На правах рукописи

**ЛЕ ДЫК МАНЬ**

# Модификация целлюлозосодержащих материалов гидрофобными полиметакрилатами

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Волгоград - 2018**

Работа выполнена на кафедре «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов» Волгоградского государственного технического университета.

| | |
|---|---|
| Научный руководитель | доктор химических наук, профессор<br>**Навроцкий Александр Валентинович.** |
| Официальные оппоненты: | **Стоянов Олег Владиславович,**<br>доктор технических наук, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, кафедра «Технология пластических масс», заведующий;<br><br>**Зайцев Сергей Дмитриевич,**<br>доктор химических наук, доцент, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, кафедра «Высокомолекулярные соединения и коллоидная химия», заведующий. |
| Ведущая организация | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург. |

Защита состоится «03» июля 2018 года в 9.00 на заседании диссертационного совета Д 212.028.01, созданного на базе Волгоградского государственного технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета и на сайте www.vstu.ru по ссылке http://vstu.ru/nauka/dissertatsionnye-sovety/obyavleniya-o-zashchitakh.

Автореферат разослан «  » мая 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент Дрябина Светлана Сергеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Модификация поверхностного слоя материалов функциональными полимерами позволяет придать поверхности уникальные свойства, например, гидрофобность или гидрофильность, биосовместимость, огнестойкость и др. Одним из перспективных направлений исследований в этой области является гидрофобизация поверхности материалов, в частности на основе целлюлозы, для придания комплекса полезных свойств: водоотталкивание, самоочищение, что позволяет расширить области их применения. При этом целлюлоза является основой для многих материалов и изделий, используемых в повседневной жизни, благодаря таким уникальным свойствам, как высокая прочность, биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность и возобновляемость сырья.

Несмотря на широкие перспективы использования гидрофобных материалов, одним из основных лимитирующих факторов их применения является низкая стабильность гидрофобных свойств покрытий при ежедневной эксплуатации, при длительных контактах с водными или органическими средами и при механическом воздействии. Поэтому модификация поверхности целлюлозных материалов гидрофобными полимерными покрытиями, обладающими высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям, является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы исследования.** Актуальность исследований в данной области подтверждается ростом числа публикации российских и зарубежных ученых в наукометрических базах данных. При этом наблюдается тенденция к углубленному изучению проблем создания гидрофобных покрытий с повышением их стабильности к действию агрессивных сред и абразивному воздействию (Бойнович, Л. Б., Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. - 2008. - Т. 77, № 7 - С. 619-638.). В качестве гидрофобизаторов находят широкое применение фторсодержащие силаны, силоксаны и углеводороды. В ряде работ показана высокая эффективность фторсодержащих силанов для придания

устойчивых супергидрофобных свойств поверхности металлов и сплавов, определены зависимости гидрофобных свойств волокнистых материалов от структуры фторсодержащих силанов и условий модификации. В настоящее время на рынке водоотталкивающих средств имеется ряд коммерческих продуктов для поверхностной обработки материалов путем аэрозольного распыления. Однако гидрофобные покрытия на основе подобных продуктов неустойчивы к длительным контактам с водными или органическими средами.

Ранее в диссертации В.В. Климова показана высокая эффективность сополимеров глицидилметакрилата (ГМА) и фторалкилметакрилатов с малым количеством атомов фтора в качестве гидрофобных модификаторов поверхности алюминия и целлюлозных материалов. Альтернативой фторалкилметакрилатам могут быть алкилметакрилаты с длинными углеводородными радикалами. Модификация целлюлозных материалов сополимерами ГМА и алкилметакрилатов (АлМА), выявление зависимости гидрофобных свойств от особенностей химического строения сополимеров ранее не изучались, что подтверждает актуальность данного диссертационного исследования.

**Цель работы** заключается в исследовании особенностей модификации поверхности целлюлозосодержащих материалов сополимерами алкилметакрилатов различного химического строения для получения супергидрофобных покрытий, устойчивых к действию агрессивных водных растворов, органических растворителей и механическим воздействиям.

Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:

- синтез сополимеров на основе ГМА и алкилметакрилатов методами свободно радикальной полимеризации и контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) и изучение их свойств;
- разработка способов закрепления синтезированных сополимеров на поверхности целлюлозосодержащих материалов: хлопчатобумажной ткани (ХБТ) и древесноволокнистой плиты (ДВП);
- исследование влияния состава и строения сополимеров ГМА и алкилметакрилатов на устойчивость супергидрофобных свойств полимерных

покрытий к действию агрессивных водных растворов, органических растворителей и абразивному воздействию.

**Научная новизна.** Впервые предложено использование сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов с длинными углеводородными радикалами $C_4$-$C_{18}$ в боковой цепи для модификации поверхности целлюлозосодержащих материалов для придания супергидрофобных свойств.

Изучено влияние особенностей химического строения привитых сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов на гидрофобные свойства поверхностно-модифицированных материалов и показано, что покрытия на основе сополимеров глицидилметакрилата и лаурилметакрилата ($C_{12}$) обладают наиболее устойчивыми водоотталкивающими свойствами с достижением контактных углов до 165±2°. Установлено, что супергидрофобные свойства полимерных покрытий на основе блок-сополимеров глицидилметакрилата и лаурилметакрилата более стабильны к длительным контактам с водными агрессивными растворами и органическими растворителями в сравнении со статистическими сополимерами.

**Личный вклад автора** заключается в проведении анализа литературных источников, постановке задач, выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций по результатам исследования.

**Теоретическая значимость** диссертационной работы состоит в том, что разработанные подходы к модификации поверхности целлюлозосодержащих материалов сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов $C_4$-$C_{18}$ расширяют существующую теоретическую базу в области химии высокомолекулярных соединений, управления лиофильными свойствами на границе раздела, создания новых функциональных материалов.

**Практическая значимость**. Показано, что модификация поверхности целлюлозосодержащих материалов сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов $C_4$-$C_{18}$ позволяет получить супергидрофобные покрытия, устойчивые к длительным контактам с водными агрессивными растворами, органическими растворителями, растворами синтетических моющих средств и к абразивному воздействию. Показано, что модификация ХБТ сополимерами

глицидилметакрилата и лаурилметакрилата позволяет получить супергидрофобные покрытия с контактными углами до 165±2°. Привитые полимерные покрытия сохраняют супергидрофобные свойства (контактный угол остается выше 150°) после непрерывного выдерживания ткани в воде в течение 250 часов, после 25 циклов стирки в растворе стирального порошка или абразивного воздействия. Данные материалы потенциально могут найти применение при изготовлении водоотталкивающей одежды, фильтров для разделения водонефтяных эмульсий или материалов для сбора разливов нефти с поверхности воды.

Показано, что модификация ДВП сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов позволяет повысить ее водостойкость, что расширяет возможности применения материала в условиях повышенной влажности.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты 15-03-00717, 16-29-05364), Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части (госзадание № 2014/16, проект 3061).

**Методология и методы исследования.** Методология работы заключается в изучении свойств синтезированных сополимеров ГМА и алкилметакрилатов, исследовании устойчивости гидрофобных покрытий в зависимости от состава и структуры привитых сополимеров.

Для исследования изучаемых объектов в работе использовались методы элементного анализа, гель-проникающей хроматографии (ГПХ), капиллярной вискозиметрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также комплекс методов по определению водопоглощения, паропроницаемости ХБТ, контактного угла на поверхности материалов, устойчивости гидрофобных покрытий при контакте с водой, растворами кислот, щелочей, органическими растворителями, раствором моющего средства и после абразивного воздействия.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- подходы к модификации поверхности целлюлозных материалов путем закрепления синтезированных сополимеров ГМА и алкилметакрилатов из растворов с последующей термообработкой для получения устойчивых водоотталкивающих покрытий;

- гидрофобные свойства поверхностно-модифицированных целлюлозных материалов и стабильность привитых полимерных покрытий при действии агрессивных сред;

- гидродинамические свойства и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров ГМА и алкилметакрилатов.

**Степень достоверности результатов диссертационного исследования** обусловлена широкой апробацией результатов и тщательностью проведения экспериментов на современном сертифицированном оборудовании, полученные данные согласованы с квалифицированными специалистами и обработаны с применением методов статистического анализа.

**Апробация результатов.** Основные результаты исследования обсуждались на V-ой Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (г. Волгоград, 1-6 июня 2015 г.), на XX Региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 8-11 дек. 2015 г.), на конференции «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники» (г. Москва, 18 дек. 2015 г.), на V-ой Международной конференции-школе по химической технологии ХТ`16 (г. Волгоград, 16-20 мая 2016 г.), на Втором междисциплинарном молодёжном научном форуме с международным участием (г. Сочи, 1-4 июня 2016 г.), на VII-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2017» (г. Москва, 13-17 июня 2017 г.).

**Публикация результатов.** Результаты проведенных исследований опубликованы в 5 статьях в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, из них индексируются в Web of Science – 2, Scopus – 2, 11 тезисах докладов научных конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включает 13 таблиц и 46 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 141 наименования.

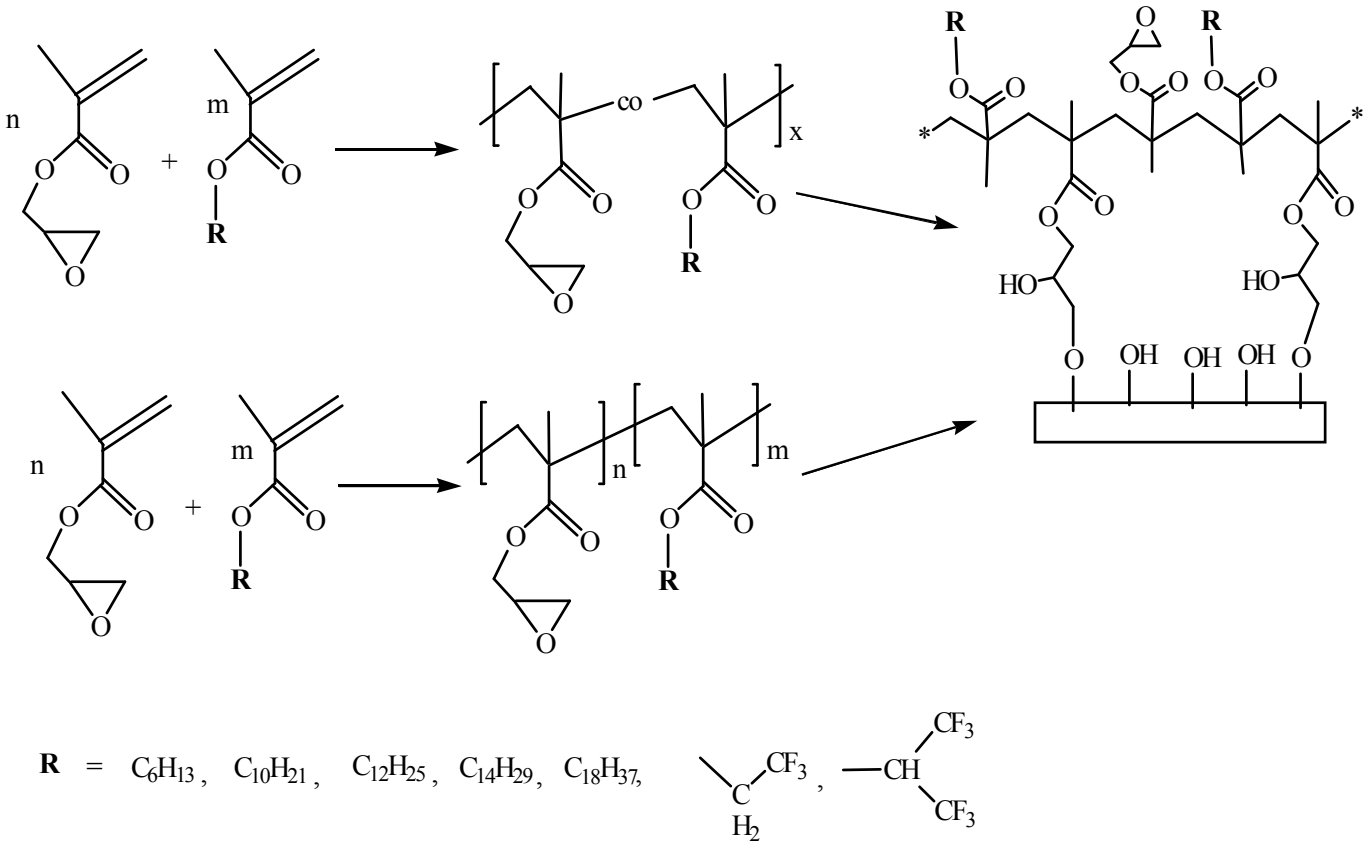
**Благодарности.** Автор выражает благодарность академику РАН И.А. Новакову за оказанную помощь при обсуждении полученных результатов, к.х.н. Е.В. Брюзгину за всестороннюю поддержку при выполнении работы и содержательные консультации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена обзору литературы по физико-химическим и химическим методам поверхностной модификации полимерных материалов, рассмотрены способы достижения гидрофобных свойств и классы гидрофобизующих агентов для модификации материалов.

**Глава 2** представлена описанием объектов и методов исследований. В качестве привитых полимеров использовали сополимеры глицидилметакрилата и н-алкил(мет)акрилатов и фторалкилметакрилатов с разными алкильными заместителями: бутилакрилат (БА), гексилметакрилат (ГеМА), децилметакрилат (ДМА), лаурилметакрилат (ЛМА), тетрадецилметакрилат (ТДМА) и стеарилметакрилат (СМА), 2,2,2–трифторэтилметакрилат (ТФЭМ), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГФИМ). Данные сополимеры ГМА синтезированы методами свободно-радикальной полимеризации и контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) с разными мольными соотношениями мономеров (схема). Синтезированные сополимеры ГМА исследованы методами элементного анализа, ГПХ и капиллярной вискозиметрии. В качестве субстратов выбрали ХБТ и ДВП. Данные материалы модифицировались в растворах сополимеров ГМА и алкилметакрилатов с концентрациями от 0,5 до 3%, затем исследовались гидрофобные свойства привитых полимерных покрытий следующими методами: измерение контактного угла на поверхности материала на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC, исследование зависимости контактного угла сидячей капли воды на поверхности модифицированной ХБТ от времени контакта в насыщенной атмосфере; исследование изменения контактного угла от времени при полном погружении ткани в воду, при отмывке в перхлорэтилене по ГОСТ 9733.13-83, при экстракции в аппарате Сокслета в метилэтилкетоне, при стирке в растворе стирального порошка по ГОСТ-30157.1-95. Абразивное воздействие проводили

помещением груза (давление P=1,0 кПа) с наждачной бумагой P1200 (по ISO-6344) на поверхность ХБТ. Перемещения груза производили по одному разу в прямом и обратном направлении с постоянной скоростью (5 мм/с), что составляло 1 цикл. Водопоглощение ткани определяли по ГОСТ 3816-81.



**R** = $C_6H_{13}$, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{18}H_{37}$, $-CH_2-C(CF_3)_2$, $-CH(CF_3)_2$

Схема синтеза сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов для последующей модификации поверхности целлюлозных материалов.

## Модификация ХБТ сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов для придания гидрофобных свойств (обсуждение результатов)

Результаты определения состава и молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров ГМА и АлМА приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ГМА и алкилметакрилатов

| Полимеры | Мольное соотношение ГМА и АлМА | | $M_n*10^{-3}$ | $M_w*10^{-3}$ | $M_w/M_n$ | [η], дл/г | $<R^2>^{1/2}*10^8$, м |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Теор. | Эксп. | | | | | |
| **Статистические сополимеры** | | | | | | | |
| ПГМА | | | 36,4 | 65,0 | 1,7 | 0,091 | 4,89 |
| Поли(ГМА-со-БА) | 1÷1 | 2,6÷1 | 46,4 | 61,7 | 2,8 | - | - |
| Поли(ГМА-со-ГеМА) | 9 ÷ 1 | 9,1÷1 | 36,6 | 75,4 | 2,1 | 0,216 | 6,53 |
| Поли(ГМА-со-ГеМА) | 4 ÷ 1 | 3,1÷1 | 35,7 | 71,6 | 2 | 0,219 | 6,51 |
| Поли(ГМА-со-ГеМА) | 2,3÷1 | 2,0÷1 | 39,8 | 77,9 | 1,9 | 0,226 | 6,82 |
| Поли(ГМА-со-ДМА) | 2,3÷1 | 1,9÷1 | 51,6 | 92,8 | 1,8 | - | - |
| Поли(ГМА-со-ЛМА) | 9 ÷ 1 | 9,4÷1 | 40,3 | 71,8 | 1,8 | 0,251 | 7,08 |
| Поли(ГМА-со-ЛМА) | 4 ÷ 1 | 5,2÷1 | 37,1 | 78,3 | 2,1 | 0,252 | 6,90 |
| Поли(ГМА-со-ЛМА) | 2,3÷1 | 2,2÷1 | 71,1 | 159,5 | 2,2 | 0,273 | 8,53 |
| Поли(ГМА-со-ТДМА) | 2,3÷1 | 1,9÷1 | 44,6 | 81,8 | 1,8 | - | - |
| Поли(ГМА-со-СМА) | 9 ÷ 1 | 8,6÷1 | 45,8 | 97,3 | 2,1 | 0,159 | 6,35 |
| Поли(ГМА-со-СМА) | 4 ÷ 1 | 3,0÷1 | 42 | 96,3 | 2,3 | 0,168 | 6,29 |
| Поли(ГМА-со-СМА) | 2,3÷1 | 2,0÷1 | 64,6 | 155,7 | 2,4 | 0,182 | 7,45 |
| Поли(ГМА-со-ТФЭМ) | 2,0÷1 | 1,9÷1 | 27,3 | 46,0 | 1,7 | - | - |
| Поли(ГМА-со-ГФИМ) | 2,0÷1 | 2,0÷1 | 39,4 | 75,1 | 1,9 | - | - |
| **Блок-сополимер** | | | | | | | |
| ПЛМА | | - | 10,0 | 12,0 | 1,2 | - | - |
| Поли(ГМА-б-ЛМА) | 2,0÷1 | 1,6÷1 | 20,9 | 31,6 | 1,5 | - | - |

[η] – характеристическая вязкость. Условия проведения вискозиметрических измерений: растворитель – метилэтилкетон, 15°С, концентрация растворов сополимеров 2,2 – 3,5 г/дл.

$<R^2>^{1/2}$ - среднеквадратичное расстояние между концами цепи, рассчитанное из соотношения Флори-Фокса:

$[\eta] = \Phi\frac{<R^2>^{3/2}}{M}$, где Ф – постоянная Флори, $2,84*10^{21}$ моль$^{-1}$, М – молекулярная масса.

На основе полученных данных можно сделать вывод о получении сополимеров, состав которых хорошо согласуется с теоретическим мольным соотношением. Сополимеры характеризуются невысокими молекулярными массами

порядка $10^4$ и молекулярно-массовым распределением, как правило, около 2, что дает возможность изучить зависимость гидрофобных свойств привитых покрытий от состава и строения сополимеров.

Из данных вискозиметрии следует, что при сравнимых молекулярных массах наибольшими размерами макромолекулярных клубков обладают сополимеры ГМА и ЛМА ($C_{12}$). Для сополимера ГМА и СМА ($C_{18}$) характерны меньшие размеры, что говорит об ассоциации длинных углеводородных радикалов алкилметакрилата.

## Зависимость гидрофобных свойств поверхности ХБТ от строения сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов

Гидрофобные свойства поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и АлМА, оценивались измерением контактных углов (таблица 2). Из полученных данных можно сделать вывод о достижении супергидрофобных свойств при модификации ХБТ сополимерами на основе ГМА и фторалкил-, алкилметакрилатов с контактными углами от 155 до 165°. Как видно, с увеличением концентраций растворов сополимеров повышаются контактные углы.

Таблица 2 – Начальные контактные углы на поверхности ХБТ после закрепления сополимеров ГМА и алкилметакрилатов

| Растворы сополимеров | ПГМА | Поли(ГМА-со-БА) 2,6÷1* | | Поли(ГМА-со-ГеМА) 2,0÷1 | | Поли(ГМА-со-ДМА) 1,9÷1 | | Поли(ГМА-б-МА) 1,6÷1 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концент. (% масс.) | 3,0 | 1,5 | 3,0 | 1,5 | 3,0 | 3,0 | | 1,5 | 3,0 |
| Контактный угол, ° | **смачивается** | 158±2 | 158±2 | 155±3 | 162±1 | **165±2** | | 161±1 | **165±2** |
| Растворы сополимеров | Поли(ГМА-со-ЛМА) 2,2÷1 | | Поли(ГМА-со-ТДМА) 1,9÷1 | | Поли(ГМА-со-СМА) 2,0÷1 | | Поли(ГМА-со-ТФЭМ) 1,9÷1 | | Поли(ГМА-со-ГФИМ) 2,0÷1 | |
| Концент. (% масс.) | 1,5 | 3,0 | 3,0 | | 1,5 | 3,0 | 1,5 | 3,0 | 1,5 | 3,0 |
| Контактный угол, ° | 160±3 | **165±2** | **164±2** | | 163±2 | 164±3 | 162±2 | 163±2 | 162±2 | **165±2** |

* данные цифры показывают состав сополимера, определенный из элементного анализа.

Паропроницаемость исходной ХБТ и после модификации сополимерами ГМА и АлМА составляет 10-12 мг/(м$^2$·с), что доказывает, что сополимеры образуют тонкую пленку на поверхности волокон и не заполняют межволоконное пространство ткани.

Гидрофобное покрытие на основе сополимера ГМА и БА смачивается через 15 минут после нанесения капли воды на его поверхность, следовательно, водоотталкивающие свойства привитых покрытий на основе сополимера ГМА и БА нестабильны. Поэтому, дальнейшие исследования проводились на ткани, модифицированной растворами сополимеров ГМА и алкилметакрилатов с углеводородными радикалами $C_6$-$C_{18}$ и фторалкилметакрилатов с 3 и 6 атомами фтора.

Для оценки стабильности супергидрофобного состояния полимерных покрытий проводились эксперименты по изучению зависимости изменения углов смачивания от времени контакта стоячей капли тестового раствора и поверхности модифицированной ХБТ. Исследования проводились в стеклянной ячейке, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли, что позволяет проследить характер изменения контактного угла стоячей капли в длительных временных интервалах. Данные исследования показывают (рисунок 1), что полимерные покрытия ГМА и АлМА обладают отличной устойчивостью супергидрофобных свойств при длительном контакте с водой. Стоит отметить, что образцы, модифицированные 3% раствором сополимера ГМА и ЛМА, сохраняют углы смачивания выше 150° более 3 суток, следовательно, более устойчивы в сравнении с другими сополимерами ГМА и АлМА. Уменьшение углов смачивания полимерных покрытий после длительных контактов может объясняться гидратацией кислородсодержащих групп сополимеров и образованием водородных связей. Такие взаимодействия приводят к увеличению сродства супергидрофобных покрытий к воде и снижению угла смачивания.

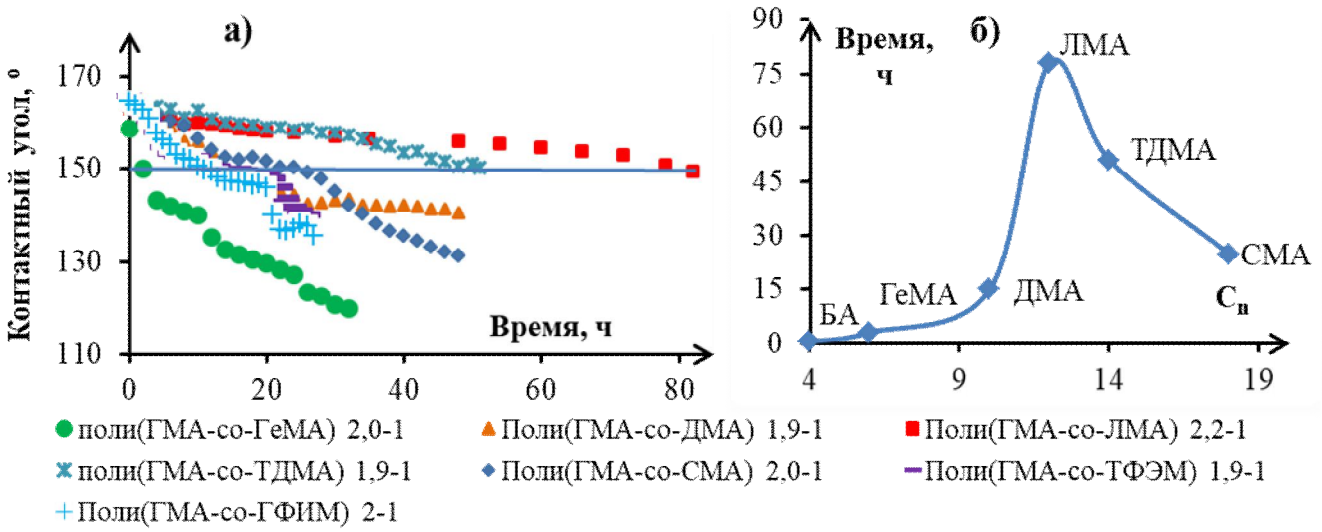



Рисунок 1 – а) зависимость контактного угла капли воды на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА, от времени контакта; б) зависимость времени сохранения контактного угла выше 150° от длины алкильных заместителей в боковой цепи сополимеров ($C_n$).

Из рисунка 1б видно, что при увеличении числа атомов углерода от 4 до 12 растет стабильность гидрофобных свойств покрытий. Это можно объяснить тем, что при увеличении длины гидрофобных заместителей замедляется процесс гидратации кислородсодержащих групп сополимера за счет их экранирования алкильными заместителями. Однако дальнейшее увеличение количества углерода от 12 до 18 атомов приводит к уменьшению устойчивости гидрофобных покрытий. Это обстоятельство может быть связано с ассоциацией длинных углеводородных радикалов алкилметакрилатов и улучшением доступности кислородсодержащих групп для молекул воды.

Водопоглощение ткани определяли по ГОСТ 3816-8. Из полученных данных (таблица 3) видно, что в результате модификации сополимерами ГМА и АлМА водопоглощение ХБТ уменьшается в 1,87-2,23 раза по сравнению с исходной тканью, для которой водопоглощение составляет 57% масс. Снижение водопоглощения ткани можно объяснить способностью сополимеров при модификации из растворов проникать в микропоры между волокнами и образовывать на их поверхности сплошную гидрофобную пленку. Необходимо отметить, что при модификации ткани гомополимером поли-ГМА водопоглощение

снижается лишь до 48,6% масс. Данное обстоятельство подтверждает, что основной вклад в водоотталкивающую функцию покрытия вносит алкилметакриловый сомономер.

Таблица 3 - Водопоглощение ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА, по ГОСТ 3816-81

| ХБТ, модифицированная сополимером | Водопоглощение, % масс. | ХБТ, модифицированная сополимером | Водопоглощение, % масс. |
|---|---|---|---|
| Исходная ткань | 57,0 | Поли(ГМА-со-ЛМА) 2,2÷1 | 26,3 |
| Поли-ГМА | 48,6 | Поли(ГМА-со-СМА) 2,0÷1 | 25,5 |
| Поли(ГМА-со-БА) 2,6÷1 | 28,0 | Поли(ГМА-со-ТФЭМ) 1,9÷1 | 34,2 |
| Поли(ГМА-со-ГеМА) 2,0÷1 | 26,5 | Поли(ГМА-со-ГФИМ) 2,0÷1 | 30,5 |

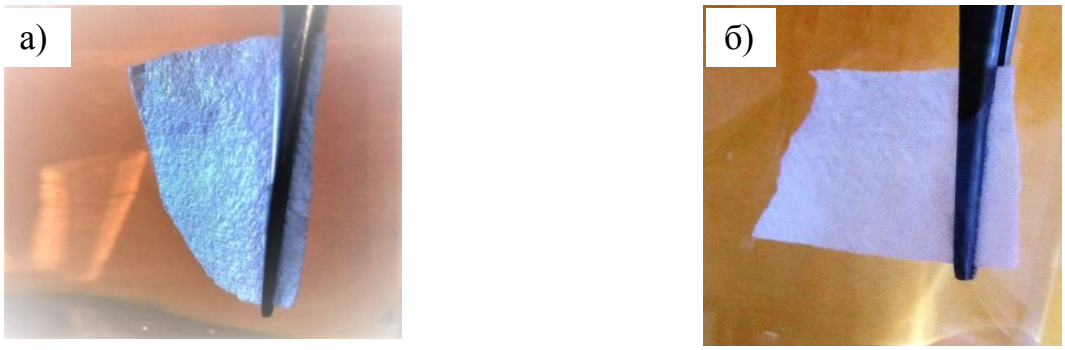



Рисунок 2 – Фотографии поверхности ХБТ при погружении в воду: а) гидрофобная ткань; б) исходная ткань.

При полном погружении гидрофобной ткани в воду сохраняется слой пузырьков воздуха на поверхности (рисунок 2 а), что свидетельствует о реализации гетерогенного режима смачивания. Исходная ткань при контакте с водой полностью промокает (рисунок 2 б). Как видно из рисунка 3а, гидрофобные покрытия на основе ГМА и АлМА устойчивы при полном погружении в воду в течение длительного времени контакта. Гидрофобное покрытие на основе сополимера ГМА и ЛМА наиболее устойчиво к действию воды в сравнении с другими сополимерами. Спустя 168 часов контакта с водой угол смачивания на поверхности ХБТ уменьшается от

163 до 155°. При этом образец, модифицированный раствором сополимера ГМА и БА, смачивается после первого часа выдерживания в воде.

Из результатов исследования устойчивости гидрофобных покрытий ткани к перхлорэтилену по ГОСТ 9733.13-83 (рисунок 3б) видно, что после 10 циклов не наблюдается заметное снижение углов смачивания водой на поверхности ХБТ. Кроме того, при экстракции образцов ХБТ, модифицированных сополимерами ГМА и АлМА, в аппарате Сокслета в среде метилэтилкетона в течение 5 суток углы смачивания остаются выше 155°. Эти обстоятельства говорят о ковалентном закреплении гидрофобизаторов на волокнах ткани.

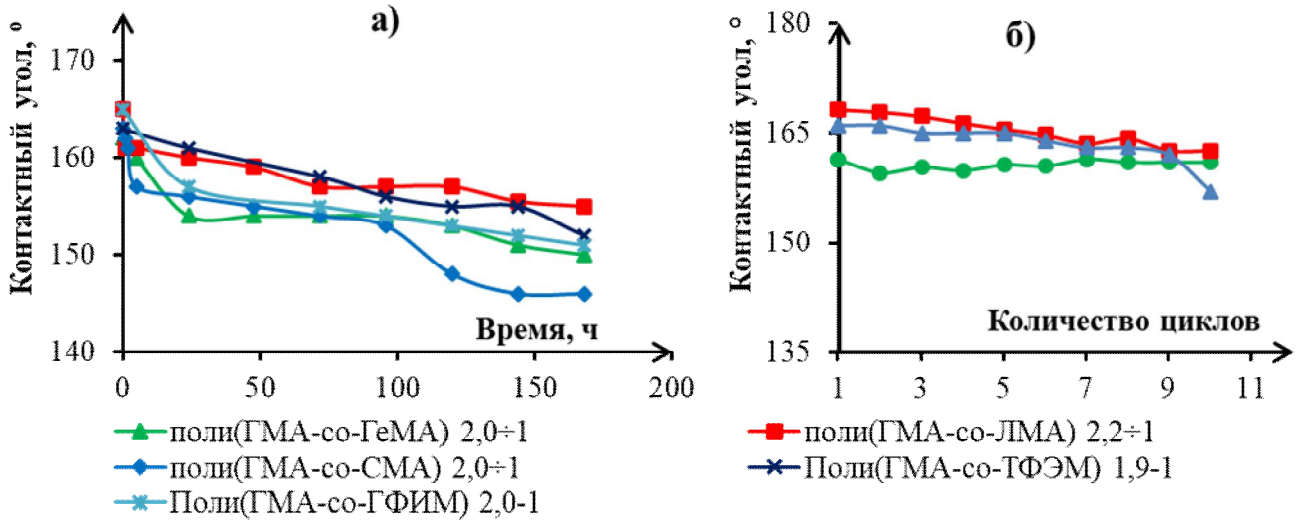



Рисунок 3 – Зависимость контактного угла на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и АлМА: а) после погружения в воду от времени контакта; б) после химчистки в перхлорэтилене от числа циклов.

В ходе исследования устойчивости гидрофобных покрытий сополимеров ГМА и АлМА к стирке по ГОСТ-30157.1-95 определено, что супергидрофобные свойства сохраняются после 25 циклов стирки (рисунок 4а). На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод об устойчивости сополимеров на поверхности ХБТ к действию стирального средства благодаря химическому взаимодействию между гидроксильными группами целлюлозы и эпоксидными группами ГМА в процессе модификации.

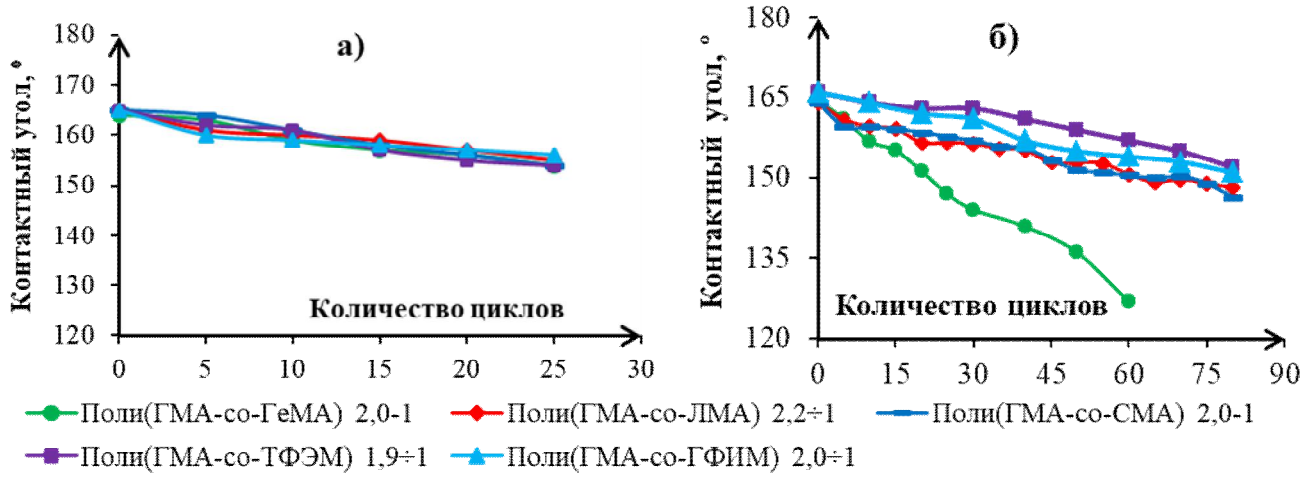



Рисунок 4 - изменение контактных углов на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и АлМА: а) от количества стирок в растворе стирального порошка по ГОСТ-30157.1-95; б) от количества циклов абразивного воздействия наждачной бумаги.

Из результатов влияния абразивного воздействия на гидрофобные свойства ткани (рисунок 4б) видно, что покрытия на основе сополимеров н-алкилметакрилатов поли(ГМА-со-СМА) и поли(ГМА-со-ЛМА) обладают большей устойчивостью, чем поли(ГМА-со-ГеМА). Однако сополимеры ГМА и н-алкилметакрилатов менее устойчивы к абразивному воздействию в сравнении с сополимерами ГМА и фторалкилметакрилатов. После 80 циклов абразивного воздействия поверхность ХБТ, модифицированная сополимерами ГМА и фторалкилметакрилатов, сохраняла супергидрофобные свойства – контактные углы лежали в интервале 150-152°. Наличие фторалкильных групп в составе модифицирующих сополимеров позволяет не только уменьшить свободную энергию поверхности, приводящую к снижению смачиваемости материала, но и снижает коэффициент трения. Это обеспечивает увеличение устойчивости поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами на основе фторалкилметакрилатов, к абразивному воздействию.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что привитые покрытия на основе сополимеров ГМА и ЛМА обладают наибольшей устойчивостью супергидрофобных свойств к длительным контактам с водными и органическими средами в сравнении с другими сополимерами ГМА и алкилметакрилатов.

**Влияние архитектурного строения привитых сополимеров на стабильность супергидрофобных свойств поверхности ХБТ**

Вызывает интерес исследование влияния структуры сополимеров на устойчивость супергидрофобного состояния на поверхности ХБТ. Поэтому для модификации ХБТ использовали статистические и блок-сополимеры ЛМА и ГМА с мольным соотношением мономеров близким к 2÷1 (таблица 1), что позволило придать поверхности супергидрофобные свойства с контактными углами до 165±2º. Блок-сополимер ГМА и ЛМА синтезирован методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP).

Исследование динамики поведения сидящей капли воды на поверхности модифицированной ХБТ (рисунок 5а) показывает, что полимерные покрытия проявляют отличную устойчивость супергидрофобных свойств при длительном контакте. При этом исследуемые образцы сохраняют супергидрофобные свойства более 3 суток, однако угол смачивания для блок-сополимеров выше и разница сохраняется до 80 часов, что связано со структурой сополимеров.

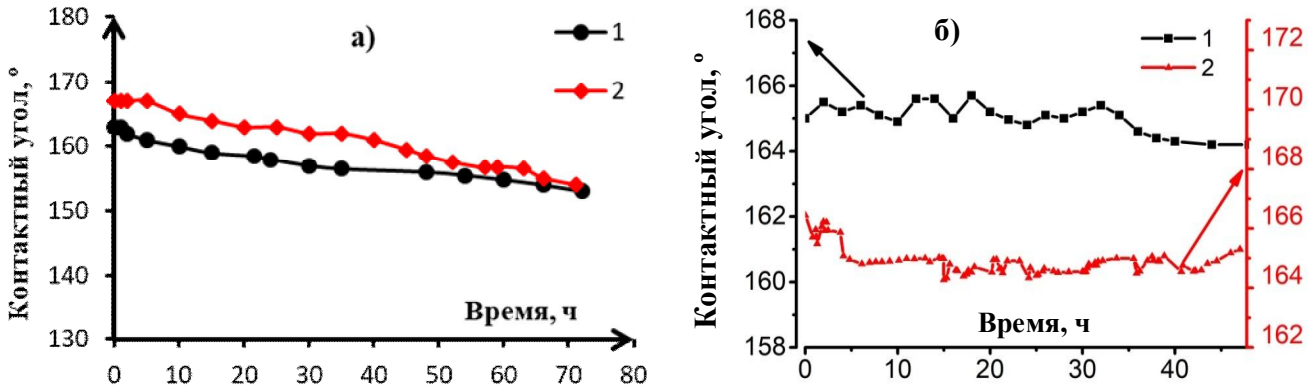



Рисунок 5 – Зависимость угла смачивания от времени контакта капли воды (а), водно-солевого раствора (NaCl 0,5М) (б) и поверхности ХБТ, модифицированной: 1) поли-(ГМА-со-ЛМА); 2) поли-(ГМА-б-ЛМА).

Наряду с устойчивостью полимерных покрытий к контактам с водой интересно исследовать влияние агрессивных сред (с различным pH, раствора соли) на устойчивость супергидрофобного состояния.

На рисунке 5б представлены зависимости поведения капли раствора соли 0.5 М NaCl, являющимся модельным, близким по концентрации к морской воде, на

поверхности ХБТ. Из полученных результатов видно, что исследуемые супергидрофобные полимерные покрытия показывают отличную устойчивость к водно-солевому раствору, при этом контактные углы изменяются не более чем на 2° после 48 часов контакта. Это связано с образованием энергетически выгодных гидратов внутри водно-солевого раствора и увеличением поверхностного натяжения. В случае контакта поверхности с водно-солевым раствором сильного электролита NaCl происходит образование двойного электрического слоя. Отрицательно заряженный поверхностный слой полимерного покрытия будет обогащаться гидратированными противоионами $Na^+$, поэтому молекулы воды в приповерхностном слое будут связаны, что обуславливает стабильность поведения капли водно-солевого раствора на границе раздела фаз. Таким образом, супергидрофобные свойства полимерных покрытий более стабильны к действию раствора соли, чем воды.

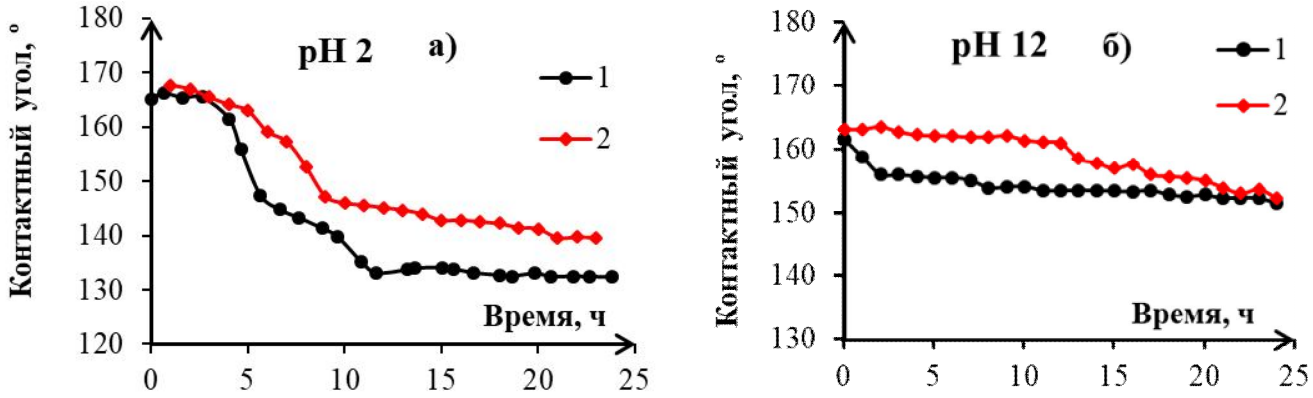



Рисунок 6 – Зависимость угла смачивания от времени контакта капель растворов а) кислоты (HCl) и б) щелочи (NaOH) на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами 1) поли(ГМА-со-ЛМА), 2) поли(ГМА-б-ЛМА).

Из рисунка 6 видно, что для сильнокислой среды с pH 2 в течение 4 часов контакта углы смачивания практически не изменяются. Далее наблюдается резкое снижение контактных углов для обоих сополимеров: для блок-сополимера спустя 9 часов контакта с достижением 146°, для статистического сополимера после 12 часов – 134°. Далее тенденция изменяется, и скорость падения углов смачивания

замедляется. При использовании в качестве смачивающих жидкостей растворов с щелочным pH (рисунок 6 б) наблюдается большая стабильность супергидрофобного состояния в обоих вариантах строения сополимеров. Спустя 24 часа контакта углы смачивания оставались выше 150°.

Полученные результаты показывают, что полимерные покрытия на основе блок-сополимера поли(ГМА-б-ЛМА) демонстрируют лучшую стабильность супергидрофобного состояния при длительном контакте с водой и агрессивными растворами. Этот эффект вызван структурой блок-сополимера, которая обеспечивает более высокую концентрацию углеводородных заместителей на поверхности, что затрудняет доступ молекул воды или ионов агрессивных сред к полярным группам модификатора и волокон ХБТ, тем самым препятствует деградации полимерных покрытий.

## Модификация древесноволокнистой плиты (ДВП) сополимерами ГМА и алкилметакриалатов для повышения водостойкости материала

Древесноволокнистая плита широко используется в строительстве и производстве мебели благодаря дешевизне, легкости, возобновляемости сырья. Однако низкая водостойкость материала сильно ограничивает возможности более широкого использования ДВП. Для увеличения водостойкости материала предлагается пропитка ДВП растворами гидрофобных сополимеров ГМА и АлМА. Использование сополимеров ГМА и АлМА для модификации ДВП позволяет получить гидрофобные покрытия на поверхности материала с достижением контактных углов до 120 и 160° на лицевой и обратной стороне, соответственно.

Водостойкость модифицированной ДВП оценивалась путем определения ее водопоглощения и набухания по толщине (по ГОСТ 19592-80). Из полученных данных можно делать вывод о том, что гидрофобизация ДВП в 3, 5 и 10 % растворах сополимера поли(ГМА-со-ЛМА) приводит к снижению водопоглощения материала через 6 часов выдерживания в воде до 22,1, 19,4 и 15,9 %, соответственно, в сравнении с исходным образцом, водопоглощение которого составило 66,4 %. Как

видно из рисунка 7, увеличение концентрации раствора сополимера от 3 % до 10 % незначительно влияет на снижение водопоглощения. Снижение водопоглощения связано с образованием тонкой пленки на поверхности материала, которая препятствует проникновению воды внутрь материала.

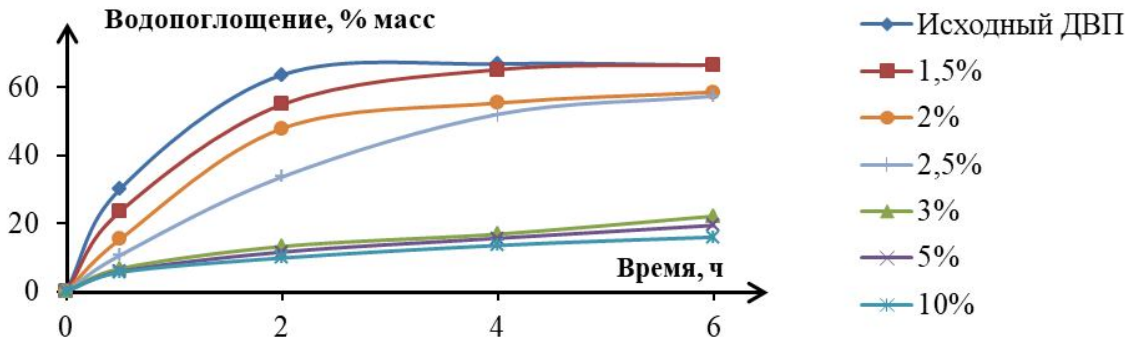



Рисунок 7 - Зависимость водопоглощения от времени экспозиции в воде для ДВП, модифицированной растворами сополимера поли(ГМА-со-ЛМА) концентрациями от 1,5 до 10 %.

Водостойкость ДВП также характеризуется набуханием по толщине после экспозиции в воде. Толщина исходной ДВП составляла 3 мм. Снижение набухания материала позволяет уменьшить подверженность ДВП деформациям после контакта с влагой.

Таблица 4 - Набухание по толщине для образцов ДВП, выдержанных в воде в течение 2 часов

| Концентрация раствора поли(ГМА-со-ЛМА), % масс. | Набухание по толщине после погружения в воду, % | Набухание по толщине после сушки, % | Отклонение по толщине, % |
|---|---|---|---|
| 0 | 30 | 25 | 3,4 |
| 1,5 | 25 | 3,3 | 3,4 |
| 3 | 5 | 1,7 | 1,7 |
| 5 | 0 | 0 | 1,7 |
| 10 | 0 | 0 | 1,7 |

Из результатов определения набухания ДВП при погружении в воду в течение 2 часов (таблица 4) видно, что модификация материала сополимером поли(ГМА-со-

ЛМА) приводит к снижению набухания материала и при использовании растворов сополимера с концентрациями 5 и 10 % материал не изменяет толщину.

В таблице 5 приведены сравнительные характеристики модификации ДВП раствором нефтеполимерной смолы фракции $C_9$* и растворами сополимера поли(ГМА-со-ЛМА). Как видно, в случае модификации ДВП сополимерами поли(ГМА-со-ЛМА) необходимы более мягкие условия обработки, сокращается время термообработки, при этом с использованием более низких концентраций сополимеров достигаются лучшие значения водопоглощения и набухания по толщине.

Таблица 5 - Сравнение условий модификации ДВП растворами нефтеполимерной смолы фракции $C_9$* и сополимера поли(ГМА-со-ЛМА) и характеристики модифицированной плиты

| Условия модификация | Модификация ДВП раствором | | | |
|---|---|---|---|---|
| | нефтеполимерной смолы* | сополимера поли(ГМА-со-ЛМА) | | |
| Концентрация раствора, % масс. | 55 | 3 | 5 | 10 |
| Температура пропитки, ºС | 80 | Комнатная | | |
| Температура термообработки, ºС | 170 | 140 | | |
| Продолжительность термообработки, час | 7 | 0,5 | | |
| Водопоглощение ДВП, % масс. | **13,41** | 13,2 | 11,5 | **9,8** |
| Набухание ДВП по толщине, % | **11,02** | 5 | 0÷1,7 | **0÷1,7** |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного диссертационного исследования выявлены закономерности формирования на поверхности целлюлозных материалов супергидрофобных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов. Совокупность полученных результатов позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Исследованы особенности модификации поверхности целлюлозосодержащих материалов сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов $C_4$-$C_{18}$ различного состава и строения и показано, что покрытия

* * Исследование свойств древесно-волокнистых плит, модифицированных нефтеполимерной смолой /А.И. Дмитренко [и др.] // Лесотехнический журнал, 2015. – Т. 5, № 2. – С. 120-131.

на их основе обладают супергидрофобными свойствами с достижением контактных углов до 165±2°, устойчивыми к действию агрессивных водных растворов, органических растворителей и абразивному воздействию.

2. Методами элементного анализа, гель-проникающей хроматографии, капиллярной вискозиметрии определены состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, морфологические особенности поверхностно-модифицированных материалов изучены сканирующей электронной микроскопией. Гидрофобные свойства и характеристики модифицированной ткани определены методами измерения контактного угла, водопоглощения, паропроницаемости.

3. Установлено, что привитые полимерные покрытия на основе поли(ГМА-со-ЛМА) обладают наиболее высоким контактным углом до 165±2° в сравнении с другими статистическими сополимерами ГМА и сохраняют супергидрофобные свойства при исследовании зависимости контактного угла капли воды в течение 78 часов, при полном погружении в воду в течение 250 часов, после 25 циклов стирки в растворе стирального порошка или 80 циклов абразивного воздействия.

4. Установлено, что супергидрофобные свойства полимерных покрытий на основе блок-сополимеров глицидилметакрилата и лаурилметакрилата, синтезированных методом ATRP, более стабильны к длительным контактам с водой, с кислыми (pH 2) и щелочными (pH 12) средами в сравнении со статистическими сополимерами.

5. Модификация поверхности ДВП растворами сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов позволяет получить гидрофобные покрытия с достижением контактных углов до 120 и 160° на лицевой и обратной стороне, соответственно, уменьшить водопоглощение в 4 раза в сравнении с исходной ДВП и предотвратить разбухание материала по толщине.

6. Целлюлозные материалы, модифицированные сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов, потенциально могут найти применение при производстве водоотталкивающей спецодежды, фильтров для разделения водонефтяных эмульсий, материалов для сбора нефтяных разливов с поверхности воды.

## Содержание диссертации изложено в основных публикациях

1. Гидрофобизация целлюлозосодержащих материалов фторакриловыми полимерами и жирными карбоновыми кислотами / Е.В. Брюзгин, В.В. Климов, О.В. Дворецкая, Дык Мань Ле, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87, вып. 8. - С. 1139-1146.

2. Исследование устойчивости гидрофобных свойств привитых полимерных покрытий на поверхности целлюлозных материалов / В.В. Климов, Е.В. Брюзгин, Дык Мань Ле, Е.А. Зеленова, Т.Х. Нгуен, А.В. Навроцкий, Х. Нишиде, И.А. Новаков // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. - № 5. - С. 27-31.

3. Модификация древесноволокнистой плиты сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакриалатов для повышения водостойкости материала / М.Д. Ле, П.О. Белухина, О.О. Белухина, Н.Г. Смирнова, В.В. Климов, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 12 (191). - С. 145-151.

4. Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface / E. Bryuzgin, V. Klimov, M.D. Le, T.H. Nguyen, A. Navrotskiy, I. Novakov // Surface Innovations. – 2017. – Vol. 5, I. 3. – P. 147-153.

5. Модификация хлопчатобумажной ткани сополимерами (фтор)алкилметакрилатов для получения супергидрофобных покрытий / М.Д. Ле, П.О. Белухина, О.О. Белухина, В.В. Климов, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 11 (206). - С. 117-125.

6. Сополимеры глицидилметакрилата для получения гидрофобных полимерных покрытий на поверхности бумаги и тканых материалов / Е.В. Брюзгин, В.В. Климов, Дык Мань Ле, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Лакокрасочная промышленность. - 2015. - № 6. - С. 32-35.

7. Изучение свойств супергидрофобных покрытий на поверхности целлюлозных материалов / Д.М. Ле, Е.В. Брюзгин, В.В. Климов, А.В. Навроцкий // VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры–2017» (г. Москва, 13-17 июня 2017 г.) : сб. тез. / РАН, Отделение химии и наук о материалах, Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям, МГУ им. М.В. Ломоносова, РФФИ. - Москва, 2017. - С. 615.

8. Изучение свойств супергидрофобных покрытий на поверхности хлопчатобумажной ткани / Дык Мань Ле, Е.А. Зеленова, В.В. Климов, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ`16 : сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 16-20 мая 2016 г.). В 3 т. Т. 1 / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2016. - С. 473-475.

Подписано в печать 26.04.2018 г. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Печать трафаретная. Печ. л.1,0. Тираж 100 экз. Заказ № ___

Опечатано в типографии ИУНЛ
Волгоградского государственного технического университета.
400005, г. Волгоград, просп. им. Ленина, 28, корп. № 7.