

СОПОЛИМЕР ПОЛИПЕРФТОРОКТИЛМЕТИЛСИЛОКСАН-ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАН: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Рохманка Т.Н.*, Голубев Г.С., Василевский В.П., Грушевенко Е.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии наук

*rokhmankatn@ips.ac.ru

Впервые подтверждена возможность введения перфтороктена-1 в полиметилгидросилоксан по реакции гидросилилирования, а также синтезашитых сополимеров полидецилметилсилоксан-полиперфтороктилметилсилоксан (ПДец-ПФОМС). На основании данных ЯМР определено количественное замещение связи Si-H в ПДец-ПФОМС. Изучены термические свойства и поверхностное натяжение по воде и n-бутанолу. Показано, что увеличение содержания фторсодержащих групп приводит к росту угла смачивания по n-бутанолу.

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, фторсилоксаны, полиметилперфтороктилсилоксан, липофобность.

POLYPERFLUOROOCXYLMETHYLSILOXANE-POLYDECYLMETHYLSILOXANE COPOLYMER: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Rokhmanka T.N., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Grushevenko E.A.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS

The possibility of the introduction of perfluorooctene-1 into polymethylhydrosiloxane by hydrosilylation reaction as well as the synthesis of cross-linked copolymers polydecylmethylsiloxane-polyperfluorooctylmethylsiloxane (PDec-PFOMS) was confirmed for the first time. The quantitative substitution of the Si-H bond in PDec-PFOMS was determined from NMR data. Thermal properties and surface tension against water and n-butanol were investigated. It is shown that an increase in the content of fluorine-containing groups leads to an increase in the wetting angle for n-butanol.

Keywords: polydecylmethylsiloxane, fluorosiloxanes, polymethylperfluorooctylsiloxane, lipophobicity.

Введение

В последние десятилетия большое внимание привлекает задача создания амфифобной поверхности, обладающей как гидрофобностью, так и липофобностью [1]. Создание липофобной поверхности, не смачиваемой органическими жидкостями, является более сложной задачей, в сравнении с созданием гидрофобной поверхности. Основная трудность заключается в более низком поверхностном натяжении органических жидкостей в сравнении с водой [2]. Подобного рода амфифобные мембраны применимы для задач опреснения воды, разделения нефти и воды [3] и выделения биобутанола из ферментационной смеси [4]. Однако разработка амфифобных мембран остается довольно сложной задачей.

Как правило, для увеличения гидрофобности и липофобности поверхности вводятся фторсодержащие соединения. Введение фторалкилфенильных соединений в полиакрилат позволило изменить свойства поверхности при сохранении механических свойств материала [5]. Кроме того, наличие фторорганических групп в боковых заместителях в таких полимерах придает им высокую термическую и химическую устойчивость, что позволяет использовать полимеры в средах, содержащих агрессивные компоненты или окислители [6]. Интерес к фторуглеродным заместителям обусловлен тем, что сополиме-

ры с такими боковыми группами образуют жидкокристаллические мезофазы [7], которые способствуют снижению биообрастания поверхности мембраны [8]. В ряде работ, посвященных синтезу фторсодержащих полисилоксанов отмечается изменение поверхностных свойств в отношении воды и спиртов [9–11]. Ввиду высокой проницаемости полисилоксанов данная полимерная матрица является хорошей основой для создания мембранных материалов с заданными поверхностными свойствами. В данной работе исследована возможность введения 1Н,1Н,2Н-перфтороктена-1 в боковую цепь полиметилгидросилоксана и создания сополимера с полидецилметилсилоксаном с целью получения материала с амфибными свойствами.

Эксперимент

Для синтеза образцов перфторированных силоксанов были использованы: полиметилгидросилоксан (ПМГС) ($M_n = 1900$ г/моль, ABCR, Германия); 1-децен (95 % мас., Sigma-Aldrich, США); изооктан (ХЧ, Компонент реактив, РФ); 1Н,1Н,2Н-перфторокт-1-ен (ПФО) (ООО НПО «ПиМ-Инвест», Россия), 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан комплекс платины (0), раствор в ксилоле (Sigma-Aldrich, США); полидиметилсилоксан винилтерминированный (ПДМС) ($M_n = 25000$ г/моль, Sigma-Aldrich, США), толуол (ХЧ, Компонент реактив, РФ).

Для синтеза образцов полимеров ПМГС смешивали с 15 % мас. раствором ПФО в толуоле. Соотношение ПФО к 1-децену варьировали в соотношении 2:98 – 50:50. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч. при температуре 60 °С в присутствии катализатора Карстеда. Затем к раствору добавляли 3 мас. % раствор ПДМС в толуоле. Продолжали перемешивание полученной реакционной смеси в течение 1 ч при 60 °С. После количество ПМГС в растворе доводили до стехиометрического соотношения и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Полимерные пленки получали путем полива полимерного раствора на поверхность глицерина и последующей сушки в нагревательном шкафу (FED 115, Binder, Германия) в течение 24 ч. при 80 °С.

С целью подтверждения включения в цепь полиметилгидросилоксана боковых заместителей (1-децена и ПФО) был проведен ЯМР анализ состава реакционной смеси после взаимодействия ПМГС и ПФО. Смесь ПМГС, бокового заместителя и катализатора Карстеда готовили аналогично п. 2.2 с применением $CDCl_3$ в качестве растворителя. Спектры ЯМР 1H высокого разрешения были получены для растворов в $CDCl_3$, в соответствии со стандартной процедурой на спектрометре ЯМР Bruker AVANCE III HD 400.

Для характеристики структуры и морфологии мембран был использован метод энергодисперсионного анализа. Анализ проводился на установке «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM» (США). Сколы мембран получали разламыванием их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя «Cressington 108 auto Sputter Coater» (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0,01 мбар) наносился тонкий (5-10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съёмке микрофотографий составляло 15 кэВ.

Калориметрические исследования выполнялись на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы «Mettler Toledo» марки DSC823 при скорости изменения температуры 10 град/мин. в атмосфере аргона в диапазоне температур от –100 до 50 °С.

Измерения краевых углов смачивания проводили стандартным методом лежащей капли на гониометре ЛК-1 производства ООО «НПЦ Открытая наука» (Красногорск, Россия). Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для прямого расчета углов по уравнению Юнга–Лапласа осуществлялась с помощью программы DropShare. Погрешность измерений составляла $\pm 2^\circ$. Температура, при которой проводились эксперименты равнялась температуре окружающей среды и составляла 21 ± 2 °С.

Результаты и их обсуждение

С целью исследования возможности введения ПФО-групп в ПМГС по реакции гидросилилирования были получены образцы несшитых полимеров с различным теоретическим соотношением ПФО:1-децен = 10:90, 90:10 и 100:0 (здесь и далее 10ПФО, 90ПФО и 100ПФО, соответственно) (рис. 1).

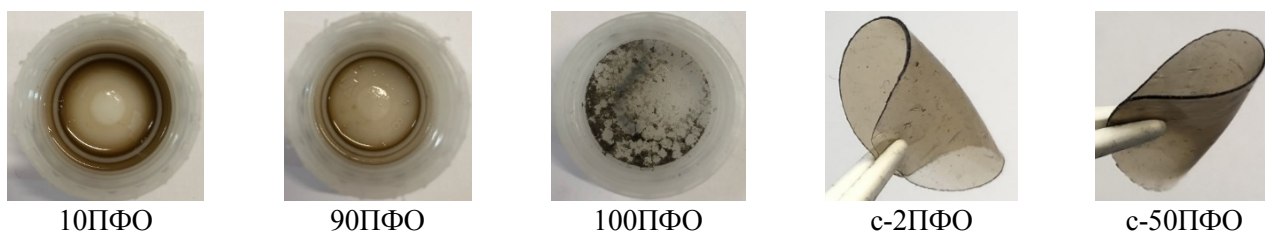


Рис. 1. Фотографии несшитых (ХПФО) и сшитых (с-ХПФО) образцов фторсодержащих силиконов

Несшитые пленки характеризовались плохими механическими свойствами, связанными с низкой молекулярной массой исходного ПМГС (1900 г/моль). Образование однородной пленки наблюдалось для образца 10ПФО и 90ПФО. При синтезе 100ПФО было обнаружено расслоение полимера в растворе и выпадение осадка. На основании чего был сделан вывод, что данный метод не подходит для синтеза ППФОМС.

Протекание реакции гидросилилирования оценивали на основании анализа спектров ^1H ЯМР (рис. 2). Химический сдвиг 7,26 ppm соответствует растворителю – CDCl_3 . Химические сдвиги, характерные для ПМГС расположены в областях 4,74, 0,22 и 0,13 ppm и относятся к атомам водорода групп Si-H , Si-CH_3 и $\text{Si-(CH}_3)_3$, соответственно.

Для сравнения был также получен спектр для ПДецМС, на котором присутствуют характерные признаки замещения связей Si-H на связи C-C и включения в боковую цепь алифатического заместителя: 1,32 ppm ($-\text{CH}^*_2-$); 0,58 ppm ($-\text{Si-CH}^*_2-$) и триплет 0,94 ppm (группа $-\text{CH}^*_3$ в алифатической цепи). Присутствие мультиплета в спектре образца ПДецМС в области 5 ppm, соответствующего атому водорода при конечном атоме углерода с двойной связью, говорит о наличии непрореагировавшего 1-децена. Об этом же свидетельствует наличие пика в районе 4,77-4,79 ppm, соответствующего $-\text{Si-H}^*$. При анализе ^1H ЯМР спектров образцов 5ПФО и 90ПФО были обнаружены пики, соответствующие образованию сополимера П(ДецМС-ПФОМС). Наблюдаются характерные признаки присоединения к силиконовой цепи фторированного (4,94 ppm – $-\text{CH}^*_2\text{-CF}_2-$) и алкильного (1,47 ppm – $-\text{CH}^*_2-$ и 1,08 ppm – $-\text{CH}^*_3$) заместителей.

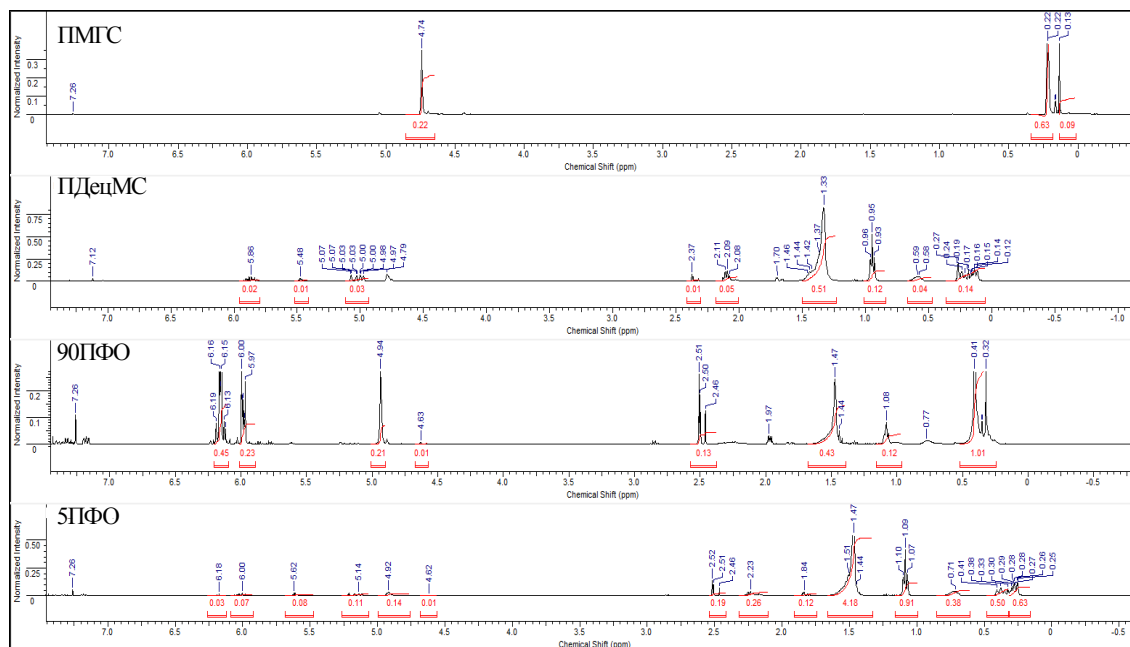


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры образцов ПМГС, ПДецМС, 90ПФО и 5ПФО

Пики в областях 6,00 и 5,97 ppm соответствуют двум концевым атомам водорода при двойной углеродной связи ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$) в непрореагировавшем ПФО. Пик в области 6,15–6,16 ppm соответствует атому водорода при двойной связи ($=\text{CH}-$), а также характерный непрореагировавшему ПФО. В области химических сдвигов 5,59–5,63 находится группа пиков, соответствующих водороду при β атоме углерода

после двойной связи (=СН-) от непрореагировавшего 1-децена. Пики, характерные исходному ПМГС обнаружены на спектре в областях, аналогичных спектру индивидуального вещества, что свидетельствует об избыточном добавлении боковых агентов в реакционную смесь.

Полноту протекания реакции гидросилилирования оценивали по остаточному содержанию Si-H связи в исследованных образцах полимера, степень превращения ПФО определяли, исходя из возникновения новых химических сдвигов на спектрах, соответствующих атомам водорода при углероде, соседствующем с атомом кремния и фтора (табл. 1).

Таблица 1

Степень замещения и превращения образцов 90ПФО и 5ПФО

Полимер до сшивки	Степень замещения Si-H связи ПМГС, %	Степень превращения C=C связи ПФО, %
90ПФО	99	–
5ПФО	99	97

Стоит отметить, что для образца 5ПФО наблюдается практически количественное превращение F-содержащих заместителей и Si-H связи в ПМГС. Для образца 90ПФО долю непрореагировавшего фторсодержащего заместителя не удалось определить, ввиду различных интегральных интенсивностей атомов водорода при двойной связи от исходного ПФО. Подобное может происходить из-за протекания реакции гидродефторирования фторсодержащего соединения в присутствии платинового катализатора и изменения местоположения двойной связи [12].

На основании данных о возможности введения в силоксаны количества ПФО до 90 % мол. был синтезирован ряд сшитых пленок фторсодержащих полимеров с соотношением ПФО:1-децен=2:50 (рис. 1). Полученные сшитые образцы как с минимальным (2 % мол.), так и с максимальным (50 % мол.) содержанием ПФО обладают механической прочностью и гибкостью, что делает их потенциально применимыми для изготовления мембран.

Элементный анализ поверхности, проведенный с помощью энергодисперсионного анализа сшитых образцов фторсодержащих полисилоксанов, представлен в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав полученных образцов полимеров

Полимер	Элемент, Atomic Conc.			
	C	O	Si	F
c-5ПФО	69,2	11,8	18,9	0,082
c-10ПФО	69,9	11,4	18,7	0,092
c-20ПФО	67,6	11,7	18,4	0,327
c-50ПФО	59,6	11,3	18,8	4,2

Можно увидеть, что для всех исследуемых образцов характерно наличие атомов фтора, что говорит о наличии ПФО в сшитом образце, а также его детектировании на поверхности пленки полимера. Максимальное значение атомной концентрации фтора наблюдается для образца 50ПФО. Уменьшение атомов углерода, характерное образцу 50ПФО вызвано уменьшением количества, вводимого децильного заместителя, имеющего более длинную углеродную цепь (10С), чем ПФО (8С).

Термограммы, полученные для сшитых образцов фторсодержащих полисилоксанов, демонстрируют наличие пика плавления в полимерах (рис. 3).

Стоит отметить, что введение ПФО в боковую цепь немного снижает интенсивность пика плавления не оказывает принципиального влияния на его форму и температуру. В работе [13] для ПДецМС такой пик плавления был соотнесен с мезофазой, образованной боковыми заместителями при пониженных температурах.

Для определения смачиваемости полученных образцов сополимеров П(Дец-ПФО)МС были исследованы контактные углы смачивания по воде, а также по органическим растворителям – этанолу, ацетону и бутанолу. Было показано, что ведение ПФО в боковую цепь полиметилсилоксана приводит к изменению величины контактного угла смачивания по воде, ацетону, этанолу и н-бутанолу (табл. 3).

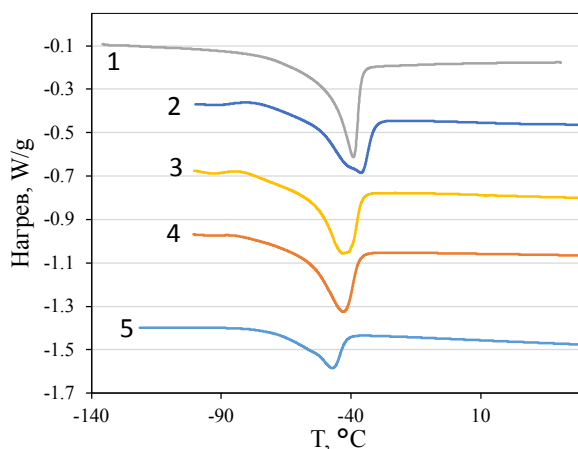


Рис. 3. Термограммы образцов: 1 – ПДецМС; 2 – с-5ПФО; 3 – с-10ПФО; 4 – с-20ПФО; 5 – с-50ПФО

Таблица 3

Контактные углы смачивания по воде, ацетону, этанолу и н-бутанолу для синтезированных сшитых образцов фторсодержащих полисилоксанов

Пленка	Вода	Ацетон	Этанол	Бутанол
ПДецМС	106±2	36±2	38±2,0	20±2,0
с-2ПФО	102±1	37±1	38±1,0	22±1,1
с-5ПФО	101±1	38±1	39±1,3	26±0,9
с-10ПФО	103±1	34±2	40±0,6	28±1,0
с-20ПФО	101±1	28±1	41±0,8	28±1,2
с-50ПФО	93±1	28±1	42±1,0	28±1,0

Увеличение содержания ПФО в полимере с 2 до 50 % мол. приводит к снижению контактного угла с 102±1° до 93±1° по воде и с 37±1° до 28±1° по ацетону. Контактные углы по этанолу и н-бутанолу напротив возрастают с 38±2° до 42±1° по этанолу и с 20±2° до 28±1° по н-бутанолу.

Выводы

Впервые исследована принципиальная возможность введения перфторированных групп (до 90 % мол.) в боковую цепь полисилоксанов по реакции гидросилилирования ПМГС. Методом ЯМР спектроскопии было показано, что для образца 5ПФО наблюдается практически количественное превращение F-содержащих заместителей и Si-H связи в ПМГС. Был синтезирован ряд сшитых пленок фторсодержащих полимеров с соотношением ПФО:1-децен=2:50. Полученные сшитые образцы как с минимальным (2 % мол.), так и с максимальным (50 % мол.) содержанием ПФО обладают механической прочностью и гибкостью. Данные ДСК демонстрируют смешение заместителей боковой цепи и характеризуют синтезированные сополимеры одной температурой плавления мезофазы, образованной боковыми заместителями. По данным элементного анализа можно однозначно судить о внедрении фторсодержащих заместителей в цепь полиметилсилоксана и наличии фтора на поверхности полимерной пленки. Получение сополимера П(Дец-ПФО)МС с различным соотношением ПФО:децил в цепи позволяет варьировать поверхностные свойства пленки и получать материалы с характерной для полисилоксанов гидрофобностью и липофобностью, характерной для фторированных полимеров. Синтезированные сополи-

меры П(Дец-ПФО)МС перспективны для создания мембран эффективных в процессе первапорационного разделения ферментационных смесей устойчивых к засорению и биодеградации.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10332, <https://rscf.ru/project/22-79-10332/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН.

Библиография

1. Chu Z., Seeger S. Superamphiphobic surfaces // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43, N 8. P. 2784–2798.
2. Tuteja A. et al. Designing superoleophobic surfaces // *Science.* 2007. V. 318, N 5856. P. 1618–1622.
3. Yao M. et al. A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation // *Desalination.* 2020. V. 479. P. 114312.
4. Zhu H. et al. Fluorinated PDMS membrane with anti-biofouling property for in-situ biobutanol recovery from fermentation-pervaporation coupled process // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 609. P. 118225.
5. Andruzzi L. et al. Synthesis and structure characterization of liquid crystalline polyacrylates with unconventional fluoroalkylphenyl mesogens // *Macromol.* 2001. V. 34, N 22. P. 7707–7714.
6. Карпов Г.О. и др. Синтез и метатезисная полимеризация циклоаддукта на основе квадрициклана и перфтороктена-1 // *Высокомолекулярные соединения Б.* 2019. Т. 61, № 3. С. 233–240.
7. Li X. et al. Semifluorinated aromatic side-group polystyrene-based block copolymers: bulk structure and surface orientation studies // *Macromol.* 2002. V. 35, N 21. P. 8078–8087.
8. Yonehara Y., Momiya I. Introduction of new technology for foulant-release coatings // *Proc. PRA Third Asia-Pacific Conf. 'Advances in Coatings, Inks and Adhesives Technology'*, Singapore. 1993. V. 15. P. 11.
9. Marabotti I. et al. Fluorinated/siloxane copolymer blends for fouling release: chemical characterization and biological evaluation with algae and barnacles // *Biofouling.* 2009. V. 25, N 6. P. 481–493.
10. Bertolucci M. et al. Wetting Behavior of Films of New Fluorinated Styrene–Siloxane Block Copolymers // *Macromol.* 2004. V. 37, N 10. P. 3666–3672.
11. Овчарова А.А. и др. Пористые волоконные мембраны с варьируемыми гидрофобно-гидрофильными свойствами поверхности для мембранных контакторов газ–жидкость // *Мембраны и мембранные технологии.* 2016. Т. 6. № 4. С. 418–426.
12. Pavlenko N.V. et al. Catalytic Hydrosilylation of Hydrofluoroolefins (HFOs): Synthesis of New Fluorinated Silanes and Diversity of their Synthetic Character // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020, N 33. P. 5425–5435.
13. Borisov I.L. et al. Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 22. P. 100598.