поверхности оксида. «Дырки» представляют собой вакансии на мостиковых атомах кислорода [3], на которых способны адсорбироваться молекулы воды, находящиеся в парообразном состоянии

в воздухе. Это приводит к образованию ОН-групп на поверхности оксида и полному смачиванию такой поверхности [4]. Кроме того, электронно-«дырочные» пары могут вступать во взаимодействие с кислородом воздуха, генерируя радикальные частицы, участвующие в окислительном разложении органических загрязнителей. При этом непрерывная тонкая пленка воды на поверхности TiO₂ при ее полном смачивании под действием силы тяжести стекает с поверхности и уносит за собой частицы грязи и продукты разложения загрязнителей. Это явление известно как супергидрофильный самоочищающийся эффект и может быть полезно в различных областях промышленности – при создании самоочищающихся и незапотевающих стёкол, самоочищающихся материалов для внеш-

ней и внутренней отделки зданий, покрытий туннелей, автодорог и др. [5]. Важно отметить, что при нахождении такого материала в темноте происходит восстановление исходного смачивания плёнки вследствие протекания реакции $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$.

Зачастую самоочищающиеся покрытия изготавливаются из порошкообразного TiO_2 . Однако он обладает низкой дисперсностью, что приводит к сильному рассеиванию света на крупных частицах и низкому значению квантового выхода реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, что снижает эффективность процесса самоочистки [6].

Одним из методов увеличения квантового выхода данной реакции с целью усиления гидрофилизации поверхности является получение оптически прозрачных гелей полититаноксида (ПТО, $(\equiv TiO)_n$) в спиртовых средах [7]. Ранее нами были получены твердые оптически прозрачные органо-неорганические сополимеры, содержащие наноструктурированный ПТО анатазной полиморфной модификации, сформированные в среде неопределённого спирта – 2-гидроксиэтилметакрилата, способного к радикальной полимеризации [8, 9]. Для них были выявлены фотохромные свойства при УФ-воздействии вследствие одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ с квантовым выходом свыше 50%. Можно было ожидать и усиления самоочищающейся способности таких сополимеров, так как в них могли бы сочетаться два механизма самоочистки – гидрофобность и «эффект лотоса» в отсутствие светового воздействия за счёт полимерной матрицы и супергидрофильности при облучении светом. И, действительно, органо-неорганические сополимеры демонстрировали «переключаемый» режим смачивания поверхности с обратимым изменением краевого угла смачивания в пределах $77^\circ \leftrightarrow 5^\circ$ [9]. Несмотря на это, исследования показали, что материалы не обладают достаточно высокой гидрофобностью в отсутствие света для реализации двух принципов самоочистки.

В связи с этим целью настоящей работы явился синтез органо-неорганических терполимеров, в состав которых включены звенья мономеров с низкой поверхностной энергией – 2,3,3,4,4,5,5-октафторпентакрилата (ОФПА), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА), призванных усилить исходную гидрофобность материалов; изучение влияния природы фторированных мономеров на свойства поверхности терполимеров, таких как смачивание, морфология и топография поверхности.

Экспериментальная часть

Мономерами для получения органо-неорганических терполимеров служили изопропоксид титана $Ti(OPr^i)_4$ (Sigma Aldrich, содержание основного вещества 97%, без дополнительной очистки), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) (Sigma Aldrich, содержание основного вещества 99,9%) и виниловые мономеры (М) – 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентакрилат (ОФПА), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат (ГФИПА), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (ТФПМА). Все мономеры предварительно сушили над гидридом кальция и перегоняли по общепринятым методикам [10].

Синтез проводили при одновременной реализации гидролитической поликонденсации алкоксида титана в среде бинарной смеси виниловых мономеров и радикальной полимеризации последних при $70^\circ C$. В качестве катализатора поликонденсации использовали HCl ($0,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии небольших количеств H_2O ($\sim 0,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Инициатором радикальной полимеризации служил динитрил азоизомасляной кислоты ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Перед использованием инициатор очищали тройной перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле.

Реакционную смесь переносили в форму, состоящую из двух стекол с тефлоновой прокладкой между ними. Толщина зазора составляла 1 мм. После заполнения форм реакционные смеси освобождали от растворенных газов путем их вакуумирования в течение 30 минут при комнатной температуре и далее помещали в воздушный термостат, разогретый до $70^\circ C$, для проведения синтеза. По окончании синтеза были получены прозрачные органо-неорганические терполимеры в виде блоков.

Исследование оптических свойств терполимеров при УФ-облучении ртутной лампой высокого и среднего давления ДРТ-230 и после его окончания проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1650PC (Япония). Регистрировали изменение оптической

плотности, обусловленное переходом $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, на $\lambda = 600$ нм (данное значение длины волны соответствует поглощению излучения ионами Ti^{3+}). После окончания УФ-облучения образцы оставляли на открытом воздухе при комнатной температуре и контролировали релаксационный процесс $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ на той же длине волны.

Изменение смачиваемости поверхности образцов во время УФ-облучения и после его окончания было исследовано методом лежащей капли с помощью микроскопа Levenhuk DTX 30 (увеличение в 200 раз). Образцы помещали на ровную поверхность в специально сконструированную ячейку, в которой образцы находились в парах воды. На поверхность пленки наносили каплю воды объёмом 1 мкл и определяли угол смачивания (θ). Определение размеров капли – высоты (h) и диаметра основания (d) – проходило в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения, приложенного к электронному микроскопу. Косинус краевого угла смачивания рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Исследование поверхности фторированных полимеров проводили на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8100 (Hitachi, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа (EDS) XFlash® 6 | 60 EDS (Bruker, Германия). Образец размером примерно 3×3 мм использовали без нанесения проводящего покрытия. С целью предотвращения накопления заряда на образце анализ структуры фторированных полимеров проводили при ускоряющем напряжении 2 кВ. Ввиду необходимости детектирования широкого круга элементов энергодисперсионный микроанализ проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Топографию терполимеров изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 («НТ-МДТ», Россия). Сканирование проводилось в полуконтактном режиме. При этом анализировались масштабы от десятков нанометров до десятков микрон.

Результаты и их обсуждение

Полимеризационно-поликонденсационным методом, описанным ранее в работе [8], при одновременном протекании поликонденсации изопропоксида титана с образованием цепей ПТО и радикальной сополимеризации органических мономеров, были получены твердые оптически прозрачные терполимеры мольного состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M] = 1:5:1$, где М = фторированный мономер (ОФПА, ТФПМА или ГФИПА). Установлено, что при введении в состав сополимера звеньев фторированного мономера повышается гидрофобность поверхности материалов, поскольку наблюдается увеличение контактного угла их смачивания водой с 77° до $\sim 102^\circ$. Светопропускание терполимеров в видимой области спектра составляет 85–90%. При УФ-облучении наблюдается потемнение образцов и снижение их светопропускания в диапазоне длин волн 400–1100 нм, что свидетельствует о протекании реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ (рис. 1а). После прекращения светового воздействия наблюдается восстановление светопропускания терполимеров до исходного значения в процессе релаксации $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ (рис. 1б).

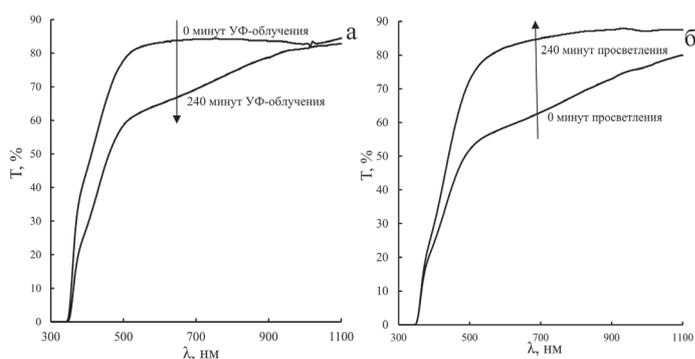


Рис. 1. Изменение светопропускания терполимера $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[ОФПА]=1:5:1$ при световом воздействии (а) и после его прекращения (б).

Способность сополимеров к одноэлектронному переходу при УФ-воздействии даёт основание полагать, что синтезированные

Таблица 1. Содержание элементов на поверхности образцов $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$.

Третий мономер	Атомное содержание элемента, масс. %					
	O		Ti		F	
	на поверхности	в срезе	на поверхности	в срезе	на поверхности	в срезе
ГФИПА	33,8	31,5	1,5	0,1	2,8	5,5
ОФПА	30,8	29,3	1,7	0,3	3,9	10,5
ТФПМА	31,4	31,4	1,5	0,5	3,3	5,5

материалы могут изменять гидрофобность поверхности. Это было подтверждено в исследованиях контактного угла смачивания терполимеров водой при световом воздействии на них. Максимальная степень гидрофилизации образцов изменяется в зависимости от природы фторированного мономера (рис. 2). Наиболее ярко этот эффект наблюдается для терполимера со звеньями ОФПА, когда краевой угол смачивания меняет своё значение с 86° до 10° . У материалов с ГФИПА и ТФПМА, исходный угол смачивания которых составляет 102° и 90° соответственно, способность к фотоиндуцированной гидрофилизации менее выражена. При использовании ГФИПА в качестве третьего мономера краевой угол смачивания максимально снижается до 43° , а в случае ТФПМА – до 34° . После прекращения УФ-воздействия на терполимеры происходит постепенное восстановление их исходного краевого угла смачивания водой за 7 часов.

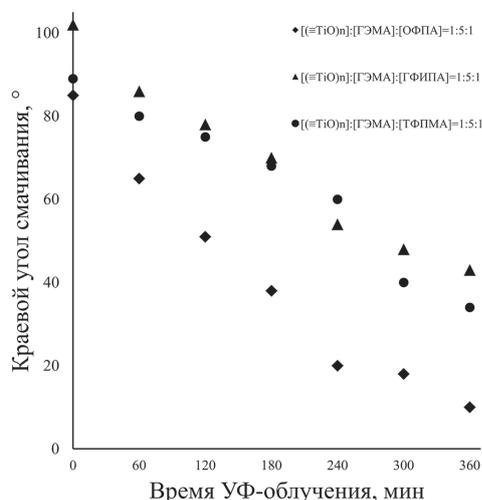


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания поверхности терполимеров от времени УФ-воздействия.

Такие различия в поведении терполимеров можно интерпретировать при использовании результатов электронной и атомно-силовой микроскопии, которые дают четкую информацию о структуре и элементном составе поверхности.

Как известно, топография поверхности является одним из главных факторов, влияющих на её смачиваемость [11]. Так, в соответствии с классическими представлениями о смачивании поверхностей (модель Венцеля), снижение шероховатости исходно гидрофильной поверхности повышает ее гидрофобность, как и увеличение высоты рельефа исходно гидрофобной поверхности, результатом чего является увеличение контактного угла смачивания [12]. Оказалось, что топография поверхности синтезированных терполимеров сильно зависит от природы фторированного мономера (рис. 3). При использовании ОФПА на поверхности наблюдается как наличие пор, так и выступов с высотой шероховатости ~ 100 нм. При переходе к ТФПМА поверхностный слой становится более зернистым, а высота неоднородностей составляет ~ 140 нм. На АСМ-изображениях образцов с ГФИПА также можно наблюдать поры и выступы, но более крупных размеров, чем в случае ОФПА. Перепад высот для материалов с ГФИПА составляет ~ 160 нм. Причём на увеличенных изображениях можно было заметить второй уровень шероховатости высотой около 5 нм. Полученные результаты объясняют различие гидрофобности поверхности терполимеров в отсутствие светового воздействия. Возможно, в этом случае реализуется модель Кэсси-Бакстера, когда адсорбция воздуха в пустотах микрорельефа усиливает гидрофобность материала, а вода лишь касается его вершин [13].

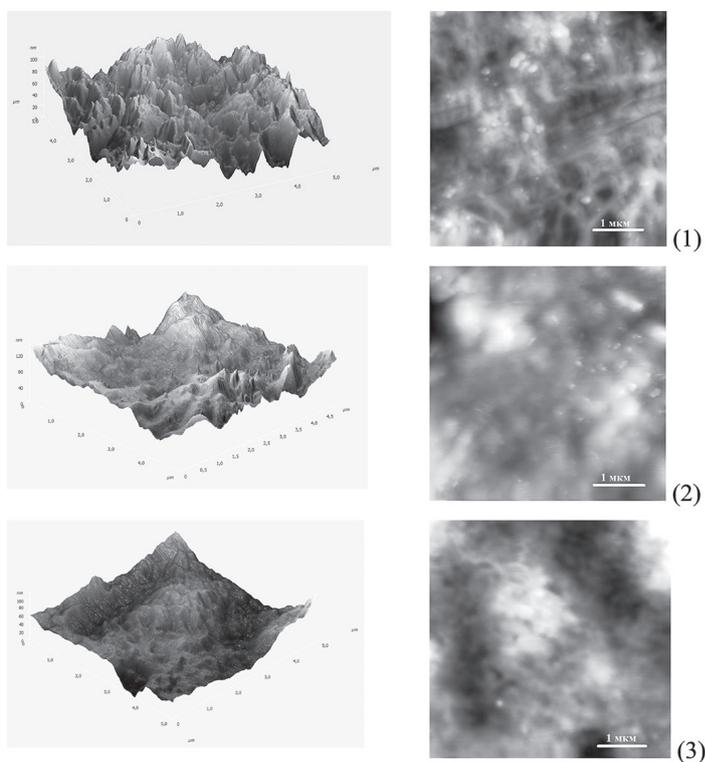


Рис. 3. АСМ-изображения поверхностей терполимеров:

1 – $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ОФПА}] = 1:5:1$,2 – $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ТФПМА}] = 1:5:1$,3 – $[(\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ГФИПА}] = 1:5:1$ (масштаб 3D-изображений 5×5 мкм).

Кроме того, методом рентгенофлуоресцентного анализа подтверждено изменение содержания атомов O, Ti и F в срезе и на поверхности образцов (таблица 1).

В случае ОФПА в поверхностном слое терполимера наблюдается наиболее высокое процентное содержание титана, по которому можно судить о присутствии фотоактивного ПТО на поверхности. Мы предполагаем, что это связано с самоорганизацией макромолекул в процессе синтеза терполимера, в результате которой кластеры ПТО выходят на поверхность, повышая свою концентрацию относительно фторированных углеводородных радикалов. Это подтверждается данными об элементном составе сколов образцов, в которых во всех случаях содержание атомов фтора значительно выше, чем в поверхностном слое, а содержание атомов титана в срезе меньше, чем на поверхности. По-видимому, повышенное содержание ПТО на поверхности терполимера с ОФПА и обуславливает наибольшую способность таких материалов к снижению краевого угла смачивания. В случае терполимеров со звеньями ТФПМА и ГФИПА массовая доля атомов титана на поверхности ниже по сравнению с ОФПА, что значительно сдерживает эффект гидрофилизации их поверхности.

Таким образом, были получены полимерные материалы, содержащие наноструктурированный ПТО в органической полимерной матрице, гидрофобизированные введением в их состав звеньев ГФИПА, ОФПА и ТФПМА. Природа третьего мономера сильно влияет на топографию и элементный состав образцов. Оптимальным сочетанием свойств с точки зрения создания самоочищающихся материалов с реверсивной смачиваемости обладают терполимеры со звеньями ОФПА, для которых характерна высокоразвитая поверхность, повышенное содержание на ней атомов титана и, как следствие, способность к обратимому изменению краевого угла смачивания с 86° до 10° при световом воздействии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90166) и гранта Президента РФ (МК-2195.2021.1.3). Эксперименты СЭМ и АСМ выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Литература

1. V. Krokos, G. Pashos, N.A. Spyropoulos, G. Kokkoris, G.A. Papanthasiou, G. A. Boudouvis. Optimization of patterned surfaces for improved superhydrophobicity through cost-effective large-scale computations // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – pp. 6793 – 6802.
2. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114 (19). – pp. 9919 – 9986.
3. Z. Zheng, O. Azzaroni, F. Zhou, T.S.W. Huck. Topography printing to locally control wettability // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128 (24). – pp. 7730–7731.
4. M. Callies, D. Quere. On water repellency // *Soft Matter*. – 2005. – V. 1. pp. 55–61.
5. R. Prathapan, G.V. Anand, V.N. Shantikumar, N.A. Sreekumar, A review on self-cleaning and multifunctional materials// *J. Mater. Chem.* – 2014. – V 36. – pp. 14773–14797;
6. Photocatalysis: Applications. Edition: 1st. Chapter: 8. Self-cleaning Photocatalytic Activity: Materials and Applications Ed. by J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G.L. Puma, D.D. Dionysiou. Publisher: Royal Society of Chemistry. – 2016;
7. C. Sanchez, G.J. de Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks// *J. Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. pp. 3061–3083.
8. E. Salomatina, N. Bityurin, M. Gulenova, T. Gracheva, M. Drozdov, A. Knyazev, K. Kir'yanov, A. Markin, L. Smirnova. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide)// *J. Mater. Chem.* – 2013. – V. 1 (C). pp. 6375–6385.
9. O.A. Ryabkova, E.V. Salomatina, L.A. Smirnova. Reversible Wettability Effect of the Organic-(≡TiO)_n Inorganic Terpolymers Surface // *Key Engineering Materials*. – 2019. – V. 816. pp. 266–270.
10. W. Sabel. Basic Techniques of Preparative Organic Chemistry, first ed., Pergamon, 1967.
11. J. Li, Q. Sun, Sh. Han. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage// *J. Prog. Organ. Coat.* – 2015. – V. 87. – pp. 155–160.
12. Burton Z., Bhushan B. Hydrophobicity, adhesion and friction properties of nanopatterned polymers and scale dependence for micro- and nanoelectromechanical systems, *Nano Lett.* 20. – 2005, pp. 83–90.
13. D. Quere. Wetting and Roughness // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2008. – V. 38. – pp. 71–79.