

**НОВЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И МЕЛАМИНОВОЙ ГУБКИ**

Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Е.Н. Кабачков, С.А. Баскаков, Ю.М. Шульга

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Россия, 142432

E-mail: kir@icp.ac.ru

Меламиноформальдегидные смолы широко применяются в производстве различных изделий технического и бытового назначения. В результате вспенивания специальной смолы получают различные пенопласты, в том числе меламиновые губки (МГ), которые благодаря необычной сетчатой структуре и свойствам хорошо впитывают и смывают загрязнения и имеют ярко выраженные абразивные характеристики. Область применения меламиновых губок можно существенно расширить путем их модификации. Значительный интерес для модифицирования МГ представляют радиационно-синтезированные теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ), позволяющие создавать защитные гидрофобные покрытия на различных материалах и изделиях. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса гидрофобизации МГ с использованием теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне и бинарном растворителе фреон 113+ аммиак. Состав и структура гидрофобизированных меламиновых губок изучены методами рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что обработка растворами теломеров тетрафторэтилена, позволяет придать исходному гидрофильному материалу высокогидрофобное состояние, характеризующееся краевым углом смачивания водой порядка 135-140°. Это существенно повышает эксплуатационные характеристики и расширяет возможности практического применения меламиновых губок. Изучена морфология и состав модифицированных образцов. Показано, что теломер может существовать в двух разных состояниях в пространственной сетке МГ: сильно связанной и слабосвязанной фракциях. Слабосвязанная фракция может быть удалена механически, сильно связанная остается на поверхности МГ даже после нескольких обработок растворителями, обеспечивая стабильность гидрофобных свойств губки.

Ключевые слова: меламиновая губка, тетрафторэтилен, теломеры, радиационно-химический синтез

**NEW HYDROPHOBIC MATERIALS BASED ON RADIATION-SYNTHESIZED TELOMERS
OF TETRAFLUOROETHYLENE AND MELAMINE SPONGE**

D.P. Kiryukhin, G.A. Kichigina, P.P. Kushch, E.N. Kabachkov, S.A. Baskakov, Y.M. Shulga

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, Russia, 142432

E-mail: kir@icp.ac.ru

Melamine-formaldehyde resins are widely used in the production of various technical and household products. As a result of foaming a special resin, various foams are obtained, including melamine sponges (MS), which, due to their unusual mesh structure and properties, absorb and wash away dirt well and have pronounced abrasive characteristics. The area of application of melamine sponges can be significantly expanded by modifying them. The area of application of melamine sponges can be significantly expanded by modifying them. Radiation-synthesized telomeres of tetrafluoroethylene (TFE), which make it possible to create protective hydrophobic coatings on

various materials and products, are of considerable interest for modifying MS. This work presents the results of studying the process of hydrophobization of MS using TFE telomers synthesized in acetone and a binary solvent Freon 113+ ammonia. The composition and structure of hydrophobized melamine sponges were studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopy, optical and scanning electron microscopy. It is shown that the treatment with solutions of tetrafluoroethylene telomers makes it possible to impart a highly hydrophobic state to the initial hydrophilic material, characterized by a contact angle of water wetting of the order of 135-140°. This significantly improves the performance and expands the practical application of melamine sponges. The morphology and composition of the modified samples were studied. It has been shown that telomeres can exist in two different states in the MS network: strongly bound and weakly bound fractions. The weakly bound fraction can be removed mechanically, the strongly bound fraction remains on the MS surface even after several treatments with solvents, ensuring the stability of the hydrophobic properties of the sponge.

Key words: melamine sponge, tetrafluoroethylene, telomeres, radiation-chemical synthesis

Для цитирования:

Кiryukhin Д.П., Кичигина Г.А., Кушч П.П., Кабачков Е.Н., Баскаков С.А., Шульга Ю.М. Новые гидрофобные материалы на основе радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена и меламина губки. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. LXV. № 3. С. 42–50

For citation:

Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Kabachkov E.N., Baskakov S.A., Shulga Y.M. New hydrophobic materials based on radiation-synthesized telomers of tetrafluoroethylene and melamine sponge. *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. N 3. P. 42–50

ВВЕДЕНИЕ

Меламиноформальдегидные смолы используются в составе полимерных композиций (клеи, лаки), в качестве связующего полимера для пресс-композиций с различными наполнителями (целлюлоза, стекловолокно, древесная мука), пластификаторов бетона и конструкционного материала для производства готовых изделий и пенопластов. Меламиновая губка, полученная в результате вспенивания меламиноформальдегидной смолы, благодаря необычной сетчатой структуре и свойствам хорошо впитывает и смывает загрязнения и имеет ярко выраженные абразивные характеристики. Гидрофобные меламиновые губки (МГ) являются эффективными материалами для удаления масел и органических растворителей из воды. Область применения меламиновых губок можно существенно расширить путем их гидрофобизации. Чаще всего для этих целей используется их обработка различными силанами, силоксанами, фторсодержащими силанами [1–5].

Значительный интерес для модифицирования МГ представляют радиационно-синтезированные теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ), позволяющие создавать защитные гидрофобные покрытия на различных материалах и изделиях. Основные свойства радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ, кинетика и механизм процесса теломери-

зации подробно описаны в ряде работ [6–8]. Использование растворов теломеров ТФЭ позволяет преодолеть трудности создания композитов и защитных покрытий на основе промышленного политетрафторэтилена, обусловленные его нерастворимостью и невозможностью применения жидкофазных технологий. С применением радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ получены гидрофобные термостойкие покрытия различных материалов (текстильные, целлюлозосодержащие, высокопористые керамические материалы [9–11], стеклоткань и др. [12, 13]).

В настоящем сообщении приведены результаты исследования процесса гидрофобизации меламиновой губки с использованием теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в ацетоне и бинарном растворителе фреон 113+аммиак. Определены оптимальные условия синтеза теломеров во фреоне 113+аммиак. Гидрофобные образцы МГ исследованы с помощью электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов теломеров тетрафторэтилена использовали следующие химические вещества: газообразный тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), содержащий 0,02% примесей, ацетон, трифтортрихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113), газообразный аммиак (NH_3). Все реактивы специальной

дополнительной очистке не подвергались. Радиационно-иницированная полимеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу емкостью 100 мл помещали определенное количество растворителя, удаляли растворенный воздух и при 77К конденсировали в ампулу необходимое количество тетрафторэтилена, ампулу запаивали. При проведении реакции в бинарном растворителе фреон 113+ NH₃ газообразный аммиак намораживался в ампулу при 77К. Систему перемешивали при комнатной температуре и облучали γ -лучами ⁶⁰Co на УНУ «Гамматок-100» при мощности дозы 3,2 Гр/с. Концентрация ТФЭ в ацетоне составляла 1,0 ± 0,01 моль/л, во фреоне 113 - 0,5 ± 0,01 моль/л, концентрация аммиака 0,18 ± 0,01 моль/л.

Для исследования кинетики процесса теломеризации во фреоне с аммиаком ампулу с реагентами помещали в блок калориметра, установленный в поле γ – излучения ⁶⁰Co на установке «Гамматок-100» (мощность дозы облучения 0,11 Гр/с) для инициирования реакции, и при фиксированной температуре (290 К) регистрировали изменение скорости тепловыделения (скорости реакции) во времени.

Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Точность измерения составляла ± 0,5%.

В работе использована меламина губка (МГ) производства ООО «Белспонж» (Кобрин, Беларусь), полученная из меламин (C₃H₆N₆), произведенного компанией BASF SE (Германия). Удельный вес губки составлял 10,8 мг/см³. Модификация губки проводилась без ее предварительной обработки.

Модифицирование МГ теломерами проводили методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение МГ в раствор теломера (30-40 с), отжим образца для удаления избытка раствора, сушка при 40 °С в течение 40 мин. и нагревание при 150 °С в течение 20 мин. Процесс пропитки проводился неоднократно. После каждого цикла пропитки и нагрева количество нанесенного теломера оценивали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов ~ 2,9 – 3,0 масс. %.

Спектры комбинационного рассеяния (КР, рамановские спектры) были измерены с помощью микро-рамановской системы Bruker Senterra. Длина волны возбуждения составляла 532 нм, мощность лазера ~ 2 мВт в точке образца с перетяжкой пучка ~ 1 мкм. Краевой угол смачивания водой измеряли

на приборе OSA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре. Электронные микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV (энергия электронов 20 кВ, давление в камере 2·10⁻⁵ Па). Спектры РФЭС получены на электронном спектрометре Specs PHOIBOS 150 MCD.

РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ

Во введении отмечено, что радиационно-синтезированные теломеры ТФЭ, полученные в ряде растворителей, с общей формулой R₁-(C₂F₄)_n-R₂ (R₁ и R₂ - концевые группы из фрагментов молекул растворителей, n – длина цепи) ранее были использованы для создания гидрофобных покрытий на ряд материалов. Было показано, что для их успешного применения в качестве гидрофобизаторов, необходимо учитывать, что их эффективность зависит как от состава, в частности, от химической активности концевых групп, так и от длины цепи. Исходя из этого, в данной работе в качестве одного из растворителей был выбран широко применяемый ацетон, где образуются теломеры с концевыми группами H, CH₃, CH₂COCH₃. Вторым растворителем была выбрана смесь C₂F₃Cl₃ + NH₃, в которой были получены теломеры с концевыми группами, состоящими из фрагментов молекулы фреона и аммиака (C₂F₃Cl₂, Cl, H, NH₂). Наличие химически активных концевых аминогрупп, способных образовывать химическую связь с поверхностью, позволяло надеяться, что с использованием этих теломеров будет получено высокогидрофобное покрытие МГ. О наличии указанных концевых групп в составе теломеров свидетельствуют их ИК-спектры, которые подробно описаны в [14–16]. В ИК спектрах, помимо полос поглощения валентных колебаний C-F тетрафторэтиленовой цепи, наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связи N-H аминогруппы в области 3200–3400 см⁻¹ и деформационных в области 1650 см⁻¹.

Помимо состава концевых групп важна длина цепи получаемых теломеров. Ранее [17] было показано, что для получения качественных гидрофобных покрытий необходимо использовать теломеры с длиной цепи 20 – 50 звеньев ТФЭ, обладающих хорошей термостабильностью. Теломеры с n < 10 - 15 и n~50 не позволяют создать хорошее покрытие, поскольку короткоцепочечные теломеры не достаточно термостабильны, а теломеры с большой длиной цепи не образуют однородного покрытия. Длина цепи теломеров ТФЭ в ацетоне при выбранной концентрации ТФЭ ~ 1,0 моль/л составляет 15-20 звеньев ТФЭ. Синтез теломеров в

бинарном растворителе ($C_2F_3Cl_3 + NH_3$) позволяет получать теломеры с регулируемой длиной цепи в зависимости от состава растворителя (концентрации аммиака). Для получения теломеров с оптимальной длиной цепи в бинарном растворителе

была изучена кинетика процесса теломеризации. На рис. 1 а приведены калориметрические кривые теломеризации ТФЭ при различных исходных концентрациях аммиака в смеси фреон 113+аммиак.

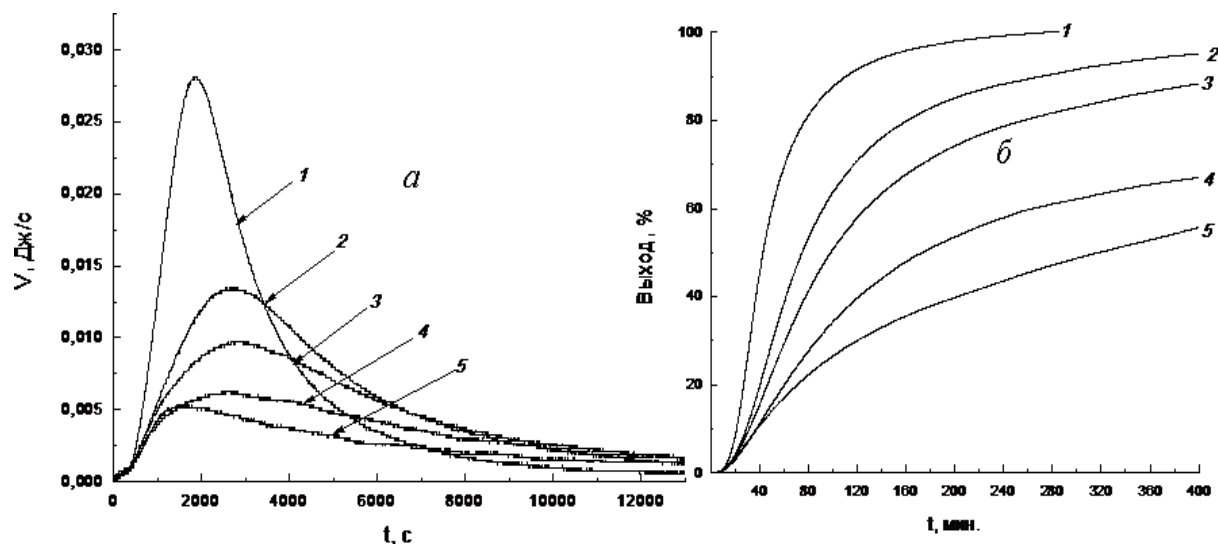


Рис. 1. Калориметрические кривые радиационной теломеризации ТФЭ в поле γ -излучения при 290 К во фреоне 113+ NH_3 (а) и зависимость выхода теломеров от времени облучения (б) с концентрацией NH_3 0 (1); 0,05 (2); 0,18 (3); 0,28 (4); 0,46 (5) моль/л. Мощность дозы 0,11 Гр/с

Скорость тепловыделения реакции в начале процесса растет, достигает максимума, затем начинается спад, процесс замедляется. Это связано с постепенной выработкой мономера, растворенного во фреоне. Наибольшая скорость тепловыделения наблюдается при проведении теломеризации ТФЭ в чистом фреоне (кривая 1). С увеличением содержания аммиака в растворе скорость процесса уменьшается. По измеренной теплоте полимеризации ТФЭ во фреоне и калориметрическим кривым тепловыделения рассчитан выход теломера от времени облучения для всех образцов. Результаты расчета приведены на рис. 1б. Очевидно, что процесс накопления теломера (особенно на начальном участке) идет существенно быстрее в чистом фреоне. Для полной конверсии мономера (кривая 1) требуются малые дозы облучения $\sim 1,5$ кГр. Добавление в реакционную смесь аммиака приводит к замедлению процесса, и, следовательно, к увеличению времени облучения для полного превращения ТФЭ в теломер (кривые 2-5).

На рис. 2 приведены кинетические кривые теломеризации ТФЭ в ацетоне при различных мощностях дозы гамма-излучения. С увеличением мощности дозы (I) скорость процесса w возрастает. Измерения стационарной скорости процесса, проведенные по калориметрической методике [1], показали, что $w \sim I^{0,5}$. Это свидетельствует о наличии

квадратичного обрыва кинетических цепей в исследуемой системе.

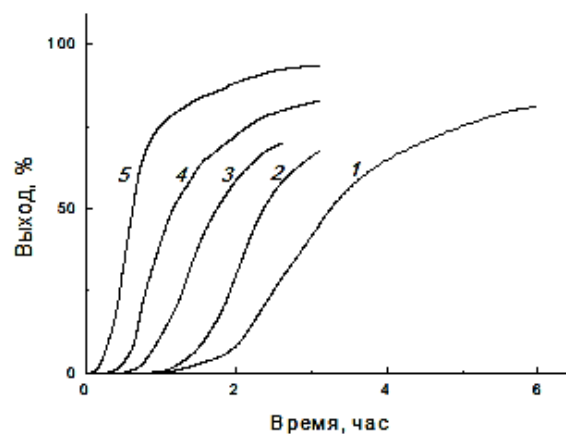


Рис. 2. Зависимость выхода продукта (теломеров ТФЭ) от времени. Мощность дозы, Гр/с: 1 - 0,08; 2 - 0,14; 3 - 0,28; 4 - 0,39; 5 - 0,82. Исходная концентрация ТФЭ в ацетоне 0,4 моль/л

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Длина цепи n для теломеров, полученных в бинарном растворителе, была оценена по результатам элементного анализа на содержание хлора и азота. Наличие азота, наряду с ИК-спектрами, подтверждает факт вхождения аминогрупп в состав теломера. С увеличением концентрации аммиака увеличивается содержание азота в

теломере, следовательно, растёт количество концевых групп, т.е. уменьшается длина цепи теломера. Длина цепи этих теломеров, полученных при концентрациях аммиака 0,18, 0,28 и 0,46 моль/л составляет 40, 32 и 20 звеньев ТФЭ, соответственно. Учитывая полученные результаты, для дальнейшего применения этих теломеров был выбран состав растворителя фреон 113 ($0,5 \pm 0,01$ моль/л) + аммиак $0,18 \pm 0,01$ моль/л.

Помимо этого, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) образцов. Потеря массы образца с аминогруппами начинается при 220 °С, а при 350 °С составляет 4 масс. %. В случае теломеров, синтезированных в ацетоне, где длина цепи намного меньше ($n \sim 15-20$), небольшая потеря веса наблюдается уже при 150 °С. Потери массы при 150 и 350 °С составляют 4 и 22 масс. %, соответственно. Эти результаты важны, их необходимо учитывать при выборе температурного режима, при котором будут использоваться модифицированные материалы.

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ МЕЛАМИНОВОЙ ГУБКИ

Растворы синтезированных теломеров были использованы для гидрофобизации меламина губки, концентрация пропиточных растворов составляла $\sim 2,9 - 3,0$ масс. %. Пропитка образцов проводилась многократно. На первом этапе гидрофобные свойства поверхности МГ оценивали экспресс-методом, заключающемся в определении времени впитывания капли, нанесенной на поверхность обработанного материала. Сохранение капли при наблюдении более 60 мин. принимали как достижение максимального уровня гидрофобности, и дальнейшее наблюдение за каплей считали нецелесообразным, поскольку происходит потеря массы капли из-за ее испарения. Оригинальная меламина губка является абсолютно гидрофильным материалом: капля воды на ней впитывается в течение нескольких секунд. Напротив, образцы МГ, обработанные теломерами, оказались гидрофобными. Для всех образцов, обработанных теломерами, капля не впитывалась в течение как минимум 90 мин. Модифицированные теломерами образцы губки имеют длительную плавучесть в воде, тогда как исходный образец МГ тонет в воде за несколько секунд. Эти наблюдения проводились в течение 10-15 дней для подтверждения воспроизводимости.

Для меламиновых губок, модифицированных теломерами (таблица 1, образцы 1 - 4) были измерены краевые углы смачивания (Θ). Следует отметить, что, поскольку меламина губка пред-

ставляет собой очень легкий высокопористый эластичный материал, количество раствора теломера, нанесенного на МГ, можно легко варьировать, изменяя силу, прилагаемую во время его извлечения из поры губок, чтобы удалить его излишки.

Таблица 1

Прирост массы меламина губки после нанесения раствора теломера и сушки (Δm) и краевые углы смачивания (Θ)

Номер образца	Растворитель	Количество пропиток	Δm , %	Θ , °
1	ацетон	1	100	135,4
2	ацетон	3	151,8	140,3
3	фреон 113+ NH ₃	1	52	136,8
4	фреон 113+ NH ₃	2	192,6	135,7
5	ацетон	1	5,0	137,9
6	ацетон	1	0,1	136,2

Очевидно, что в проведенных экспериментах было нанесено несколько избыточное количество раствора теломера, поскольку образец 3 становится гидрофобным уже при нанесении 52% теломера, а избыточное количество нанесенного теломера приводит даже к небольшому снижению краевого угла смачивания (образец 4). Измерение краевых углов смачивания показывает, что традиционно-синтезированные теломеры применимы в качестве гидрофобизаторов для модифицирования меламина губки. Помимо этого, Θ при использовании теломеров различаются незначительно, т.е. для гидрофобизации МГ, в отличие от других материалов [9–13], оптимально использование теломеров ТФЭ в ацетоне, синтез которых проще и экономичнее.

Свойства полученных гидрофобных МГ исследованы рядом методов. Были изучены КР-спектры меламиновых губок, модифицированных теломерами, а для сравнения - спектры исходного мономера меламина и чистой МГ (рис. 3). В спектре мономера меламина (кривая 3) пики при 675 и 985 см⁻¹ являются наиболее интенсивными.

Полоса при 675 см⁻¹ связана с дыхательной модой, в которую основной вклад вносят колебания углерод-аминных связей, а пик при 985 см⁻¹ относится к изгибному колебанию CNC+NCN триазинового кольца [18–22]. Кроме того, в спектре наблюдается ряд полос в области 380 -1560 см⁻¹ и полосы 3130, 3318, 3417 и 3468 см⁻¹. Полосы в об-

ласти 3000-3500 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям связей N-H. В спектре меламинаевой губки (кривая 1) пик при 985 cm^{-1} остается наиболее интенсивным, а полосы при 675, 3130, 3318, 3417 и 3468 cm^{-1} исчезают. Следовательно, в меламинаевой губке отсутствуют связи N-H, но появляются связи C-H (широкий пик при 2900 cm^{-1}). В спектре губки, пропитанной растворами теломеров (кривые 2 и 4) не появляются дополнительных полос. Изучение рамановских спектров теломеров ТФЭ, проведенное ранее, и их сравнение со спектрами ПТФЭ показало, что их спектры идентичны, положения основных пиков ПТФЭ и теломера совпадают друг с другом с точностью 1-2 cm^{-1} . Основное их различие - высокий люминесцентный фон, наблюдаемый в спектрах теломеров. В случае МГ, обработанной теломерами, вероятно, низкая концентрация и ионный характер связей приводят к незначительному вкладу колебаний теломера в спектры КР гидрофобной губки. Однако, как отмечено выше, характерным маркером спектров КР теломеров является неструктурированный фон, который и регистрируется в спектрах 2 и 4 и подтверждает наличие теломерного покрытия.

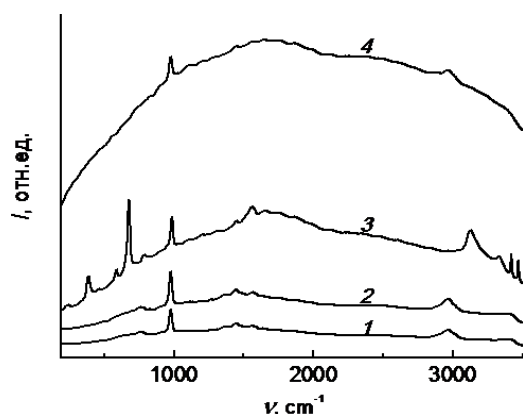


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния чистой меламинаевой губки (1), образца 1 (2), мономера меламина (3), образца 4 (4)

Меламинаевая губка – высокопористый сетчатый материал, ее открытая сетка представляет собой гладкую стержнеобразную структуру треугольного сечения толщиной 2-4 мкм, которая становится толще ближе к стыкам. Суставные узлы бывают тройными и четверными. Характерный интервал сетки МГ имеет размер, который хорошо виден на оптических изображениях (рис. 4). На оптическом изображении обработанной меламинаевой губки видны чешуйки (кластеры), которые наблюдаются по всей сети МГ.

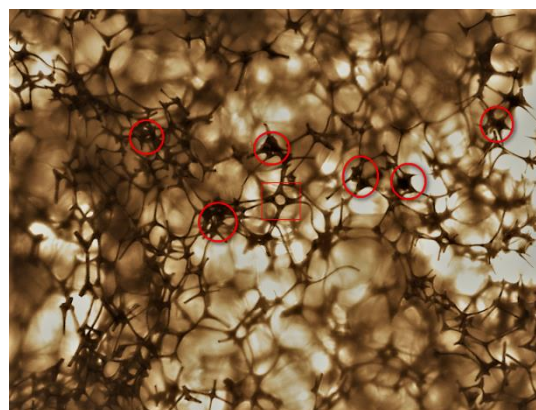


Рис. 4. Фотография участка меламинаевой губки, обработанной теломером, полученных в ацетоне. Теломерные кластеры обозначены красными овалами

Для определения состава модифицированной МГ было проведено исследование методом РФЭС. Поскольку все исследуемые образцы являются диэлектриками, при исследовании положения линий РФЭС возникает вопрос о калибровке спектров. Решение этой проблемы осложняется тем, что, теломеры присутствуют в каркасе губки в виде кластеров, которые имеют разные размеры и формы. Кроме того, что наиболее важно, эти кластеры могут контактировать или не контактировать с каркасом губки, а это означает, что эффект зарядки для разных частиц теломеров может быть разным. Поэтому в данной работе метод РФЭС используется только для определения состава образцов в приповерхностном слое. Результаты приведены в табл. 2. В дополнение к ожидаемым элементам (C, N, F) в спектре присутствуют так называемые технологические примеси (побочные продукты синтеза меламинаформальдегидной смолы) и поверхностные загрязнители (частично окисленные углеводороды, образующиеся при хранении образцов на воздухе). Анализируя содержание элементов, полученное методом РФЭС (табл. 2), отметим, что в образце 3, обработанном теломером с концевыми аминогруппами, содержание азота выше, чем в чистой МГ и в губке с теломером в ацетоне. Это означает, что в теломере, полученном во фреоне 113+аммиак действительно присутствует большое количество азотсодержащих групп. Небольшое количество хлора также присутствует в этом образце. Эти результаты находятся в полном соответствии с результатами элементного анализа и выводами о вхождении фрагментов молекул фреона 113 и аммиака в состав теломера в качестве концевых групп.

Обработка теломером приводит к снижению концентрации кислорода, серы и натрия в зоне анализа РФЭС. Уменьшение содержания этих элементов нельзя описать простым разбавлением (особенно в

случае образца 3). Это можно интерпретировать либо как отложение теломера над примесью NaHSO_4 (защитное покрытие), либо как вымывание NaHSO_4 растворителем на стадии отложения теломера.

Таблица 2

Содержание элементов (в атомных процентах) в исследованных образцах, рассчитанное по интегральным интенсивностям аналитических линий в РФЭС

Образец Элемент	Меламин ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)	Меламиновая губка ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + \text{HCON} + \text{NaHSO}_4$)	Образец 1 (табл. 1) $\text{MG} + \text{R}_1 - (\text{C}_2\text{F}_4)_n - \text{R}_2$; ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{COCH}_3$)	Образец 3 (табл. 1) $\text{MG} + \text{R}_1 - (\text{C}_2\text{F}_4)_n - \text{R}_2$; ($\text{R} = \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2, \text{Cl}, \text{H}, \text{NH}_2$)
C	49,32	67,52	56,44	51,47
N	40,97	11,53	8,10	14,70
F	-	-	26,79	27,23
O	7,10	9,83	5,21	2,80
Cl	-	-	-	1,66
S	1,07	4,76	2,00	0,91
Na	-	6,36	1,45	1,23

После разрезания сухих гидрофобных губок наблюдалось высыпание белого порошка, который был идентифицирован как теломер по его ИК-спектрам. Слабосвязанная избыточная его часть удаляется механически из каркаса губки путем многократного одноосного сжатия. После этого наблюдается значительное снижение веса (до 20%) образцов меламиновой губки, модифицированной теломерами. При этом удивительно, что величина Θ практически не изменилась. Мы также попытались удалить частицы теломера из модифицированных образцов путем повторной экстракции ацетоном. Образец 5 (табл. 1), полученный стандартным способом (аналогичен образцу 1), замачивали на 10 дней в избытке ацетона, периодически (один раз в день) отжимая губку и заменяя ацетон. Благодаря такой обработке содержание теломера в губке снизилось более чем в 14 раз (с 73 до 5 масс. %). Согласно анализу РФЭС, отношение $[\text{F}/\text{C}]$ в промытом образце составляло 0,076. Однако губка оставалась гидрофобной ($\Theta = 137,9^\circ$). Эти результаты свидетельствуют о том, что нет необходимости в нанесении большого количества теломера и применении многократной пропитки. Более того, для меламиновой губки, в отличие от других материалов, целесообразно использовать менее концентрированные растворы для проведения процесса гидрофобизации. Еще более интересные результаты были получены для губки, которая после пропитки теломером нагревается только до 50°C , а не до 150°C (образец 6, табл. 1). Этот образец промывали до тех пор, пока его вес снова не стал равным весу исходной губки. Губка при этом осталась гид-

рофобной. Такую гидрофобность обеспечили молекулы теломера, прочно связанные с сеткой губки. Это было доказано методом РФЭС, показывающим присутствие фтора на поверхности губки ($[\text{F}/\text{C}] = 0,058$). Таким образом, снижение веса можно объяснить вымыванием технологических примесей вместе со слабосвязанной фракцией теломера.

ВЫВОДЫ

С использованием в качестве гидрофобизаторов теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в ацетоне и в смеси $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{NH}_3$, получены образцы гидрофобных меламиновых губок. Краевые углы смачивания гидрофобных МГ достигают $135 - 140^\circ$. Изучение морфологии и состава модифицированных образцов подтверждает наличие теломеров, обеспечивающих гидрофобные свойства губки. Показано, что теломер может существовать в двух разных состояниях в сети МГ: сильно связанной и слабосвязанной фракциях. Слабосвязанная фракция может быть удалена механически, сильно связанная остается на поверхности МГ даже после нескольких обработок растворителями, обеспечивая стабильность гидрофобных свойств губки. Для получения гидрофобной меламиновой губки необходимо наносить минимальное количество теломера.

Авторы выражают благодарность В.И. Корепанову и Н.Н. Дремовой за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения. Работа выполнена с использованием УНУ «Гамматок-100», оборудования Аналитического центра коллектив-

ного пользования ИПХФ РАН, Центра компетенций Национальной технологической инициативы ИПХФ РАН и Научного Центра РАН в Черноголовке при финансовой поддержке Министерства

науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий (№№ гос. Регистрации АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen X., Weibel J.A., Garimella S.V. Continuous Oil–Water Separation Using Polydimethylsiloxane-Functionalized Melamine Sponge. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 12. P. 3596–3602. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00234.
2. Pham V.H., Dickerson J.H. Superhydrophobic Silanized Melamine Sponges as High Efficiency Oil Absorbent Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. N 16. P. 14181–14188. DOI: 10.1021/am503503m.
3. Li Z.-T., Wu H.-T., Chen W.-Y., He F.-A., Li D.-H. Preparation of Magnetic Superhydrophobic Melamine Sponges for Effective Oil–Water Separation. *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 212. P. 40–50. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.11.002.
4. Nguyen D.D., Tai N.-H., Lee S.-B., Kuo, W.-S. Superhydrophobic and Superoleophilic Properties of Graphene-Based Sponges Fabricated Using a Facile Dip Coating Method. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7908–7912. DOI: 10.1039/C2EE21848H.
5. Lei Z., Zhang G., Deng Y., Wang C. Thermoresponsive Melamine Sponges with Switchable Wettability by Interface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Oil/Water Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 10. P. 8967–8974. DOI: 10.1021/acsami.6b14565.
6. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования теломеров тетрафторэтилена. *Высокомолек. соед. А.* 2013. Т. 55. С. 1321–1332. DOI: 10.7868/S0507547513110019.
7. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Курявый В.Г., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез и свойства теломеров тетрафторэтилена во фторсодержащих растворителях. *Известия АН, серия химическая.* 2013. №7. С. 1659–1665.
8. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" (глава 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
9. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomers synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings.* 2020. V. 139. P. 105485. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105485.
10. Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Агеев А.К., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. Модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов фторополимерами и теломерами тетрафторэтилена. *Известия вузов. Лесной журнал.* 2018. № 2. С. 122–132. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.122.
11. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. Гидрофобизация пористых керамических материалов на основе кварцевых волокон растворами теломеров тетрафторэтилена. *Журнал прикладной химии.* 2020. Т. 93. № 2. С. 214–221. DOI: 10.31857/S0044461820020085.

REFERENCES

1. Chen X., Weibel J.A., Garimella S.V. Continuous Oil–Water Separation Using Polydimethylsiloxane-Functionalized Melamine Sponge. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 12. P. 3596–3602. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00234.
2. Pham V.H., Dickerson J.H. Superhydrophobic Silanized Melamine Sponges as High Efficiency Oil Absorbent Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. N 16. P. 14181–14188. DOI: 10.1021/am503503m.
3. Li Z.-T., Wu H.-T., Chen W.-Y., He F.-A., Li D.-H. Preparation of Magnetic Superhydrophobic Melamine Sponges for Effective Oil–Water Separation. *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 212. P. 40–50. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.11.002.
4. Nguyen D.D., Tai N.-H., Lee S.-B., Kuo, W.-S. Superhydrophobic and Superoleophilic Properties of Graphene-Based Sponges Fabricated Using a Facile Dip Coating Method. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7908–7912. DOI: 10.1039/C2EE21848H.
5. Lei Z., Zhang G., Deng Y., Wang C. Thermoresponsive Melamine Sponges with Switchable Wettability by Interface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Oil/Water Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 10. P. 8967–8974. DOI: 10.1021/acsami.6b14565.
6. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Bouzник V.M. Tetrafluoroethylene Telomers: Radiation-Initiated Chemical Synthesis, Properties, and Application Prospects. *Polymer Science, Ser. A.* 2013. V. 55. N 11. P. 631–642. DOI: 10.1134/S0965545X13110011.
7. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Kuryavyi V.G., Bouzник V.M. Radiation-chemical synthesis and properties of tetrafluoroethylene telomers in fluorine-containing solvents. *Rus. Chem. Bul. Int. Edition.* 2013. V. 62. N 7. P. 1659–1665. DOI: 1066-5285/13/6207-1659.
8. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Bouzник V.M. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" (глава 4). Tomsk: Izdvo NTL, 2017. 600 p.
9. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomers synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics. *Progress in Organic Coatings.* 2020. V. 139. P. 105485. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105485.
10. Ivankin A.N., Sanaev V.G., Gorbacheva G.A., Ageev A.K., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Modification of Properties of Natural Cellulose-Containing Composite Materials by Fluoroelastomers and Tetrafluoroethylene Telomers. *Lesnoy Zhurnal- Forestry Journal.* 2018. V. 2. P. 122–132. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.122.
11. Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. Hydrophobization of Porous Ceramic Materials Based on Quartz Fibers with Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2020. V. 93. N 2. P. 212–218. DOI: 10.1134/S1070427220020081.

12. *Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Петряков Д.Н., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Смирнов Ю.Н.* Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена. Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55–59. DOI: 10.7868/S0869565213070116.
13. *Кичигина Г.А., Куц П. П., Кирюхин Д. П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю.* Использование радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена с силановыми концевыми группами для гидрофобизации полиэфирной ткани. Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С.135–141. DOI: 10.31857/S0023119320020096.
14. *Бузник В.М., Игнат'ева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б.* Строение фторполимерных продуктов, полученных из растворов теломеров тетрафторэтилена. Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1641–1647.
15. *Ким И.П., Шульга Ю.М., Шестаков А.Ф.* Применение ИК-спектроскопии для исследования строения теломеров тетрафторэтилена в ацетоне и их межмолекулярного взаимодействия. Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 1. С. 46–50.
16. *Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я.* Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне 113 с концевыми функциональными гидроксильными и аминогруппами. Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38–43. DOI: 10.7868/S0023119718010076.
17. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В.* Использование растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена для модифицирования стеклоткани. Химическая технология. 2015. № 6. С. 326–323.
18. *Meier R.J., Maple J.R., Hwang M.-J., Hagler A.T.* Molecular Modeling Urea-and Melamine-Formaldehyde Resins. 1. A Force Field for Urea and Melamine. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 15. P. 5445–5456. DOI: /10.1021/j100015a030.
19. *Koglin E., Kip B.J., Meier R.J.* Adsorption and Displacement of Melamine at the Ag/electrolyte Interface Probed by Surface-Enhanced Raman Microprobe Spectroscopy. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 12. P. 5078–5089. DOI: 10.1021/jp953208t.
20. *He L., Liu Y., Lin M., Awika J., Ledoux D.R., Li H., Mustapha A.* A New Approach to Measure Melamine, Cyanuric Acid, and Melamine Cyanurate Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Gold Nanosubstrates. Sens. Instrum. Food Qual. Saf. 2008. V. 2. N 1. P. 66–71. DOI: 10.1007/s11694-008-9038-0.
21. *Huang H., Shende C., Sengupta A., Inscore F., Brouillette C., Smith W., Farquharson S.* Surface-Enhanced Raman Spectra of Melamine and Other Chemicals Using a 1550 Nm (retina-Safe) Laser. J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. N 6. P. 701–705. DOI: 10.1002/jrs.3079.
22. *Mircescu N. E., Oltean M., Chiş V., Leopold N.* FTIR, FT-Raman, SERS and DFT Study on Melamine. Vib. Spectrosc. 2012. V. 62. P. 165–171. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.04.008.
12. *Aldoshin S.M., Barelko V.V., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., Petryakov D.N., Dorokhov V.G., Bykov L.A., Smirnov Yu.N.* Development of Technological Foundations of Production of Glass/Polymer Composite Materials Using Tetrafluoroethylene Oligomers (Telomers) as Binders. Doklady Chemistry. 2013. V. 449. N 1. P. 103–106. DOI: 10.1134/S0012500813030014.
13. *Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu.* Use of Radiation-Synthesized Tetrafluoroethylene Telomers with Silane End Groups for Hydrophobization of Polyester Fabric. High Energy Chemistry. 2020. V. 54. N 2. P. 123–129. DOI: 10.1134/S0018143920020095.
14. *Buznik V.M., Ignat'yeva L.N., Kaydalova T.A., Kim I.P., Kiryukhin D.P., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Slobodyuk A.B.* Stroeniye ftorpolimernykh produktov, poluchennykh iz rastvorov telomerov tetraftoretilena. Vysokomolek. soyed. A. 2008. V. 50. No 9. S. 1641–1647.
15. *Kim I.P., Shulga Yu.M., Shestakov A.F.* Application of infrared spectroscopy to investigation of the structure of tetrafluoroethylene telomers in acetone and their intermolecular interaction. High Energy Chemistry. 2011. V. 45. N 1. P. 43–47. DOI: 10.1134/S0018143910061013.
16. *Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Barinov D.Ya.* Radiation synthesis of tetrafluoroethylene telomers with functional hydroxyl and amino end groups in Freon 113. High Energy Chemistry. 2018. V. 52. N 1. P. 52–57. DOI: 10.1134/S0018143918010071.
17. *Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Barelko V.V., Dorokhov V.G., Bykov L.A., Kuznetsov M.V.* Use of Solutions of Radiation-Synthesized Telomers of Tetrafluoroethylene to Modify Glass Fiber. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. N 4. P. 519–525. DOI: 10.1134/S0040579516040114.
18. *Meier R.J., Maple J.R., Hwang M.-J., Hagler A.T.* Molecular Modeling Urea-and Melamine-Formaldehyde Resins. 1. A Force Field for Urea and Melamine. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 15. P. 5445–5456. DOI: /10.1021/j100015a030.
19. *Koglin E., Kip B.J., Meier R.J.* Adsorption and Displacement of Melamine at the Ag/electrolyte Interface Probed by Surface-Enhanced Raman Microprobe Spectroscopy. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 12. P. 5078–5089. DOI: 10.1021/jp953208t.
20. *He L., Liu Y., Lin M., Awika J., Ledoux D.R., Li H., Mustapha A.* A New Approach to Measure Melamine, Cyanuric Acid, and Melamine Cyanurate Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Gold Nanosubstrates. Sens. Instrum. Food Qual. Saf. 2008. V. 2. N 1. P. 66–71. DOI: 10.1007/s11694-008-9038-0.
21. *Huang H., Shende C., Sengupta A., Inscore F., Brouillette C., Smith W., Farquharson S.* Surface-Enhanced Raman Spectra of Melamine and Other Chemicals Using a 1550 Nm (retina-Safe) Laser. J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. N 6. P. 701–705. DOI: 10.1002/jrs.3079.
22. *Mircescu N. E., Oltean M., Chiş V., Leopold N.* FTIR, FT-Raman, SERS and DFT Study on Melamine. Vib. Spectrosc. 2012. V. 62. P. 165–171. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.04.008.

Поступила в редакцию (Received) 01.08.2021
 Принята к опубликованию (Accepted) 03.09.2021