

УДК 541.64:547.39

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ НА СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ И ЛИОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. Ю. Д. Григорьева^а, О. В. Коляганова^а, В. В. Климов^{а,*}, Е. В. Брюзгин^а,
А. В. Навроцкий^а, И. А. Новаков^а

^аВолгоградский государственный технический университет.

400005 Волгоград, пр. им. Ленина, 28

*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

В качестве альтернативы фторированным модификаторам для эффективного снижения свободной энергии поверхности предлагается использование реакционноспособных сополимеров на основе глицидилметакрилата и алкилметакрилатов с различной длиной алкильного заместителя (C6–C18). Показано влияние строения и состава сополимеров на свободную энергию поверхности и работу адгезии к полярным и дисперсионным тестовым жидкостям. На гладкой поверхности полимерные покрытия на основе функциональных сополимеров характеризуются низкими значениями свободной энергии поверхности (до 19 мН/м) и обеспечивают достижение высокогидрофобного состояния смачивания с контактными углами до 105°. Исследована устойчивость супергидрофобного состояния полимерных покрытий на текстурированной поверхности алюминия марки АМГ2М с начальными углами смачивания до 168°¹.

DOI: 10.31857/S2308114724010017, EDN: MGLENB

ВВЕДЕНИЕ

Свободная энергия поверхности является одним из наиболее важных свойств, определяющих смачиваемость, трение и адгезию поверхности субстратов [1–4]. Материалы с низкой поверхностной энергией могут быть использованы в качестве водоотталкивающих, антикоррозионных, противообрастающих и самоочищающихся покрытий [5–8]. В связи с этим одной из актуальных областей исследований является направленное изменение свойств границы раздела фаз, позволяющее управлять лиофильными характеристиками поверхности, в частности придавать привычным материалам водоотталкивающие свойства [9, 10]. В качестве модификаторов поверхности наиболее привлекательным является использование полимеров, которые не только обеспечивают снижение свободной энергии, но и позволяют придать поверхности специфические свойства полимерного материала за счет макромолекулярной структуры и возможности регулирования состава в процессе синтеза.

Смачиваемость является фундаментальным свойством поверхности твердого тела, определяемым межмолекулярными взаимодействиями и характеризующим степень смачивания поверхности каплей жидкости [11]. Количественно смачивание характеризуется контактным углом на границе раздела трех фаз: твердого тела, жидкости и пара [12, 13]. Согласно теории Юнга, применимой только к идеально гладкой поверхности [14], в зависимости от контактного угла твердые поверхности подразделяют на гидрофильные, с углами смачивания до 90°, и гидрофобные, с углами смачивания более 90°.

В зависимости от топографии и химического состава приповерхностного слоя возможно достижение предельных состояний смачивания – супергидрофильности (полное смачивание) и супергидрофобности (полное несмачивание) [15–18]. Влияние шероховатости поверхности на ее смачиваемость описывают две основные теории: модель Вензеля [19, 20] и модель Касси–Бакстера [21, 22]. Для одной и той же топологии поверхности основной вклад в гидрофобные свойства вносит поверхностная энергия подложки, и чем она ниже, тем большее будут контактные углы. Низкая поверхностная энергия

¹ Дополнительные материалы доступны по DOI статьи: 10.31857/S2308114724010017.

снижает работу адгезии и, следовательно, увеличивает водоотталкивающие свойства [23].

Известно, что крайне низкими значениями поверхностной энергии характеризуются полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (порядка 10 мН/м) [24, 25], а также полимеры на основе силанов и метакрилатов с алкильными, фторалкильными и перфторалкильными заместителями [26–30]. Основным ограничением их применения является низкая адгезия к поверхности субстратов.

Наибольший интерес представляют полимерные модификаторы, которые не только обеспечивают снижение поверхностной энергии, но и способны к ковалентному закреплению на поверхности субстрата. Ранее нашей научной группой было исследовано влияние состава реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов на свободную поверхностную энергию и лиофильные свойства полимерных покрытий на их основе [31]. Показано, что на гладкой поверхности покрытия на основе данных сополимеров с содержанием атомов фтора в мономерном звене от 3 до 7 характеризуются значениями свободной энергии поверхности (от 25 до 13 мН/м), сравнимыми с таковыми для полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов и перфторакрилатов. Стоит заметить, что, несмотря на признание перфторированных соединений предпочтительными модификаторами для изготовления супергидрофобных поверхностей из-за их низкой свободной поверхностной энергии [32,], их существенным недостатком является дороговизна. Кроме того, необходимо отметить, что одно из актуальных направлений развития современной химии — отказ от перфторированных соединений [34–37].

В качестве альтернативных агентов снижения свободной энергии поверхности могут быть использованы полимеры, содержащие углеводородные заместители. Например, в работе [38] проведено исследование влияния длины алкильного заместителя в ряду полиалкилметакрилатов (С6–С20) на гидрофобные свойства поверхности. Полученные покрытия характеризуются высокогидрофобным состоянием с контактным углом до 120°, недостатком данных систем является формирование покрытий только за счет адгезии. В работе [8] в качестве гидрофобных полимерных агентов синтезированы сополимеры полидиметилсилоксана с рядом алкил(мет)акрилатов, обеспечивающие снижение свободной энергии поверхности до 28,6 мН/м.

В ряде работ авторы не проводят исследования свободной энергии поверхности полимерных покрытий или получают композиционные

покрытия на основе полимерного модификатора с наполнителями, для которых исследование свободной энергии поверхности некорректно. Например, в работе [17] получено супергидрофобное нанокompозитное покрытие с использованием модифицированных наночастиц диоксида кремния и сополимера метилметакрилата и додецилметакрилата. Необходимо отметить, что данные по исследованию других полимеров в качестве эффективных агентов снижения свободной энергии поверхности в литературе представлены фрагментарно (например, полистирол [39], полиметилметакрилат [40]).

В данной работе в качестве альтернативы фторированным модификаторам предлагается применять сополимеры алкилметакрилатов (АлМА) с глицидилметакрилатом (ГМА), являющиеся перспективными агентами снижения свободной энергии поверхности и позволяющие придать модифицированной поверхности гидрофобные свойства. Входящие в состав сополимеров углеводородные заместители АлМА отвечают за снижение поверхностной энергии, а эпоксидные группы обеспечивают ковалентное закрепление модификатора на поверхности субстрата [41–43]. Цель настоящей работы — изучение влияния структуры ряда алкилметакрилатов (С6–С18) и состава сополимеров при варьировании содержания якорного и функционального сомономеров на изменение поверхностной энергии и устойчивость супергидрофобного состояния.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы и реактивы

В исследовании поверхностной энергии использовали предметные стекла для микроскопа размером 20 × 10 мм, а в исследованиях угла смачивания — образцы алюминия марки АМГ2М (с содержанием магния порядка 2%) размером 20 × 10 мм и толщиной 0.8 мм. Растворителями служили метилэтилкетон (99%, ч), метанол (99.5%, х.ч.) фирмы “Вектон”, деионизированная вода, диодметан (99%) фирмы “Aldrich”, этиленгликоль (99.6 %) фирмы “Компонент-Реактив”, пропиленкарбонат (99.5 %) фирмы “Acros Organics” и соляная кислота (38%) фирмы “Вектон”.

Глицидилметакрилат (ГМА, 97%) перед применением перегоняли под вакуумом при 50°C. Гексилметакрилат (ГеМА), 98%; децилметакрилат (ДМА), 95%; лаурилметакрилат (ЛМА), 96%; тетрадецилметакрилат (ТДМА), 96%; стеарилметакрилат (СМА), 97% и ДАК, 98% фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Синтез статистических сополимеров ГМА и АлМА, и модификация материалов

Статистические сополимеры ГМА и АлМА синтезировали в метилэтилкетоне при мольном соотношениях ГМА : АлМА (9, 4, 2.5, 2, 1.5) : 1 и общей концентрации мономеров 1 моль/л при 70°C в течение 24 ч. Инициатором служил ДАК. Соплимеры ГМА и АлМА высаживали в холодный метанол, затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Растворы сополимеров готовили в метилэтилкетоне согласно методике, описанной ранее [44].

Закрепление синтезированных сополимеров на поверхности стекла

Образцы стекла предварительно промывали мыльным раствором, затем дистиллированной водой и сушили в термошкафу при 80 °С в течение 30 мин. Далее высушенные стекла подвергали обработке кислородной плазмой низкого давления на приборе фирмы “Diener” модели FemtoPCSE в течение 15 мин при рабочем давлении 0.3 мбар. Очищенные образцы погружали в 3 мас. % растворы сополимеров ГМА и АлМА на 1 ч. Затем стекла извлекали из растворов модификаторов, сушили на воздухе в течение 1 мин для удаления растворителя с поверхности и помещали в чашки Петри для дальнейшей термической обработки при 140°C в течение 1 ч.

Закрепление синтезированных сополимеров на поверхности текстурированного алюминия

Предварительную очистку поверхности алюминия проводили согласно методике [45]. Поверхность алюминия текстурировали путем травления раствором соляной кислоты с концентрацией 5 М. Отмывание от кислоты и продуктов травления осуществляли кипячением в деионизированной воде. Далее образцы алюминия помещали на 40 мин в термошкаф, нагретый до 140°C. Модификацию поверхности алюминия сополимерами ГМА и АлМА проводили по методике, описанной выше для стекол.

Методы исследования

Состав синтезированных сополимеров исследовали на CHNOS-элементном анализаторе фирмы “Vario EL Cube” (Германия) методом “2 мг 70 с”. Время анализа одного образца 10 мин, расход He 230 мл/мин, расход O₂ 38 мл/мин, время подачи кислорода 70 с. Температура окислительной и восстановительной колонок составляла 1150° и 850°C соответственно. Соотношение звеньев сомономеров рассчитывали из

измеренного массового содержания углерода в сополимере ω_c по формуле

$$\omega_c(M_1 + M_2) - M_c \times N_{c1} + x \times M_c \times N_{c1}, (1)$$

где M_1 и M_2 – молекулярная масса мономеров, M_c – атомный вес углерода, N_{c1} и N_{c2} – число атомов углерода в сомономерном звене, x – отношение количества звеньев мономера с молекулярной массой M_2 к числу звеньев мономера с молекулярной массой M_1 в сополимере.

Морфологические особенности и химический состав поверхности модифицированных образцов алюминия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе “Versa 3D” (FEI, США), оснащенном энергодисперсионным микроанализатором “EDAX Apollo X”, в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10–80 Па, ускоряющем напряжении 10–20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе “Solver Pro” (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Изображения обрабатывали с помощью программы WSxM [46]. АСМ-анализ выполняли как минимум для трех различных участков на поверхности.

Краевой угла смачивания и поверхностную энергию определяли на приборе фирмы “DataPhysics” марки OCA 15 EC со встроенным программным обеспечением SCA 20 для расчета свободной энергии поверхности и базой данных о поверхностном натяжении различных жидкостей. Измерения проводили путем нанесения каплей деионизированной воды, дийодметана, этиленгликоля и пропиленкарбоната объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисления угла смачивания сидячей капли по методу Юнга–Лапласа. По результатам шести–восьми измерений вычисляли среднеарифметическое значение контактного угла.

Динамические исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов на длительных интервалах времени выполняли в ячейке, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проводить исследования изменения угла смачивания на длительных интервалах времени. Измерения контактного угла выполняли в соответствии с методикой, описанной выше.

Для расчета свободной поверхностной энергии был выбран метод Оуэнса, Вендта, Рабеля и

Кельбла (Owens–Wendt–Rabel–Kaelble), который является стандартной методикой для гидрофобных материалов, использующей значения краевых углов смачивания минимум двух жидкостей [47, 48]. Данный метод является универсальным для полимерных покрытий и позволяет рассчитывать вклады дисперсионной и полярной составляющей. Расчет проводили с помощью программного обеспечения Data Physics SCA 20.

Углы смачивания поверхности, модифицированной сополимерами, определяли для четырех жидкостей с различными значениями дисперсионной и полярной составляющей поверхностного натяжения. В качестве полярной жидкости использовали деионизированную воду, а в качестве дисперсионных жидкостей — дийодметан, этиленгликоль и пропиленкарбонат.

Работу адгезии, т.е. работу, затраченную на преодоление сил сцепления при разделении частиц двух разнородных поверхностей, с точки зрения контактного угла и поверхностного натяжения, рассчитывали с помощью программного обеспечения DataPhysics SCA 20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Придание водоотталкивающих свойств поверхности субстрата возможно за счет многомолекулярной микроструктуры приповерхностного слоя и химического состава поверхности. Необходимо отметить, что независимо от микротекстуры поверхности изменение гидрофобных свойств можно регулировать только варьированием химического состава поверхности, и на гладкой поверхности возможно достижение высокогидрофобного состояния с контактными углами до 120°. Соплимеры на основе алкилметакрилатов, содержащие углеводородные заместители (C6–C18), являются перспективными агентами снижения свободной энергии поверхности и могут быть альтернативой фторированным полимерам. Это обуславливает необходимость изучения свободной энергии поверхности в качестве параметра, определяющего возможность использования функциональных сополимеров для формирования высоко- и супергидрофобных покрытий.

Состав синтезированных сополимеров АлМА и ГМА подтверждали данными элементного анализа. Ранее нами [49] показано, что подобные сополимеры характеризуются невысокими молекулярными массами ($M_n = (40–70) \times 10^3$) и узким ММР ($M_w/M_n = 1.8–2.4$). На основании экспериментальных данных по содержанию углерода и водорода (табл. 1) рассчитан состав сополимеров. Из табл. 1 видно, что сополимеры

Таблица 1. Результаты элементного анализа сополимеров АлМА и ГМА

Сополимер	Содержание АлМА, мол. %	Содержание элементов, %	
		С	Н
Поли(ГеМА–co–ГМА)	37.1	63.8	6.8
	48.1	65.1	7.0
	56.9	66.1	7.4
	61.6	66.6	7.5
	70.0	67.5	7.5
Поли(ДМА–co–ГМА)	25.1	64.4	7.3
	37.7	66.5	7.0
	46.9	67.9	8.5
	56.5	69.3	7.9
	61.3	69.9	8.8
Поли(ЛМА–co–ГМА)	38.0	67.7	8.9
	45.9	68.9	8.7
	51.5	69.8	8.9
	59.8	70.9	9.4
Поли(ТДМА–co–ГМА)	18.1	64.4	7.7
	30.8	67.2	8.2
	45.0	69.8	8.4
	49.2	70.5	9.4
	56.4	71.6	9.4
Поли(СМА–co–ГМА)	19.5	66.0	7.2
	33.2	69.4	8.7
	38.8	70.5	9.2
	52.8	72.9	9.5
	59.6	73.8	9.4

АлМА и ГМА имеют близкие составы, что позволяет сравнивать свойства привитых покрытий на их основе. Соплимеры характеризуются повышенным содержанием функционального мономера, что связано особенностями их синтеза. Установлено, что при одинаковых мольных соотношениях сомономеров при увеличении длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов углерода содержание АлМА в сополимере уменьшается.

Один из ключевых факторов создания супергидрофобных покрытий — использование модификаторов, обеспечивающих снижение свободной энергии поверхности. Так, снижение свободной энергии поверхности до 30–40 мН/м приводит к гидрофобизации поверхности. Важным аспектом при определении свободной энергии поверхности является применение только гладких субстратов, поскольку появление микроструктуры поверхности приводит к изменению углов смачивания, и полученные результаты

Таблица 2. Начальные углы смачивания и поверхностная энергия образцов стекол, модифицированных сополимерами ГМА и АлМА

Модификатор	Содержание АлМА, мол. %	Угол смачивания, град				Свободная энергия поверхности, мН/м	D, мН/м	P, мН/м
		вода	дийодметан	этиленгликоль	пропиленкарбонат			
Исходное стекло	—	29 ± 2	71 ± 1	74 ± 2	68 ± 1	60.99 ± 0.5	1.80 ± 0.2	59.18 ± 0.9
ПолиГМА	0	72 ± 1	33 ± 2	61 ± 1	28 ± 2	37.94 ± 1.0	29.36 ± 0.6	8.58 ± 0.3
Поли(ГМА-co-ГеМА)	37.1	78 ± 2	46 ± 2	59 ± 1	30 ± 3	35.36 ± 1.5	28.5 ± 0.4	6.86 ± 0.7
	48.1	82 ± 1	61 ± 1	62 ± 1	35 ± 3	30.92 ± 0.6	23.56 ± 0.6	7.35 ± 0.2
	56.9	90 ± 1	65 ± 1	68 ± 2	47 ± 2	27.39 ± 1.2	23.27 ± 1.2	4.11 ± 0.1
	61.6	91 ± 1	68 ± 1	68 ± 1	48 ± 1	26.34 ± 3.9	21.84 ± 3.8	4.5 ± 0.2
	70.0	92 ± 1	71 ± 1	73 ± 2	50 ± 1	24.71 ± 0.9	20.25 ± 0.6	4.46 ± 0.6
ПолиГеМА Поли(ГМА-co-ДМА)	100	98 ± 2	60 ± 2	74 ± 1	63 ± 1	26.03 ± 0.3	24.43 ± 0.2	1.6 ± 0.3
	25.1	90 ± 1	47 ± 2	66 ± 2	42 ± 2	33.5 ± 1.1	31.11 ± 0.4	2.39 ± 0.6
	37.7	91 ± 2	66 ± 1	70 ± 2	52 ± 1	25.97 ± 0.8	21.63 ± 0.7	4.34 ± 1.6
	46.9	91 ± 2	70 ± 2	72 ± 2	54 ± 2	24.4 ± 1.4	19.71 ± 0.6	4.68 ± 1.6
	56.5	92 ± 1	70 ± 2	72 ± 2	58 ± 1	23.76 ± 1.4	19.07 ± 0.1	4.69 ± 1.4
ПолиДМА	61.3	92 ± 1	73 ± 2	73 ± 1	58 ± 2	22.91 ± 0.9	18.02 ± 0.6	4.89 ± 0.3
	100	99 ± 2	67 ± 1	85 ± 1	72 ± 2	20.46 ± 0.5	18.44 ± 0.2	2.02 ± 0.4
	38.0	94 ± 2	70 ± 1	71 ± 1	53 ± 1	24.87 ± 0.2	21.52 ± 0.8	3.35 ± 1.0
	45.9	95 ± 2	72 ± 2	73 ± 2	53 ± 1	23.54 ± 0.9	19.95 ± 0.9	3.59 ± 0.2
	51.5	95 ± 2	74 ± 1	73 ± 1	59 ± 2	22.66 ± 0.7	18.85 ± 0.4	3.81 ± 0.4
ПолиЛМА	59.8	96 ± 1	75 ± 2	74 ± 2	61 ± 2	21.87 ± 1.0	18.34 ± 0.7	3.53 ± 0.1
	100	100 ± 3	75 ± 1	85 ± 1	73 ± 1	18.4 ± 0.4	15.95 ± 0.1	2.45 ± 0.6
	18.1	96 ± 1	55 ± 1	70 ± 1	55 ± 1	29.39 ± 0.3	27.93 ± 0.2	1.46 ± 0.2
	30.8	100 ± 1	70 ± 1	73 ± 1	57 ± 1	24.47 ± 0.4	22.73 ± 0.2	1.74 ± 0.1
	45.0	100 ± 1	73 ± 1	74 ± 1	59 ± 1	23.33 ± 0.4	21.42 ± 0.2	1.91 ± 0.2
Поли(ГМА-co-ТДМА)	49.2	100 ± 1	74 ± 1	75 ± 1	60 ± 1	22.48 ± 0.3	20.47 ± 0.1	2.01 ± 0.2
	56.4	101 ± 2	76 ± 1	75 ± 1	67 ± 1	20.85 ± 0.3	18.66 ± 0.4	2.19 ± 0.4
	100	103 ± 1	76 ± 1	92 ± 1	75 ± 1	16.93 ± 0.5	14.93 ± 0.4	1.99 ± 0.1
	19.5	99 ± 2	56 ± 1	71 ± 1	57 ± 2	29.72 ± 0.4	28.87 ± 0.1	0.84 ± 0.4
	33.2	101 ± 2	69 ± 2	75 ± 1	61 ± 2	23.83 ± 0.9	22.3 ± 0.6	1.53 ± 0.3
ПолиТДМА Поли(ГМА-co-СМА)	38.8	102 ± 1	73 ± 2	76 ± 1	68 ± 1	21.63 ± 0.9	20.05 ± 0.9	1.58 ± 0.1
	52.8	103 ± 2	74 ± 1	76 ± 1	68 ± 2	21.27 ± 0.6	19.74 ± 0.2	1.53 ± 0.4
	59.6	103 ± 1	78 ± 2	78 ± 1	70 ± 1	19.67 ± 1.3	17.81 ± 1.2	1.87 ± 0.1
	100	107 ± 2	68 ± 1	81 ± 2	69 ± 2	23.29 ± 1.1	22.85 ± 1.0	0.44 ± 0.1
	100	107 ± 2	68 ± 1	81 ± 2	69 ± 2	23.29 ± 1.1	22.85 ± 1.0	0.44 ± 0.1

Примечание. D – дисперсионная составляющая; P – полярная составляющая.

будут некорректными и не будут воспроизводиться на субстратах с другой шероховатостью. Поэтому в качестве модельной подложки для изучения влияния структуры и состава сополимера на свободной энергии поверхности использовали минеральное стекло с нанесенным полимерным покрытием. Контактные углы определяли для четырех жидкостей с известными значениями

дисперсионной D и полярной P компонент поверхностного натяжения σ (взятыми из базы данных программного обеспечения Data Physics SCA 20): вода ($\sigma = 72.3$ мН/м, D = 18.7, P = 53.6); дийодметан ($\sigma = 50.8$ мН/м, D = 49.5, P = 1.3); этиленгликоль ($\sigma = 48.0$ мН/м, D = 29.0, P = 19.0); пропиленкарбонат ($\sigma = 41.03$ мН/м, D = 28.14, P = 12.89).

Поверхность исходного минерального стекла является гидрофильной и характеризуется высокой свободной энергией поверхности. Прививка сополимеров на основе ГМА и АлМА позволяет снизить свободную энергию поверхности более чем в 1.5–2 раза (в зависимости от соотношения мономерных звеньев) по сравнению с покрытием на основе гомополимера ГМА, а также увеличить контактный угол для всех тестовых жидкостей (табл. 2).

Необходимо отметить, что покрытия на основе сополимеров гексилметатакрилата имеют достаточно высокую свободную энергию поверхности. Только при мольном содержании ГеМА более 50% наблюдается снижение свободной энергии поверхности до значений менее 30 мН/м и достижение угла смачивания водой около 90°. Увеличение содержания функционального сомономера АлМА до 60–70% приближает полную свободную энергию поверхности сополимеров к таковой для гомополимеров АлМА. Например, разница в свободной энергии поверхности для сополимера поли(СМА–co–ГМА) и гомополимера поли(СМА) составляет всего 3 мН/м. Максимальный угол смачивания водой наблюдается на гладкой поверхности, модифицированной гомополимером полиСМА, и составляет 107°. При одинаковых соотношениях сомономеров важный вклад в снижение поверхностной энергии вносит увеличение длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов, разница в свободной энергии поверхности для сополимеров близких составов составляет порядка 10 мН/м. Самое низкое значение свободной энергии поверхности (19.67 мН/м) характерно для полимерного покрытия на основе сополимера поли(СМА–co–ГМА), что сравнимо со свободной энергией поверхности для полимерных покрытий с небольшим содержанием фтора в элементарном звене [31]. Потенциально данные составы могут быть использованы для получения супергидрофобных покрытий на микротекстурированных подложках, но необходимо проведение дополнительных исследований устойчивости супергидрофобного состояния.

Основной вклад в свободную энергию поверхности покрытий на основе АлМА вносит дисперсионная составляющая. При увеличении длины углеводородного заместителя и мольного содержания АлМА в составе сополимера увеличивается вклад дисперсионной составляющей. Так, для сополимеров на основе СМА она составляет от 96 до 99% от полной поверхностной энергии. Однако покрытия на основе ГеМА даже при повышенном содержании функционального мономера характеризуются увеличенными значениями полярной составляющей (до 4.65 мН/м). При этом для гомополимера ГМА

полярная составляющая значительно больше (8.58 мН/м), что составляет 23% от полной поверхностной энергии. Таким образом, предлагаемые нами гидрофобные покрытия не смачиваются полярными жидкостями, в то время как исходная подложка (контактный угол на поверхности немодифицированного минерального стекла составляет $29^\circ \pm 2^\circ$) и подложка, модифицированная гомополимером ГМА, имеют гидрофильную природу. Важно отметить, что сополимеры на основе АлМА амфифильны и ввиду природы функционального мономера склонны к смачиванию неполярными жидкостями, что накладывает ограничения, связанные с возможностью загрязнения поверхности углеводородами, но позволяет их использовать в качестве материалов со специальными свойствами, например, для избирательной сорбции и разделения водомасляных смесей.

На рис. 1 представлены зависимости работы адгезии от содержания АлМА в сополимере для полярной (вода) и дисперсионной (этиленгликоль) жидкости (полные данные приведены в Дополнительных материалах на рис. 1). Для всех исследуемых покрытий наибольший вклад в уменьшение работы адгезии вносит увеличение длины углеводородного заместителя в мономерном звене. Например, для поли(ГеМА–co–ГМА) и поли(СМА–co–ГМА) при близком содержании АлМА в сополимере разница в работе адгезии по воде составляет порядка 15 мН/м (по этиленгликолю – 11 мН/м). При увеличении содержания АлМА в сополимере более 60 мол. % наблюдаемая работа адгезии стремится к значению, характерным для гомополимеров.

Для исследования влияния состава сополимеров на супергидрофобные свойства обязательным условием является наличие иерархической структуры приповерхностного слоя субстрата. В качестве модельной подложки использовали алюминиевый сплав марки АМГ2М (с содержанием магния порядка 2%), выбор которого обусловлен рядом характеристик, обеспечивающих широкое применение в различных отраслях промышленности (судо- и авиастроение, химическая и пищевая промышленность, строительство, транспорт и энергетика). Микротекстурирование поверхности алюминия проводили травлением в соляной кислоте, при котором формируется иерархическая шероховатость, состоящая из комбинации микровыступов с ячеистой наноструктурой (рис. 2).

Детальное изучение морфологических особенностей поверхности алюминия проводили методом атомно-силового микроскопии (в Дополнительных материалах представлена табл. 1 всех образцов). Из данных табл. 1 видно,

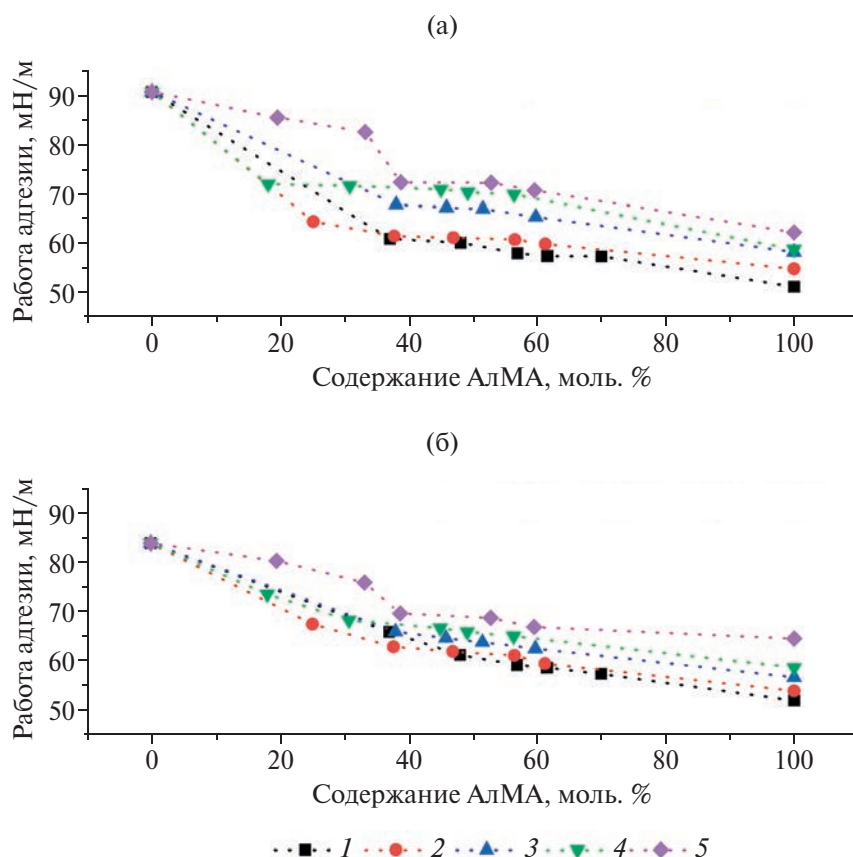


Рис. 1. Работа адгезии воды (а) и этиленгликоля (б) на поверхности стекол, модифицированных сополимерами поли(ГеМА-со-ГМА) (1), поли(ДМА-со-ГМА) (2), поли(ЛМА-со-ГМА) (3), поли(ТДМА-со-ГМА) (4) и поли(СМА-со-ГМА) (5) в зависимости от содержания АлМА в сополимере. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

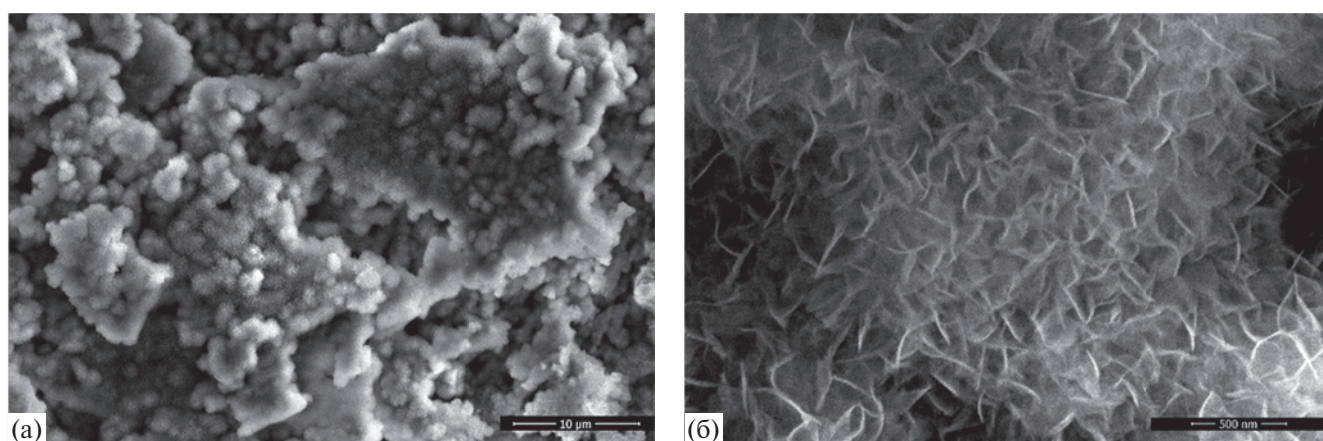


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения текстуры поверхности алюминия, образуемой в результате травления в 5 М НСl. Увеличение 8000 (а) и 120000 (б).

что исходный алюминий имеет гладкую поверхность со средней шероховатостью до 87 нм и небольшими перепадами высот, возникшими в результате проката пластин. В результате травления алюминия в растворе соляной кислоты

образуется шероховатая поверхность (рис. 3а, 3б) с развитой микро- и наноструктурой, по сравнению с исходным гладким алюминием средняя шероховатость увеличивается более чем в 8 раз.

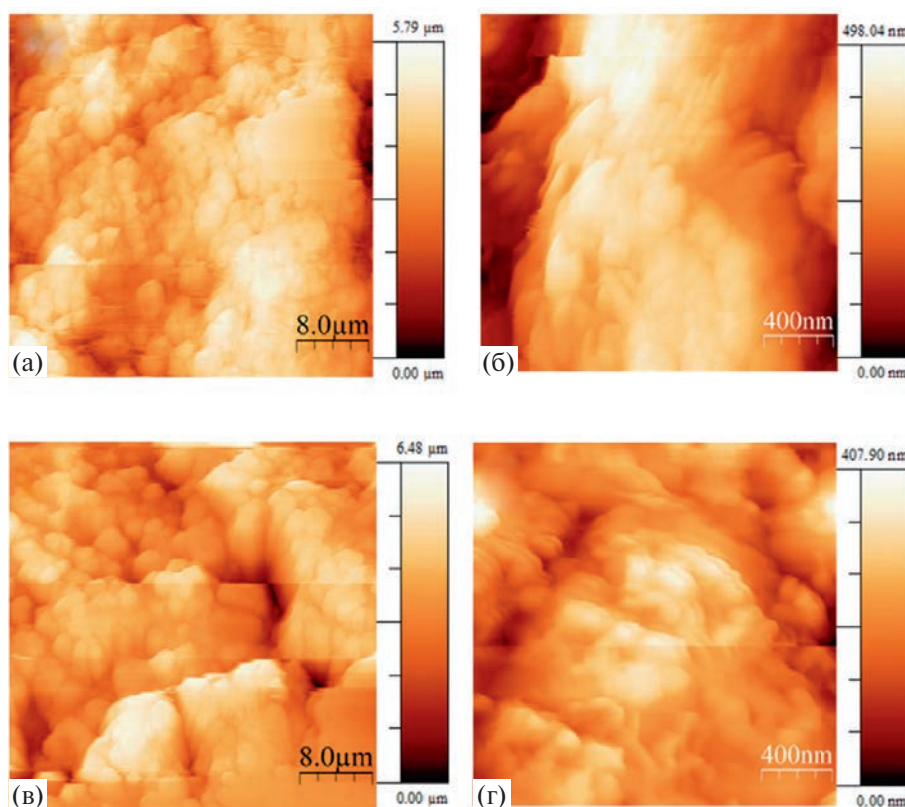


Рис. 3. АСМ-изображение текстурированной поверхности алюминия до (а, б) и после модификации (в, г). Масштабная метка 8 мкм (а, в) и 400 нм (б, г).

Изменения видны как при большом, так и при малом приближении (анализ областей различной площади). В результате прививки функциональных сополимеров формируется тонкое и равномерное покрытие, которое, по данным сканирующей электронной микроскопии [42], не приводит к изменению текстуры поверхности. Однако результаты АСМ (рис. 3в, 3г; табл. 1) свидетельствуют о незначительном снижении средней шероховатости на микро- и нанообъектах.

Первоначальную оценку гидрофобных свойств поверхности, модифицированной сополимерами ГМА и АлМА, проводили путем измерения углов смачивания (табл. 2). Покрытия на основе синтезированных функциональных сополимеров на гладкой поверхности (модельная подложка — минеральное стекло) обладают гидрофобными свойствами с углами смачивания до 111° . В случае микротекстурированных субстратов (после текстурирования поверхность алюминия характеризуется полным растеканием капли) низкая свободная энергия поверхности полимерных покрытий на основе сополимеров АлМА и ГМА (от 35 до 19 мН/м) обеспечивает достижение супергидрофобных свойств с углами смачивания от 158° до 168° . Необходимо

отметить, что свободная энергия поверхности покрытия на основе гомополимера ГМА составляет 37.94 мН/м, что недостаточно для придания поверхности супергидрофобного состояния (угол смачивания составляет $144^\circ \pm 2^\circ$).

В работе проводили исследование влияния структуры и состава покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата с алкилметакрилатами с разным содержанием функционального сомономера на устойчивость высоко- и супергидрофобного состояния (рис. 4, 5). На рис. 4 видно, что для полимерных покрытий на гладкой поверхности минерального стекла состояние смачивания является стабильным. Так, через 14 ч контакта капли воды с поверхностью покрытий наблюдается незначительное уменьшение угла смачивания и выход на плато.

Однако высокие начальные углы смачивания не гарантируют устойчивость супергидрофобных свойств во времени, так как супергидрофобность — по своей природе неустойчивое состояние: при длительных контактах капель воды с супергидрофобной поверхностью возможно изменение режима смачивания, сопровождающееся уменьшением угла смачивания. Это

может быть следствием проникновения воды внутрь шероховатости или взаимодействием с кислородсодержащими группами на дефектных участках покрытия с образованием новой поверхности смачивания. Оценку устойчивости супергидрофобного состояния проводили по комплексному анализу параметров смачивания: угла смачивания, поверхностного натяжения, объема и диаметра контакта капли (результаты для ряда сополимеров АлМА и ГМА с содержанием функционального сомономера в диапазоне 56.4–61.6 мол. % представлены на рис. 2 в Дополнительных материалах).

Результаты, приведенные на рис. 5, показывают, что с увеличением длины углеводородного заместителя и содержания гидрофобного сомономера в составе сополимера наблюдается повышение устойчивости супергидрофобного состояния. Наибольшая стабильность наблюдается при использовании в качестве функционального сомономера СМА, у которого длина углеводородного заместителя максимальна, при содержании 59.8 мол. %. Угол смачивания после 24 ч контакта составляет 159°. Спустя 24 ч эксперимента изменение объема капли не превысило 8%, поверхностное натяжение капли воды незначительно уменьшается и в течение первых 10 ч выходит на плато при 69 мН/м, что может быть вызвано испарением и уменьшением объема капли, приводящим к увеличению концентрации веществ, снижающих натяжение на поверхности капли.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2, позволяет выявить некоторые особенности смачивания: объем капель воды изменяется незначительно, наблюдается увеличение контактного диаметра и уменьшение углов смачивания. Это обусловлено установлением равновесия между текстурированным покрытием и атмосферой, насыщенной парами воды, а также гидрофиллизацией поверхности (испарение

капли; образование на поверхности покрытия тонкой смачивающей/адсорбционной пленки воды; гидратацией поверхности полимера; набуханием полимерного покрытия) [50]. Адсорбция воды на поверхности исследуемых гидрофобных покрытий может быть вызвана наличием центров адсорбции, роль которых способны выполнять полярные группы, присутствующие в сополимерах. Отметим, что входящий в состав сополимеров ГМА выполняет функцию якорного соединения и необходим для ковалентного закрепления модификатора на поверхности субстрата. Таким образом, с уменьшением содержания гидрофобного мономера в сополимере и размера углеводородного заместителя, выполняющего экранирующую функцию, повышается относительное количество кислородсодержащих функциональных групп, приводящих к адсорбции молекул воды и образованию водородных связей. Стоит отметить, что при содержании в сополимере поли(ГМА–co–ГеМА) 37% ГеМА наблюдается резкое уменьшение углов смачивания до 100° за 10 часов контакта, а покрытие на основе сополимера поли(ГМА–co–СМА) с подобным составом обеспечивает сохранение супергидрофобного состояния более 24 ч.

Данные рассуждения можно проиллюстрировать зависимостью изменения угла смачивания за время контакта от свободной энергии полимерного покрытия (рис. 6). Сопоставление результатов позволяет сделать вывод, что уменьшение свободной энергии поверхности при повышении содержания функционального мономера в сополимере (рис. 6а) и увеличении длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов (рис. 6б) приводит к уменьшению абсолютного значения разницы между начальными и конечными углами смачивания в условиях длительного контакта капли воды с поверхностью.

Таким образом, свободную энергию поверхности можно использовать не только для оценки

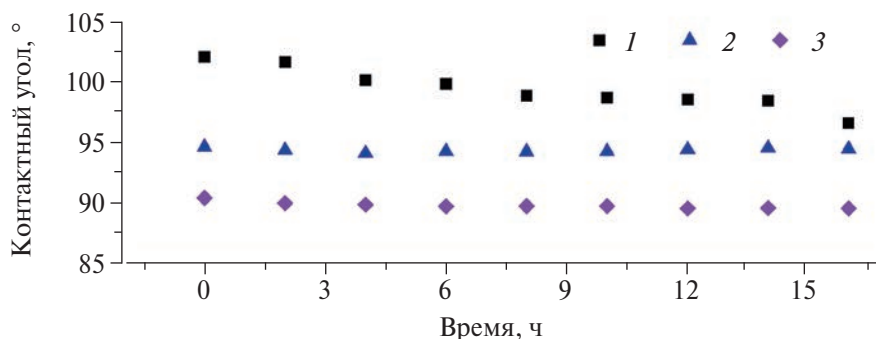


Рис. 4. Зависимость угла смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью минерального стекла, модифицированного поли-(ГМА–co–СМА) с содержанием СМА 59.6 мол. % (1), поли(ГМА–co–ЛМА) с содержанием ЛМА 59.8 мол. % (2) и поли(ГМА–co–ГеМА) с содержанием ГеМА 61.6 мол. % (3).

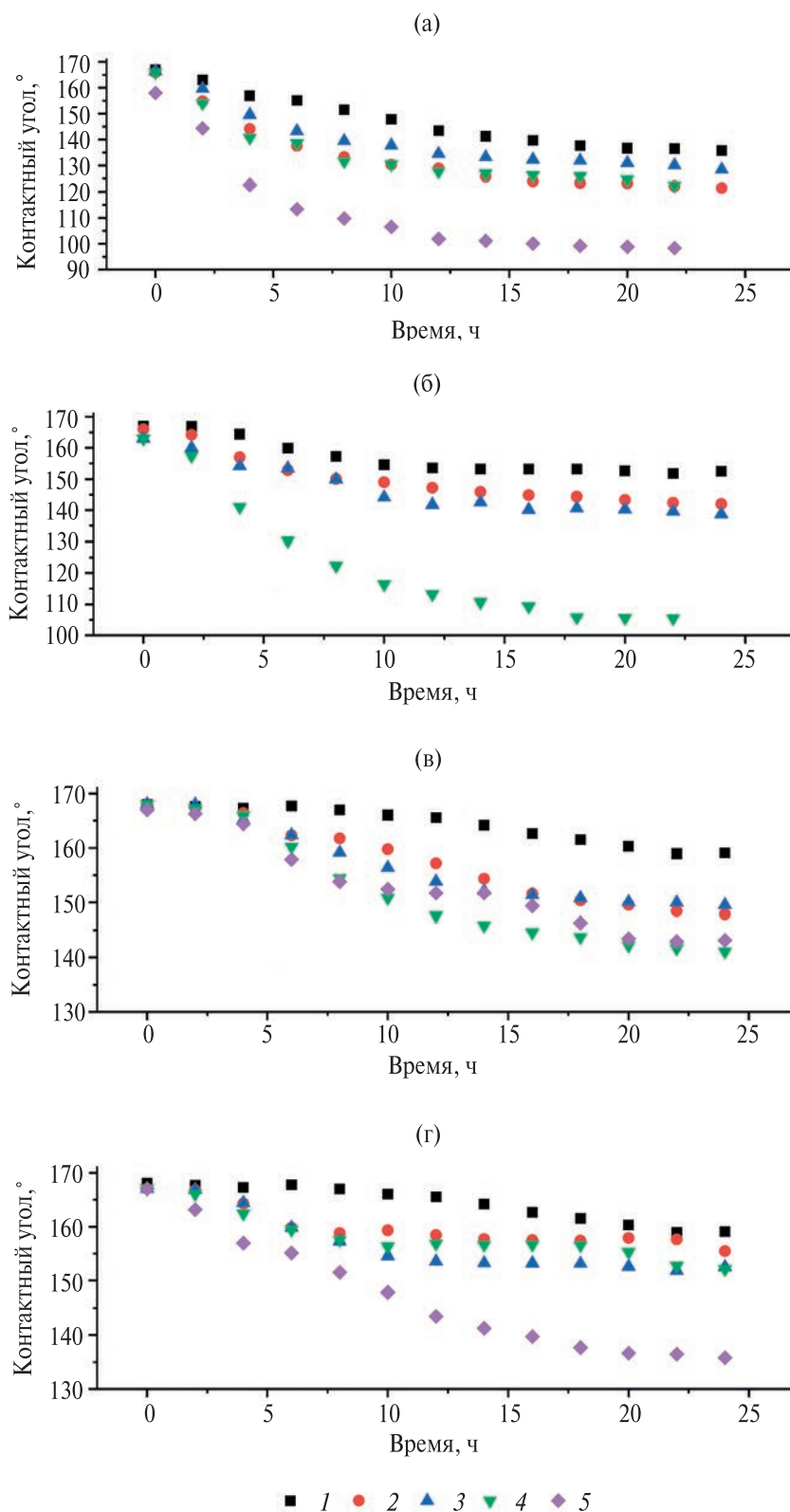


Рис. 5. Зависимость угла смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью текстурированного алюминия, модифицированного поли(ГМА-*co*-ГеМА) с содержанием АлМА 70 (1), 61.6 (2), (3) 56.9; (4) 48.1 и (5) 37.1 мол. % (а); поли(ГМА-*co*-ЛМА) с содержанием АлМА 59.8 (1), 51.5 (2), 45.9 (3) и 38.0 мол. % (4) (б); поли(ГМА-*co*-СМА) с содержанием АлМА 59.6 (1), 52.8 (2), 38.8 (3), 33.2 (4) и 19.5 мол. % (5) (в), а также сополимерами поли(ГМА-*co*-СМА) (1), поли(ГМА-*co*-ТДМА) (2), поли(ГМА-*co*-ЛМА) (3), поли(ГМА-*co*-ДМА) (4) и поли(ГМА-*co*-ГеМА) (5) с содержанием функционального сомономера 56.4–61.6 мол. % (г).

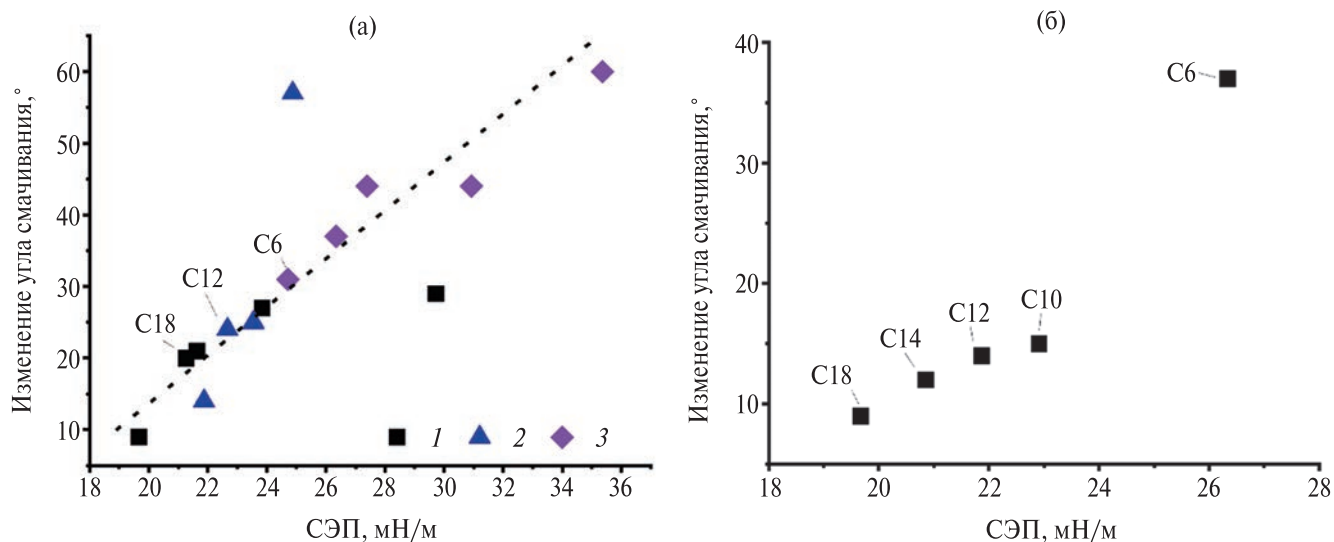


Рис. 6. Изменение угла смачивания после 24 ч контакта капли воды с поверхностью текстурированного алюминия в зависимости от свободной поверхностной энергии при варьировании содержания АлМА в сополимере для поли(ГМА–co–СМА) (1), поли(ГМА–co–ЛМА) (2) и поли-(ГМА–co–ГеМА) (3) (а), а также для ряда сополимеров АлМА и ГМА с содержанием функционального сомономера 56.4–61.6 мол. % (б).

начальных лиофильных свойств поверхности, но и в качестве характеристики устойчивости супергидрофобного состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования полимерных покрытий на основе ряда сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов при варьировании длины углеводородного заместителя (С6–С18) и содержания гидрофобного сомономера показано влияние свободной энергии поверхности на лиофильные свойства модифицированных субстратов. Полимерные покрытия на основе сополимеров АлМА и ГМА на гладком субстрате обеспечивают низкую свободную энергию поверхности в интервале от 35.4 до 19.7 мН/м, что сравнимо со свободной энергией поверхности (25–13 мН/м) функциональных сополимеров на основе фторалкилметакрилатов с небольшим содержанием фтора (3–7 атомов) в элементарном звене. Соплимеры АлМА и ГМА обеспечивают достижение супергидрофобных свойств на поверхности текстурированного алюминия с углами смачивания от 158° до 168° и демонстрируют стабильность супергидрофобного состояния при длительных контактах с водой. Наименьшее значение свободной энергии поверхности, равное 19,67 мН/м, и наибольшая стабильность супергидрофобного состояния с углами смачивания до 159° после 24 ч контакта характерны для покрытия на основе сополимера поли(ГМА–co–СМА). Показано, что свободную

энергию поверхности можно использовать в качестве параметра при оценке устойчивости супергидрофобности полимерного покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cazacu M., Racles C., Alexandru M., Ioanid A., Vlad A. // *Polymer International*. 2009. V. 58. P. 697–702.
2. Cengiz U., Gengec N.A., Erbil H.Y. // *Colloid and Polymer Science*. 2013. V. 291, P. 641–652.
3. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P. J. // *Progress in Polymer Science*. 2009. V. 34. P. 948–968.
4. Abdul-Kader A.M., Turos A., Radwan R.M., Kellany A.M. // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 7786–7790.
5. Zhou Y., Li M., Zhong X., Zhu Z., Deng P., Liu H. // *Ceramics International*, 2015. V. 41. P. 5341–5347.
6. Lafuma A., Quéré D. // *Nature Materials*. 2003. V. 2. P. 457–460.
7. Zhang X., Liu Z., Zhang X., Li Y., Wang H., Wang J., Zhu Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 343. P. 699–707.
8. Semsarzadeh M.A., Ghahramani M. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2017. V. 56. P. 1923–1936.
9. Erbil H.Y. // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 2493–2509.
10. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. // *Russian Chemical Reviews*. 2008. V. 77, P. 583–600.

11. Slepickova Kasalkova N., Slepicka P., Kolska Z., Svorcik V. In *Wetting and Wettability InTech*. 2015.
12. Fujinami A., Matsunaka D., Shibutani Y. // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 716–720.
13. Kung C.H., Sow P.K., Zahiri B., Mérida W. // *Advanced Materials Interfaces*. 2019. V. 6. P. 1900839.
14. Morra M., Occhiello E., Garbassi F. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1990. V. 32. P. 79–116.
15. Erbil H.Y., Demirel A.L., Avci Y., Mert O. // *Science*. 2003. V. 299. P. 1377–1380.
16. Mahadik S.A., Mahadik D.B., Parale V.G., Wagh P.B., Gupta S., Venkateswara Rao A. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, V. 62, P. 490–494.
17. Pourjavadi A., Esmaili H., Nazari M. // *Polymer Bulletin*. 2018. V. 75. P. 4641–4655.
18. Bhushan B., Jung Y.C. // *Progress in Materials Science*. 2011. V. 56. P. 1–108.
19. Wenzel R.N. // *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*. 1949. V. 53. P. 1466–1467.
20. Rosario R., Gust D., Garcia A. A., Hayes M., Taraci J.L., Clement T., Dailey J.W., Picraux S.T. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 12640–12642.
21. Wu X., Zheng L., Wu D. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 2665–2667.
22. Cassie A.B.D., Baxter S. // *Nature*. 1945. V. 155. P. 21–22.
23. Wu X.H., Liew Y.K., Mai C.-W., Then Y.Y. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2021. V. 22. P. 3341.
24. Mabry J.M., Vij A., Iacono S.T., Viers B.D. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. P. 4137–4140.
25. Tuteja A., Choi W., Mabry J.M., McKinley G.H., Cohen R.E. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. V. 105. P. 18200–18205.
26. Caliskan T.D., Luzinov I. // *Journal of Polymer Research*. 2020. V. 27.
27. Lyu Z., An Q., Qin P., Li W., Wang X. // *RSC Advances*. 2019. V. 9. P. 4765–4770.
28. Puukilainen E., Pakkanen T.A. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2005. V. 43. P. 2252–2258.
29. Goharshenas Moghadam S., Parsimehr H., Ehsani A. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. V. 290. P. 102397.
30. Widati A.A., Fahmi M.Z., Sakti S.C.W., Budiantanti T.A., Purbaningtias T.E. // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2022. V. 6. P. 110.
31. Klimov V.V., Kolyaganova O.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A.V., Novakov I.A. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1960.
32. Ye Z., Chen Y., Yang X., Hu W., Ye H. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. V. 514. P. 251–259.
33. Yang H., Pi P., Yang Z., Lu Z., Chen R. // *Applied Surface Science*. 2016. V. 388, P. 268–273.
34. Lau C., Anitole K., Hode C., Lai D., Pfahles-Hutchens A., Seed J. // *Toxicological Sciences*. 2007. V. 99. P. 366–394.
35. Wang Y., Guo J., Sumita Shi, C. Zhu, Q. Li, C. Pang W. // *Water*. 2022. V. 14. P. 3919.
36. Kotthoff M., Bücking M. // *Frontiers in Chemistry*. 2018. V. 6.
37. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R. et al. // *Russian Chemical Reviews*. 2022. V. 91.
38. Okouchi M., Yamaji Y., Yamauchi K. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 1156–1159.
39. Neto A.I., Meredith H.J., Jenkins C.L., Wilker J.J., Mano J.F. // *RSC Advances*. 2013. V. 3. P. 9352.
40. Ma Y., Cao X., Feng X., Ma Y., Zou H. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 7455–7460.
41. Zdyrko B., Swaminatha Iyer K., Luzinov I. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 272–279.
42. Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A. V., Novakov I.A. // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 25. P. 101255.
43. Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Kharlamov V.O., Grudanova A.D., Navrotskii A.V., Novakov I.A. // *Polymer Science – Series B*. 2019. V. 61. P. 725–734.
44. Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Repin S.A., Navrotsky A.V., Novakov I.A. // *Applied Surface Science*. 2017. V. 419. P. 454–459.
45. Bryuzgin E. V., Klimov V.V., Zaytsev S.D., Nikolitchev D.E., Navrotsky A.V., Novakov I.A. // *Russian Chemical Bulletin*. 2014. V. 63. P. 1610–1614.
46. Cojocar P., Magagnin L., Gomez E., Vallés E. // *Materials Letters*. 2011. V. 65. P. 3597–3600.
47. Owens D.K., Wendt R.C. // *Journal of Applied Polymer Science*. 1969. V. 13. P. 1741–1747.
48. Kaelble D.H. // *The Journal of Adhesion*. 1970. V. 2. P. 66–81.
49. Bryuzgin E., Klimov V., Le M. D., Navrotsky A., Novakov I. // *Fibers and Polymers*. 2020. V. 21. P. 1032–1038.
50. Denman N., Emel'yanenko A. M., Serenko O. A., Boinovich L. B. // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. P. 581–589.