

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОТКАНИ РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ТЕЛОМЕРАМИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин, В.Г. Дорохов, В.В. Барелко
*Институт проблем химической физики РАН,
пр. академика Семенова 1, 142432 Черногловка, Московская область, Россия*
kg@icp.ac.ru, kpp@icp.ac.ru, kir@icp.ac.ru

Проведен процесс гидрофобизации алюмоборосиликатной ткани, подвергнутой химической активации методом кислотного травления. В качестве гидрофобизаторов использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена, имеющие разную длину цепи и химически активные концевые гидроксильные и аминогруппы. Проведен сравнительный анализ эффективности различных способов активации стеклоткани и использования теломеров с разными концевыми группами для получения гидрофобного материала. Получена гидрофобная стеклоткань, содержащая 5-10% фторополимера, краевые углы смачивания водой достигают 140°.

Ключевые слова: тетрафторэтилен; гамма-излучение; теломер; гидрофобизация; химическая активация.

HYDROPHOBIZATION OF ALUMINOSILICATE GLASS WITH RADIATION-SYNTHESIZED TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS

G.A. Kichigina, P.P. Kushch, D.P. Kiryukhin, V.G. Dorokhov, V.V. Barelko
*Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences,
1 Academician Semenov Ave., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia*
kg@icp.ac.ru, kpp@icp.ac.ru, kir@icp.ac.ru

The process of hydrophobization of aluminoborosilicate fabric subjected to chemical activation by acid etching is investigated. Solutions of radiation-synthesized telomers of tetrafluoroethylene (TFE) with the general formula $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, having different chain lengths and reactive end groups R_1 and R_2 , were used as water repellents. The synthesis of TFE telomers was carried out in acetone, a mixture of solvents Freon 113 + ethanol and Freon 113 + ammonia. Telomers with end groups consisting of fragments of acetone molecules (H, CH_3 , CH_2COCH_3), freon and ammonia ($C_2F_3Cl_2$, Cl, H, NH_2), freon and ethanol ($C_2F_3Cl_2$, Cl, OH, C_2H_5) were obtained. A comparative analysis of the effectiveness of various methods of activating glass fabric and using telomers with different end groups to obtain a hydrophobic material is carried out. The optimal way of processing is heating at 450-470°C to remove technical lubricant and activating the surface with hydrochloric acid for 20 minutes. As a hydrophobizing agent, it is advisable to use solutions of TFE telomers, radiation-synthesized in acetone or a mixture of freon 113+ ammonia. TFE telomers synthesized in freon with ethanol additives are less promising for hydrophobization of glass fabric. It is shown that the treatment with solutions of telomers of tetrafluoroethylene makes it possible to obtain a hydrophobic coating of glass fabric, containing 5-10% fluoropolymers, characterized by a contact angle of water wetting of the order of 140°. When choosing telomers for hydrophobization, it is necessary to take into account their thermal stability and the temperature range in which the hydrophobic glass fabric will be used. Glass cloth hydrophobized with a solution of TFE telomers with amino groups can be used at temperatures up to 400°C without losing the quality of the coating. At higher temperatures (up to 700 - 800°C), it is advisable to use more heat-resistant materials (for example, silica glass fabrics with a softening temperature of ~ 1000°C).

Keywords: tetrafluoroethylene telomers; hydrophobization; aluminoborosilicate glass fabric; radiation synthesis; chemical activation.

Введение

При изготовлении широко востребованных стеклополимерных композиционных материалов на основе стекловолокна в качестве связующих компонентов ис-

пользуются термопластичные и терморезистивные полимеры, смолы и их композиции. При производстве не менее востребованных гидрофобных фторопластовых ленточек в качестве основы применяют

стеклоткань, а в качестве гидрофобизатора — суспензию порошков фторопласта 4Д или тефлона. Содержание фторопласта в таких тканях составляет ~ 60-80 масс. %. В ранее выполненных исследованиях [1, 2] предложен новый подход к изготовлению фторсодержащих гидрофобных алюмоборосиликатных и кремнеземных тканей. В качестве гидрофобизаторов использованы радиационно-синтезированные растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) с общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$ (R_1 и R_2 - фрагменты молекул растворителей, в которых проводился синтез, n - длина цепи). Содержание фторполимера в гидрофобном материале не превышает 5-10 масс.%. Для обеспечения лучшей связи теломеров со стеклотканью проводилась ее предварительная обработка от технического замазливателя и химическая активация методом кислотного травления. Влияние на качество создаваемого гидрофобного покрытия, кроме предварительной обработки стеклоткани, оказывают свойства теломеров ТФЭ (термостабильность, адгезия и др.), которые определяются, прежде всего, их длиной цепи, составом и химической активностью концевых групп. Ранее [1, 2] были использованы теломеры ТФЭ, синтезированные в ацетоне, этилацетате, хлористом бутиле, фторированных растворителях, не имеющие химически активных концевых групп R_1 и R_2 . В данной работе в качестве гидрофобизаторов использованы растворы теломеров ТФЭ с активными гидроксильными и аминогруппами и проведен сравнительный анализ различных способов предварительной обработки стеклоткани.

Результаты и их обсуждение

Для радиационного синтеза теломеров ТФЭ были использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), ацетон (C_3H_6O), бинарные растворители фреон113 ($C_2F_3Cl_3$) + этанол и фреон113 + аммиак (NH_3). Теломеры готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 100 мл) по-

мещали определенное количество растворителя или смесь растворителей, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ «Гамма-маток-100» при комнатной температуре. Исходная концентрация ТФЭ в растворах телогенов составляла $\sim 0.5 \pm 0.01$ моль/л, концентрация этанола – 0.08 ± 0.01 моль/л, аммиака – 0.11 ± 0.01 моль/л. В качестве образцов стеклоткани использовали стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань размером 5x5 см. Все образцы были подвергнуты стандартной обработке: прогеты при 450-470°C для удаления технического замазливателя, отмыты водным раствором аммиака и высушены при 120°C. Помимо этого часть образцов была обработана водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 % в течение 20 мин и раствором соляной кислоты с концентрацией 10 % - 60, 120 и 240 мин. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом многократной пропитки, которая включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30-40 с), сушка при 40°C (40 мин) для удаления растворителя и прогрев при 150°C (20 мин). Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла $\sim 3.0 - 4.0$ мас.%.

В результате химической активации ткани методом кислотного травления происходит формирование микрорельефа волокна и образование химически активных силанольных групп, улучшающих связь теломера с поверхностью. Для увеличения количества $SiO(OH)_2$ групп проводилось длительное травление растворами соляной кислоты с различными концентрациями. В качестве исходных были взяты образцы, подвергнутые стандартной обработке от технического замазливателя при 450-470°C. В результате для проведения экспериментов были получены следующие образцы: № 1 – исходный обра-

зец, № 2 – 20 мин в 5 % растворе HCl, № 3 – 60 мин, № 4 – 120 мин, № 5 – 240 мин в 10 % растворе HCl.

Наличие силанольных групп на ткани, обработанной кислотой, подтверждено изучением ИК-спектров поглощения (рис. 1). В спектрах образцов № 2, 3, 5, помимо полос поглощения исходной стеклоткани в области 800-1200 см^{-1} , появляется ряд новых полос (отмечены стрелками), интенсивность которых возрастает с увеличением времени травления образцов, что свидетельствует об увеличении концентрации $\text{SiO}(\text{OH})_2$ групп в образце стеклоткани. Это позволяет надеяться, что увеличение количества активных силанольных групп окажет положительное влияние при создании гидрофобного покрытия на основе теломеров ТФЭ.

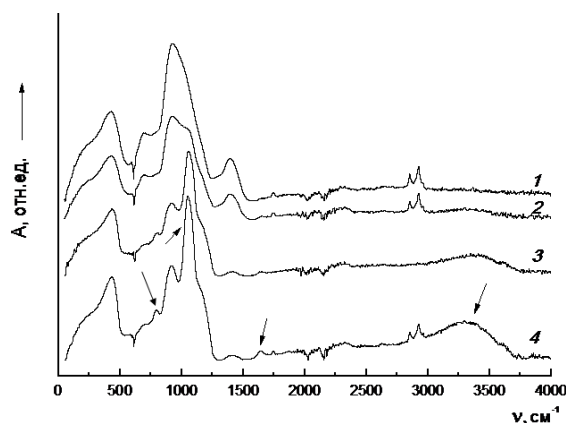


Рис. 1 ИК-спектры поглощения образцов стеклоткани № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3) и № 5 (4)

Fig. 1. IR absorption spectra of glass fabric sample nos. (1) 1, (2) 2, (3) 3, and (4) 5

Для гидрофобизации образцов исходной (№ 1) и активированной (№ 2-5) стеклоткани были использованы растворы теломеров ТФЭ. Концевые функциональные группы R_1 и R_2 не всегда являются химически активными, а при создании композиционных материалов желателно химическое присоединение молекул теломера к матрице. В данной работе для гидрофобизации стеклоткани, наряду с теломерами ТФЭ в ацетоне, применялись теломеры с активными гидроксильными и аминогруппами. Для получения таких теломеров в качестве растворителей использова-

ны смеси фреон113 + аммиак и фреон 113 + этанол, были получены теломеры с концевыми группами ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, Cl, H, NH_2) и ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, Cl, OH, C_2H_5) соответственно. Подробно кинетика процесса теломеризации в этих телогенах и свойства теломеров были изучены ранее [3]. В чистом фреоне образуются теломеры с длиной цепи порядка 100 звеньев, которые не пригодны для создания гидрофобных покрытий. В смеси растворителей этанол и аммиак выполняют роль дополнительных передатчиков цепи, образуются более низкомолекулярные теломеры, что позволило получить более качественные покрытия на различные материалы. О наличии OH и NH_2 групп свидетельствуют результаты элементного анализа и изучение ИК-спектров поглощения. Длина цепи теломеров, полученных в смеси фреон 113 + этанол, составляла 10-20, а в смеси фреона с аммиаком – 25-30 звеньев ТФЭ. Теломеры в ацетоне по длине цепи сравнимы с теломерами с OH-группами. Длина цепи теломеров определяет их термостабильность. По результатам термогравиметрического анализа потеря массы теломеров ТФЭ в ацетоне и с гидроксильными группами начинается при $\sim 150^\circ\text{C}$, а теломеров с аминогруппами при 210°C . При температуре 350°C потеря массы теломеров с NH_2 составляет всего 4 %, а теломеров в ацетоне и с OH группами – 20-22 %. Это важно при создании покрытий различных материалов, которые могут применяться при достаточно высоких температурах.

Все полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Для обработки ткани использованы растворы с концентрацией 3-4 мас.%. На первом этапе применены теломеры ТФЭ в ацетоне, которые ранее позволили получить гидрофобные покрытия на стекло- и полиэфирных тканях, пористых керамических и целлюлозосодержащих материалах [4-6]. Гидрофобность образцов оценивали по времени впитывания водяной капли, нанесенной на стеклоткань. Хорошую

гидрофобность имеют образцы, подвергнутые травлению 20 мин (№ 2) и 240 мин (№ 5). В образце № 2 количество силанольных групп минимально, а в № 5 – максимально, что может способствовать лучшей адгезии теломера. Образцы же, обработанные кислотой 60 (№ 3) и 120 мин (№ 4) неоднородны, хотя силанольных групп там больше, чем в № 2. Это может быть обусловлено тем, что при длительном травлении соляной кислотой происходит не только накопление активных силанольных групп, но и механическое разрушение целостности нитей стеклоткани, что было зафиксировано при изучении образцов под микроскопом. По-видимому, происходит конкуренция двух процессов. С одной стороны, накапливаются активные центры, а, с другой стороны, происходит механическое разрушение волокон. В образце № 5, вероятно, первый процесс все же преобладает. После трех пропиток все образцы гидрофобны, количество нанесенного теломера превышает 5 %, что достаточно для получения гидрофобного покрытия. Измеренные ИК-спектры поглощения образца гидрофобной стеклоткани (рис. 2) подтверждают наличие фторполимерного покрытия. В спектре, помимо полос поглощения стеклоткани, появляются полосы поглощения (отмечены стрелками), связанные с наличием покрытия из теломера. Наиболее интенсивные полосы регистрируются в области 1152 и 1208 см^{-1} (валентные колебания $\nu_{\text{C-F}}$ групп CF_2). Кроме них в спектре наблюдается ряд полос поглощения групп CF_2 в области 500 - 750 см^{-1} и полоса в ~ 1720 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) концевой карбонильной группы ацетона.

Анализ этих результатов позволил сделать вывод о возможности применения теломеров ТФЭ в ацетоне для гидрофобизации химически активированной стеклоткани, но глубокое травление стеклоткани (120-240 мин), несмотря на накопление большого количества силанольных групп, нецелесообразно, поскольку приводит к снижению прочности стеклоткани.

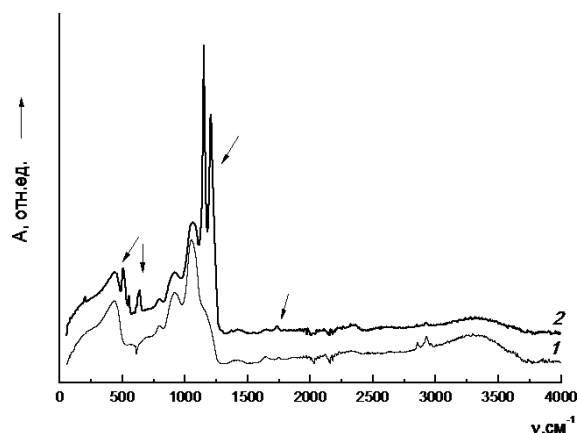


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исходного образца № 5 (1) и обработанного раствором теломеров в ацетоне (2)

Fig. 2. IR absorption spectra of (1) the initial sample no. 5 and (2) a sample treated with a solution of telomers in acetone

На втором этапе было изучено влияние активных концевых групп теломера. При использовании теломеров с OH и NH_2 группами опыты были проведены для исходных, прогретых при 450 - 470°C , образцов и подвергнутых травлению ~ 20 мин в растворе соляной кислоты. Количество нанесенного теломера зависит от его состава (концевые группы, длина цепи). Максимальный привес за 2 пропитки наблюдается для образцов, обработанных теломерами ТФЭ/фреон 113 + аммиак (6.8 % и 9.8 %), привес образцов с OH группами составил $\sim 5.3\%$. Это связано, вероятно, с большой длиной цепи этих теломеров. После двух пропиток все образцы гидрофобны. Время впитывания капли превышает 60 мин.

Были измерены краевые углы смачивания (рис. 3).

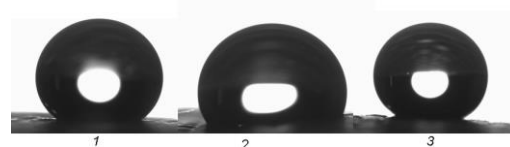


Рис. 3. Краевые углы смачивания образцов, обработанных теломерами ТФЭ в ацетоне (1), фреоне 113+ этанол (2), фреоне 113+ аммиак (3)

Fig. 3. Contact angles of the samples treated with TFE telomers in (1) acetone, (2) Freon 113 + ethanol, and (3) Freon 113 + ammonia

Получены следующие значения краевых углов: 142.9° , 137.8° и 113.7° для те-

ломеров с NH₂, ацетоновыми и ОН группами. Образцы с теломерами с аминогруппами они близки к супергидрофобным. Минимальные краевые углы наблюдаются для покрытий из теломеров ТФЭ с ОН группами. Образцы, обработанные теломерами в ацетоне, занимают промежуточное положение. Следует отметить, что более высокие значения краевых углов смачивания для всех теломеров наблюдаются на образцах, подвергнутых кратковременному кислотному травлению.

Заключение

Получена гидрофобная стеклоткань, содержащая 5-10% фторполимера, краевые углы смачивания водой достигают 140°. В качестве гидрофобизатора целесообразно теломеры ТФЭ, радиационно-синтезированные в ацетоне или смеси фреон 113+ аммиак, а в качестве основы - стеклоткань, термически обработанную и химически активированную соляной кислотой в течение 20 мин. Гидрофобная стеклоткань может применяться при температуре до 400⁰С без потери качества покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке темы Государственного задания № АААА-А19-119041090087-4.

Библиографические ссылки

1. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куш П.П., и др. Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена. *Доклады Академии наук* 2013; 449(1): 55-59.
2. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В. и др. Использование растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена для модифицирования стеклоткани. *Химическая технология* 2015; (6): 326-333.
3. Куш П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. Радиационный синтез теломеров

тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными концевыми гидроксильными и аминогруппами. *Химия высоких энергий* 2018; 52(1): 38-43.

4. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings* 2020; 39: 105485.
5. Горбачева Г.А., Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А. и др. Поверхностная модификация целлюлозосодержащих материалов растворами теломеров тетрафторэтилена. *Журнал прикладной химии* 2017; 90(8): 1104-1110.
6. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П. Гидрофобизация пористых керамических материалов на основе кварцевых волокон растворами теломеров тетрафторэтилена *Журнал прикладной химии* 2020; 93(2): 214-221.

References

1. Aldoshin S.M., Barelko V.V., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., et al. Development of Technological Foundations of Production of Glass/Polymer Composite Materials Using Tetrafluoroethylene Oligomers (Telomers) as Binders. *Dokl. Chem.* 2013; 449(1): 103-106.
2. Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Barelko V.V., et al. Use of Solutions of Radiation-Synthesized Telomers of Tetrafluoroethylene to Modify Glass Fiber. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2016; 50(4): 518-524.
3. Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Barinov D.Ya. Radiation Synthesis of Tetrafluoroethylene Telomers with Functional Hydroxyl and Amino End Groups in Freon 113. *High Energy Chemistry* 2018; 52(1): 52-57.
4. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings* 2020; 139: 105485.
5. Gorbacheva G.A., Ivankin A.N., Sanaev V.G., Ageev A.K., et al. Surface Modification of Cellulose-Containing Materials with Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2017; 90(8): 1365-1371.
6. Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. Hydrophobization of Porous Ceramic Materials Based on Quartz Fibers with Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2020; 93(2): 212-218.