

УДК 541(64+183)

ПОВЕРХНОСТНОЕ ПЕРФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

© 2005 г. Л. Л. Гервиц*, А. И. Виленский**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 01.02.2005 г.
Принята в печать 02.05.2005 г.

Разработан новый способ поверхностной модификации полимерных мембран методом перфторалкилирования с помощью перфтор-2,4-диметил-3-этил-3-пентильного радикала. На примере трековых мембран установлено снижение поверхностной энергии и многократное повышение химической стойкости без заметного изменения размера пор.

Для снижения поверхностной энергии полимеров с целью придания им водо- и маслоотталкивающих свойств, снижения адгезионных и адсорбционных характеристик используются различные способы модификации полимеров. Среди них наибольшее распространение получили методы, заключающиеся в нанесении тонких слоев полимера, обладающего требуемыми свойствами. В ряде случаев покрытие наносится из раствора нужного полимера в подходящем органическом растворителе и в сочетании с другими веществами, обеспечивающими прочность сцепления с материалом подложки [1].

Известны способы гидрофобизации полимеров путем полимеризации на их поверхности фторсодержащих мономеров с помощью различных физических методов инициирования реакции. Этот подход обеспечивает прочное сцепление модифицирующего слоя с полимерной подложкой. Например, плазменная полимеризация перфторбутилена на поверхности полимерных изделий позволяет снизить поверхностную энергию последних до 22–24 Дж/м² [2, 3].

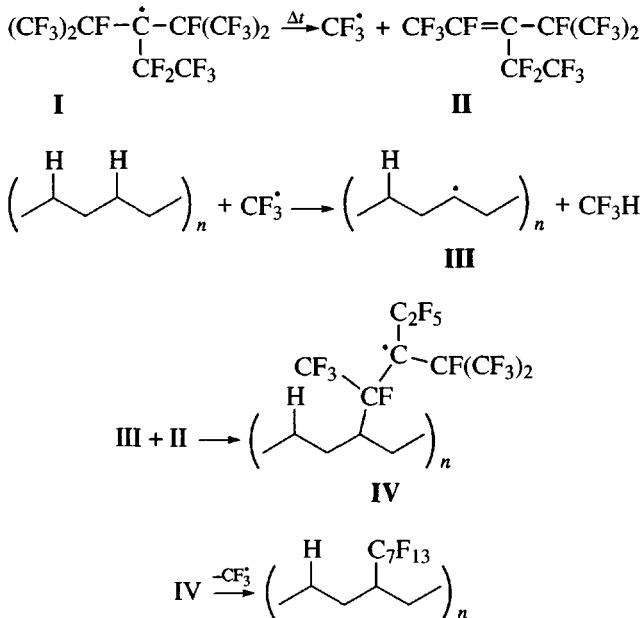
Широко известен также метод гидрофобизации различных поверхностей, включая полимерные, пу-

тем обработки их перфторалкилсодержащими силинами R_fSiX_3 , содержащими легко уходящие группы. Если обрабатываемая поверхность содержит свободные гидроксильные или аминогруппы, то в результате химической реакции образуется ковалентная связь, обеспечивающая прочное сцепление монослоя с подложкой [4, 5].

Данная работа посвящена модифицированию поверхности полимеров и полимерных мембран без изменения свойств полимерной матрицы путем присоединения к структурным элементам полимерной цепи фторсодержащих фрагментов, содержащих трифторметильные группы [6, 7]. Данный процесс осуществляется при использовании стабильного перфтор-2,4-диметил-3-этил-3-пентильного радикала – устойчивого соединения, которое может храниться при комнатной температуре неограниченное время.

Такой радикал был получен в 1985 г. Scherer с сотрудниками фторированием смеси тримеров гексафтормопилена [8]. При обработке полимерных материалов раствором данного радикала в перфторированном растворителе при температуре >80°C происходит перфторалкилирование поверхности полимера. Предполагается следующий механизм этой реакции:

E-mail: nikana@ineos.ac.ru (Гервиц Лев Львович); vilensk@mail.ru (Виленский Александр Исаакович).



На первой стадии перфтор-2,4-диметил-3-этил-3-пентильный радикал I распадается при нагревании с образованием трифторметильного радикала и перфтор-2-метил-3-этилпентена-3 II. Трифторметильные радикалы в результате взаимодействия с полимерной поверхностью образуют радикальные центры в полимерной цепи III, способные вступать в реакцию с имеющимися в объеме раствора электрофильными молекулами перфторолефина II. Радикал III атакует двойную связь перфторолефина II, а вновь образовавшийся радикал IV в условиях реакции стабилизируется элиминированием нового трифторметильного радикала. В результате на поверхности формируется монослой, состоящий из перфторалкильных групп, ковалентно связанных с полимерной подложкой.

Наблюдается изменение свойств обработанной поверхности полимеров и полимерных мембран, что проявляется в существенном увеличении краевых углов смачивания водой этих поверхностей. Кроме того, поверхность приобретает олеофобные свойства (ограниченно смачивается тетрадеканом). Анализ модифицированных поверхностей методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии объективно свидетельствует о появлении в структуре внешнего полимерного слоя фрагментов, содержащих трифторметильные группы. Данным методом были модифицированы ПП, ПЭ, ПЭТФ, ПК, различные полисульфоны,

производные целлюлозы и ряд мембран из перечисленных полимеров.

Более подробно влияние перфторалкилирования на химическую стойкость к растворам щелочей изучено на пленке ПЭТФ (как на контрольной, так и на облученной ионами Хе с плотностью облучения 10^9 см^{-2}) и на трековых мембранах из того же полимера.

На рис. 1 представлена зависимость потери массы ПЭТФ от продолжительности травления в растворе KOH. Из нее следует, что несмотря на изменение массы модифицированного образца при контакте с раствором KOH (0.5 моль/л) при 70°C его травление (такое же, как и контрольного образца) начинается только через 5 ч.

Облученная пленка после фторалкилирования не только приобретает новые поверхностные свойства, но и становится проницаемой по отношению к воде. В зависимости от условий фторалкилирования диаметр пор, измеренный по Хагену-Пузейлю, составляет 0,001–0,05 мкм, поскольку при фторалкилировании продуктов радиолиза в области треков они легко уходят из зоны треков в перфторированный растворитель, имеющий существенно более низкое поверхностное натяжение по сравнению с обычными органическими растворителями.

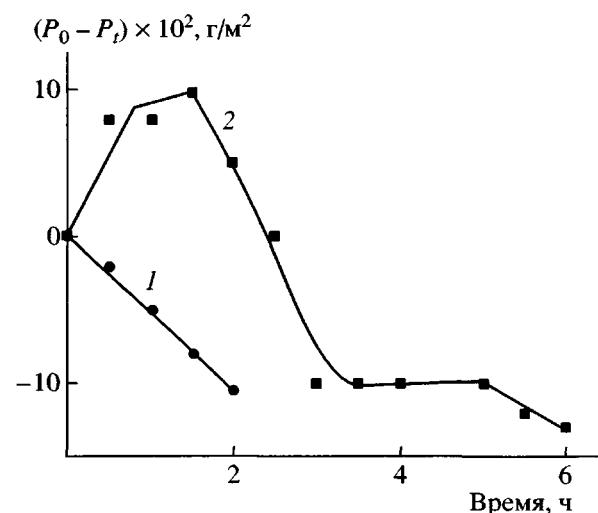


Рис. 1. Зависимость потери массы ПЭТФ от продолжительности травления в растворе KOH (0.5 моль/л) при 70°C: 1 – контрольный образец, 2 – модифицированный.

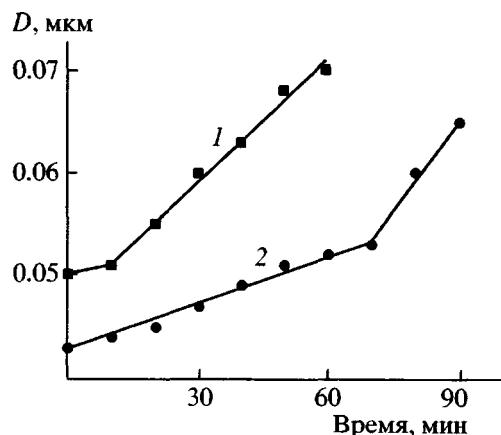


Рис. 2. Зависимость диаметра трековой мембранны с диаметром пор 0.05 мкм от продолжительности травления в растворе KOH (0.25 моль/л) при 70°C: 1 – контрольная мембрана; 2 – модифицированная.

Исследование химической стойкости модифицированных ПЭТФ трековых мембран проводилось путем измерения зависимости диаметра треков от продолжительности травления их в растворе щелочи (рис. 2). Измерения выполнены на мембранах со средним диаметром пор 0.05 мкм. Из рисунка следует, что модификация поверхности мембранны приводит к небольшому (до 0.043 мкм) уменьшению среднего диаметра пор. Скорость травления модифицированной мембранны в течение 70 мин в 2 раза меньше, чем у контрольной мембранны. Через 70 мин размеры пор обеих мембран и скорость их травления становятся одинаковыми.

Электрокинетические измерения на этой мембране показали, что потенциал протекания мембранны не изменяется после ее модификации указанным выше методом. Это означает, что отрицательный заряд поверхности трековой мембранны из ПЭТФ после ее перфторалкилирования остается прежним. Эти данные еще раз под-

тверждают, что модификация полимера происходит за счет разрушения связей C–H. Гидроксильные и карбоксильные группы, которые определяют заряд поверхности, в реакции участия не принимают.

В результате проведенных исследований по модификации поверхности ПЭТФ установлено, что краевой угол смачивания возрастает от 70° до 95°, алкилфторированию подвергается не только поверхность, но и поры мембранны с диаметром менее 0.05 мкм, химическая стойкость по отношению к растворам щелочей возрастает многократно. Предлагаемый метод легко доступен и может быть использован в промышленности.

Авторы признательны П.Ю. Апелю и Б.В. Мchedлишвили за возможность выполнить настоящее исследование на пленке ПЭТФ, облученной в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) и В.В. Березкину за электрокинетические измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown J.F. Pat. 6495624 USA. 2002; pat. 5853894 USA. 1998; pat. 5171611 USA. 1992.
2. Bohnert G. L., Fowler B.C., Horbett T.A., Hoffman A.S. // J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 1990. V. 1. № 4. P. 279.
3. Degen P.J. Pat. 4954256 USA. 1990.
4. Goodwin G.B. Pat. 5674967 USA. 1997; pat. 5688864. USA. 1997.
5. Китаева Н.К., Миняйло Л.В., Бананова Е.А., Жданов Г.С. // Тез. докл. Всерос. науч. конф. "Мембранны-2004". 2004. С. 175.
6. Гервиц Л.Л. Заявка 2003119281. 2003. Россия.
7. Гервиц Л.Л., Виленский А.И. // Тез. докл. Всерос. науч. конф. "Мембранны-2004". 2004. С. 182.
8. Scherer K.V., jr., Ono T., Yamanuchi K., Fernandes R., Henderson P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 718.

Surface Perfluoroalkylation of Polymeric Membranes

L. L. Hervits* and A. I. Vilenskii**

* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

** Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

Abstract—A new method for surface modification of polymer membranes by perfluoroalkylation with the use of a perfluoro-2,4-dimethyl-3-ethyl-3-pentyl radical was developed. Using track membranes as a example, it was shown that the surface energy decreases and the chemical resistance increase by many times without a significant change in the pore size.