

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров

Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, В. М. Бузник

*ЛЕВ НИКОЛАЕВИЧ НИКИТИН — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Область научных интересов: синтез и модификация полимеров с помощью сверхкритических сред, ультрафиолетового и лазерного излучения, исследование строения и свойств вторичных полимерных и композиционных структур. E-mail lnik@ineos.ac.ru*

*МАРАТ ОЛЕГОВИЧ ГАЛЛЯМОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: атомно-силовая микроскопия полимерных материалов и биополимеров, нуклеиновые кислоты и их комплексы с белками и поверхностно-активными веществами, структурные свойства тонких органических пленок. E-mail glm@spt.phys.msu.ru*

*ЭРНЕСТ ЕФИМОВИЧ САИД-ГАЛИЕВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Область научных интересов: полимеры в сверхкритических средах, лазерные и фотохимические преобразования в полимерах. E-mail thor@ineos.ac.ru*

*АЛЕКСЕЙ РЕМОВИЧ ХОХЛОВ — академик, заведующий кафедрой Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: физика полимеров, статистическая физика макромолекул, физическая химия полиэлектролитов и иономеров, микрофазное расслоение в полимерных системах, полимерные жидкие кристаллы, высокоэластичность и набухание полимерных сеток, топологические ограничения в полимерных системах, динамика концентрированных полимерных растворов и расплавов, переходы клубок-глобула, полимеры с сильно ассоциирующими группами. E-mail khokhlov@polly.phys.msu.ru*

*ВЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ БУЗНИК — доктор химических наук, академик, главный научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Область научных интересов: неорганические материалы, фторполимерное материаловедение, радиоспектроскопия твердого тела, инновационная реализация научно-технических разработок. E-mail bouzник@ngs.ru*

119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

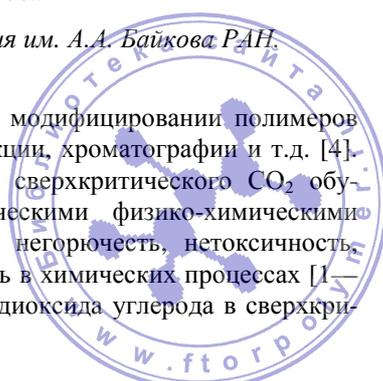
119992 Москва, Ленинские горы, 1, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

119991 Москва, Ленинский просп., 49, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

#### Введение

Вещества в сверхкритическом состоянии нашли применение во многих процессах и технологиях. Особый интерес вызывает сверхкритический диоксид углерода как среда, способная заменить многие экологически небезопасные растворители, в частности, приме-

няемые в синтезе и при модифицировании полимеров [1—3], а также в экстракции, хроматографии и т.д. [4]. Широкое использование сверхкритического  $\text{CO}_2$  обусловлено его специфическими физико-химическими свойствами, такими как негорючесть, нетоксичность, относительная инертность в химических процессах [1—3]. Кроме того, переход диоксида углерода в сверхкри-



тическое состояние происходит при достаточно низких давлениях (7,38 МПа) и температуре (31,1 °С), поэтому после проведения процесса с участием этого растворителя нет необходимости в его дополнительной очистке с целью повторного использования, а также в очистке целевого продукта от CO<sub>2</sub> (он переходит в газообразное состояние при снижении давления и/или температуры). К особенностям сверхкритических сред относятся их способность плавно изменять свои свойства (плотность, вязкость, диэлектрические параметры, растворяющая способность и др.) при изменении давления и/или температуры, что является дополнительным способом воздействия на ход химического или физического процесса.

Сверхкритический диоксид углерода не окисляется и инертен в присутствии свободных радикалов, поэтому его используют как растворитель при проведении различных химических процессов, включающих полимеризацию и поликонденсацию [5, 6]. Ввиду низкой вязкости (до ~100 раз ниже, чем у жидкостей) и высокому коэффициенту диффузии (в ~100 раз выше, чем у жидкостей), его применяют в процессах модифицирования полимеров, в том числе фторполимеров [7—22].

Как известно, фторполимеры нашли широкое применение в промышленности и технике [23, 24]. Однако при всей совокупности ценных свойств этих материалов они имеют существенный недостаток, связанный с трудностями их технологической реализации. Поэтому идет постоянный поиск способов использования фторполимеров в различных технологиях с применением неклассических методов.

В данном обзоре показаны особенности и преимущества сверхкритического CO<sub>2</sub> как активной среды для нанесения нанослоев фторполимеров на различные подложки, для получения сверхгидрофобных поверхностей и создания оболочечных микрочастиц. Исследования в этих направлениях особо значимы, поскольку большинство фторполимеров не растворяется в традиционных растворителях, что исключает возможность применения к ним стандартных растворных технологий.

#### Нанесение нанометровых слоев фторполимеров

Нанесение тонких покрытий из растворов полимеров на подложки обычно осложняется неравновесным процессом высушивания растворителей, что может привести к неконтролируемому увеличению локальных концентраций и действию сил поверхностного натяжения. Кроме того, при осаждении из нелетучих, трудно удаляемых растворителей они могут оставаться в пленках полимеров, что ухудшает качество покрытий и воспроизводимость результатов. В этом отношении сверхкритический диоксид углерода как растворитель имеет определенные преимущества: поскольку CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении газ, то при его удалении из покрытия не образуется высыхающая пленка и как следствие не происходит переорганизация наносимых слоев полимера, а также снимается проблема остаточного растворителя. Поэтому использование сверхкритического CO<sub>2</sub> в

качестве растворителя для осаждения сверхтонких нанометровых слоев полимеров следует рассматривать как перспективное направление.

Растворимость полимеров в сверхкритическом CO<sub>2</sub> зависит от давления и температуры и, как правило, увеличивается с ростом давления. Температурная зависимость растворимости имеет более сложный характер. Так, для ряда полимеров при давлениях до ~15 МПа с повышением температуры растворимость снижается, а при увеличении давления и температуры она начинает расти. Такую зависимость растворимости от температуры принято объяснять конкуренцией двух процессов: снижением плотности среды с повышением температуры при постоянном давлении и увеличением давления насыщенных паров растворенного вещества при нагревании. При давлениях до ~15 МПа преобладает первый процесс, а при повышенных давлениях — второй [25]. Из фторсодержащих полимеров в сверхкритическом CO<sub>2</sub> растворимы полифторакилаты [26], частично растворимы полиперфторпропиленоксид [4, 27—31] и перфторполиэфиры [32]. Другие фторированные полимеры также имеют некоторую растворимость [33—36].

Основная часть опубликованных работ по изучению возможности использования этой среды в качестве носителя полимерных молекул для создания тонких покрытий выполнена с помощью метода быстрого расширения растворов полимеров в сверхкритической среде (метод RESS — Rapid Expansion of Supercritical Solutions). В данном же обзоре мы остановимся на методе получения тонких покрытий путем контролируемого ухудшения термодинамического качества сверхкритического растворителя. Суть метода состоит в приготовлении раствора полимера в реакторе с растворителем в сверхкритическом состоянии, в который вносится подложка, с последующим снижением температуры и давления, что уменьшает растворимость полимера в данной среде — растворитель становится «плохим» и полимерные молекулы осаждаются на доступные поверхности, включая поверхность подложки.

Выполнено лишь несколько подобных исследований, однако, на наш взгляд, этот достаточно простой метод представляется перспективным. Так, в работе [37] исследован процесс нанесения тонких покрытий на основе перфторполиэфиров из раствора в жидком диоксиде углерода на твердые подложки. Жидкий CO<sub>2</sub>, как и сверхкритический, — эффективный растворитель для процессов формирования тонких пленок. Небольшая его вязкость и малое поверхностное натяжение способствуют проникновению растворенного полимера в поверхностные поры и дефекты. Изменением температуры и давления можно, как и в случае использования сверхкритического CO<sub>2</sub>, варьировать баланс процессов взаимодействия растворителя, полимера и подложки и находить оптимальные условия для создания максимально однородных и бездефектных покрытий заданной толщины. Толщина получаемых покрытий данным методом лежит в пределах 3,5—35 нм.

Авторы [38] исследовали процесс нанесения сверхтонких (средняя толщина 2 нм) защитных покрытий из фторированного чередующегося сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида на многостенные углеродные нанотрубки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . При этом путем изменения давления удавалось создавать покрытия из фракций высокомолекулярного сополимера, а низкомолекулярные фракции удалять в ходе проведения процесса. Результаты данных исследований перспективны для создания новых наноматериалов.

Тонкие покрытия из сополимера перфтороктилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата наносили на вращающуюся кремниевую подложку из среды жидкого  $\text{CO}_2$  [39]. Толщина покрытий лежит в пределах 0,1—3 мкм, но при толщине менее 1 мкм получают сильно неоднородные покрытия.

Тонкие защитные полимерные покрытия наносили из растворов поливинилдифенила и поливинилиденфторида в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  на металлические порошковые образцы и кремниевые подложки. Изучение морфологии осажденных структур методом атомно-силовой микроскопии [40] показало, что покрытия на кремниевых подложках отличаются некоторой неравномерностью толщины. Что касается покрытий, нанесенных на металлические порошки, то в проведенных испытаниях были выявлены их протекторные свойства.

В работе [41], где исследовали нанесение моно- и субмонослоев (до 1,5 нм) сополимера стирола и диметилсилоксана на поверхность полистирола в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , было показано, что изменяя технологические условия (давление, температура) можно регулировать толщину покрытия. Достоверность нанесения покрытия проверяли по увеличению угла смачивания полистирола водой и по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Интересны, на наш взгляд, результаты работы [42], в которой формировали послойные покрытия из полиамидоаминового дендримера и пиромеллитового диангидрида на подложки из модифицированного кремния или кварца в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Показано, что чередующиеся слои можно наращивать до необходимой толщины. Сами слои связаны между собой и с подложкой ковалентными связями.

Далее остановимся подробнее на работах авторов данного обзора, в которых продемонстрированы достижения в создании тонких качественных покрытий из фторированных полимеров на различных подложках.

Одними из фторполимеров, растворяющихся в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , являются коммерческие продукты серии Teflon AF, выпускаемые фирмой «Дюпон». Растворимость полимеров этого типа достаточно легко достижима в лабораторных и технологических условиях, они имеют высокую химическую стойкость, так что могут служить эффективным материалом для создания защитных покрытий. В работе [10] исследовали продукт Teflon AF 2400 — сополимер тетрафторэтилена и 4,5-дифтор-2,2-бис(трифторметил)-1,3-диоксолана (ко-

личество диоксолановых фрагментов 87%(мол.), относительная молекулярная масса  $10^5$ , плотность 1,6 г/см<sup>3</sup>, температура стеклования 250 °С). Проводили процессы растворения и переосаждения этого материала на различные подложки с контролем морфологии осажденных структур методом атомно-силовой микроскопии. Результаты исследований показали, что из сверхкритического  $\text{CO}_2$  можно осаждать фторполимерные пленки нанометровой толщины с высокой однородностью и бездефектностью.

Другой перспективный материал для создания тонких покрытий — ультрадисперсный политетрафторэтилен (торговая марка «Форум»), состоящий из сферических частиц со среднестатистическим диаметром ~500 нм. В качестве подложек для нанесения тонких полимерных слоев были использованы слюда (мусковит) и высокоориентированный пиролитический графит (пирографит). Из них путем межслоного расщепления готовили атомно-гладкие поверхности с шероховатостью на ангстремном уровне. Физико-химические свойства этих материалов различаются: слюда полярна, гидрофильна, обладает высокой поверхностной энергией и заряжена в водной среде, графит неполярен и более гидрофобен.

Как показано в работе [43] и нашими исследованиями, область растворимости Teflon AF 2400 и ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  лежит выше 65 °С при давлении 50—70 МПа. Суть методики нанесения тонкопленочных покрытий [10, 12, 15] состоит в том, что навеску полимера и подложку выдерживают в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  в автоклаве при температурах и давлениях, соответствующих условиям растворимости полимера. При достижении равновесного состояния раствора полимера в жидком  $\text{CO}_2$  при постоянном объеме (изохорно) снижают температуру в автоклаве. Понижение температуры в изохорном процессе вызывает и снижение давления. В результате полимерные молекулы теряют растворимость и осаждаются на внутренней поверхности автоклава и на подложке. По завершении осаждения полимера автоклав дегазируют и извлекают подложку.

На рис. 1 и 2 приведены фотоснимки тонкопленочных покрытий из Teflon AF 2400 на пирографите и слюде, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Покрытия на пирографите характеризуются нанометровой толщиной с высокой степенью однородности (шероховатость 0,4—0,6 нм), что нельзя достичь при получении покрытий традиционными способами с применением жидких растворителей или даже методом RESS. Этот результат говорит о плотной упаковке макромолекул в покрытии. Такое качество пленок приближает их к пленкам Ленгмюра—Блоджетт с толщиной в несколько монослоев, однако последние часто оказываются нестабильными и склонными к переорганизации [44, 45] в отличие от пленок, полученных предложенным методом. Пленки стабильны к локальному механи-

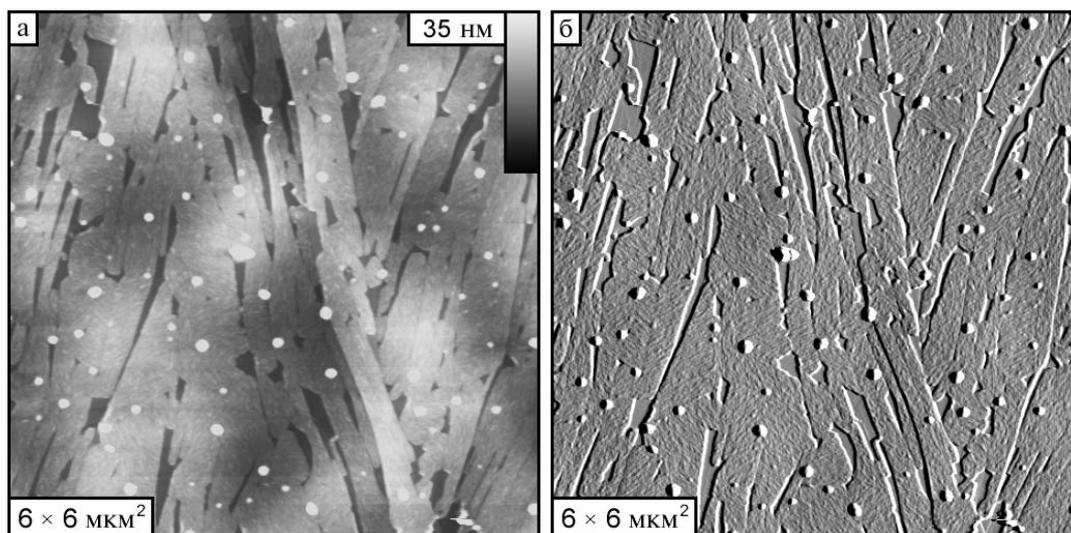


Рис. 1. АСМ-изображения пленки Teflon AF, сформированной на пирографитовой подложке.

Условия получения пленки: экспозиция полимера и подложки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при  $65^\circ\text{C}$ , 75 МПа. *a* — АСМ-изображение получено в режиме прерывистого контакта на воздухе; *б* — после обработки изображения математической процедурой «подсветки» для выявления тонкой структуры

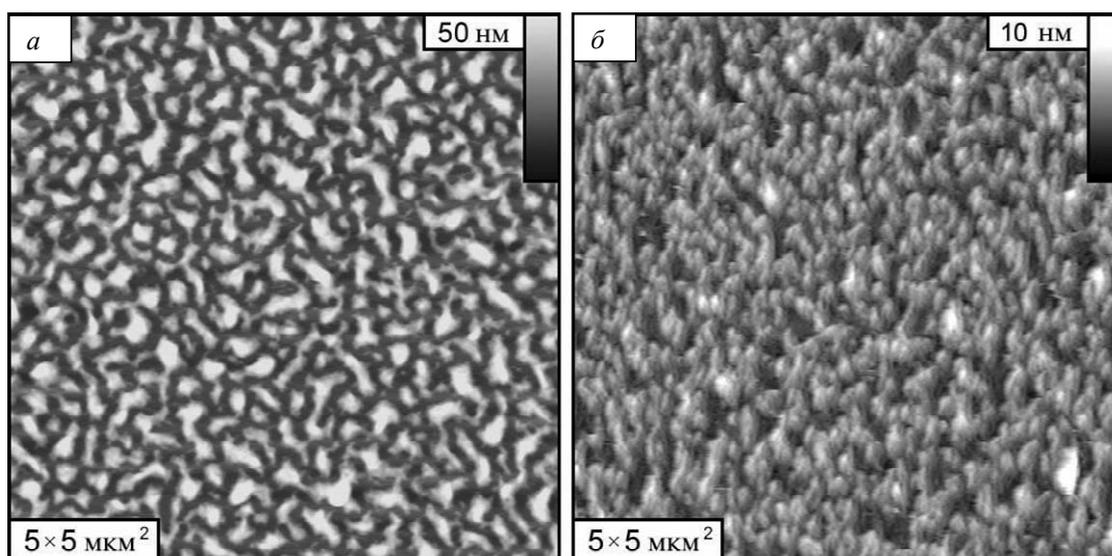


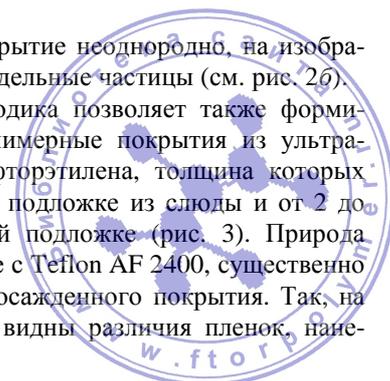
Рис. 2. АСМ-изображения пленки Teflon AF, сформированной на поверхности слюды.

Условия получения пленки: экспозиция полимера и подложки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при  $65^\circ\text{C}$ , 80 МПа в течение 6 ч (*a*) и при  $40^\circ\text{C}$ , 50 МПа в течение 3 ч (*б*) с последующим охлаждением до  $25^\circ\text{C}$  и декомпрессией. АСМ-изображения получены в режиме контакта на воздухе

ческому воздействию зонда атомно-силового микроскопа не только на воздухе, но и в жидких средах, например в этаноле. Морфология поверхностей пленок на пирографите и слюде различается. На слюде формирование покрытия сопровождается структурной переорганизацией макромолекул, что приводит к увеличению толщины до 60 нм и возрастанию шероховатости до 15 нм (см. рис. 2*a*). В более мягких условиях растворения удастся добиться снижения толщины покрытия до 4–7 нм с шероховатостью до 2 нм. Сформированное на

поверхности слюды покрытие неоднородно, на изображениях можно видеть отдельные частицы (см. рис. 2*б*).

Использованная методика позволяет также формировать сверхтонкие полимерные покрытия из ультрадисперсного политетрафторэтилена, толщина которых составляет 2–3,5 нм на подложке из слюды и от 2 до 8 нм на пирографитовой подложке (рис. 3). Природа подложки, как и в случае с Teflon AF 2400, существенно влияет на морфологию осажденного покрытия. Так, на рис. 3*a* и 3*б* отчетливо видны различия пленок, нане-



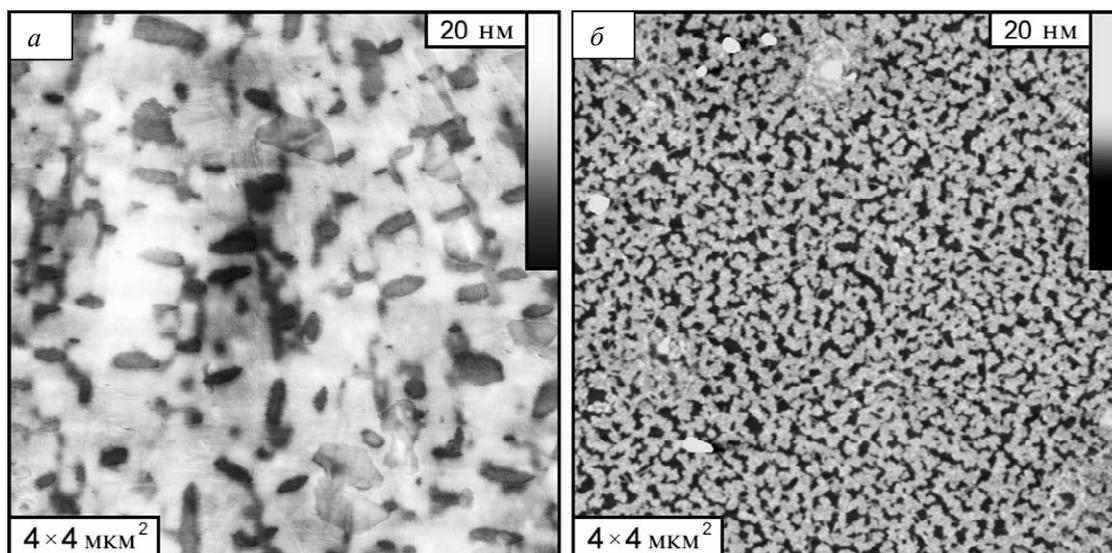


Рис. 3. АСМ-изображения пленок ультрадисперсного политетрафторэтилена, осажденные на подложки из пирографита (а) и слюды (б).

Условия получения пленок: экспозиция полимера и подложки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при  $65^\circ\text{C}$ , 75 МПа в течение 3 ч с последующим охлаждением до  $55^\circ\text{C}$  и декомпрессией. АСМ-изображения получены в режиме прерывистого контакта на воздухе

сенных в одинаковых условиях на поверхности слюды и пирографита. Пленка на поверхности слюды более структурирована, причем наблюдается большее постоянство высоты осажденных структур (2,5—3,0 нм) над уровнем подложки. Следует отметить, что пленки ультрадисперсного политетрафторэтилена, сформированные на пирографите, уступают пленкам Teflon AF 2400 по степени однородности и дефектности. Однако в сравнении с пленками из сополимерных продуктов, которые претерпевают переорганизацию на подложке, политетрафторэтиленовые пленки на поверхности слюды отличаются более высокой однородностью.

Таким образом, использование сверхкритического  $\text{CO}_2$  позволяет минимизировать переорганизацию структуры пленки, вызванную влиянием сил поверхностного натяжения в высыхающей капле жидкого растворителя. Становится возможным изучение механизмов, определяющих стабильность тонких полимерных пленок нанометровой толщины в зависимости от природы подложки и полимера. Исследования интересны как с фундаментальной точки зрения, так и для решения различных прикладных задач, в частности, в оптике, электронике, медицине.

#### Получение сверхгидрофобных покрытий

Осаждение однородных покрытий фторсодержащих полимеров из их растворов в среде сверхкритического диоксида углерода на шероховатые подложки позволяет придать их поверхностям сверхгидрофобные свойства: увеличить значение угла смачивания водой до  $150^\circ$  и более. Кроме того, для модифицированных поверхностей характерен малый гистерезис угла смачивания

(несколько градусов). Это обеспечивает легкость удаления водных капель с поверхностей вместе с частицами возможных загрязнений.

Известно, что максимальный угол смачивания водой для гладких поверхностей гидрофобных материалов не превышает  $120^\circ$  и может быть существенно увеличен за счет роста шероховатости. Для обеспечения сверхгидрофобности требуется соблюдение двух условий: 1) поверхность должна быть шероховатой с комбинацией рельефа на микро- и наноуровнях; 2) материал поверхности должен быть гидрофобным, т.е. угол смачивания водой гладкой поверхности материала должен превышать  $90^\circ$ .

Создание сверхгидрофобных покрытий может быть осуществлено различными подходами. Первый — увеличение шероховатости исходно гладкой гидрофобной поверхности посредством таких методов, как, например, плазменное, лазерное или ионное воздействие или нанесением шероховатой гидрофобной пленки. Второй подход — придание гидрофобизирующих свойств шероховатой поверхности.

Надо сказать, что в последнее время наблюдается значительный рост числа публикаций по вопросу о сверхгидрофобности (супергидрофобности). Занятые читатели могут воспользоваться материалами ранее опубликованных обзоров [46—53].

Реализованный нами метод получения сверхгидрофобной поверхности основан на осаждении однородной пленки гидрофобизатора — фторированного полимера из раствора сверхкритического  $\text{CO}_2$ . При этом важно обеспечить, чтобы гидрофобная пленка покрыла всю поверхность, доступную каплям и парам воды. Если

стенки глубоких пор останутся немодифицированными, то в них возможна конденсация паров, что приведет к потере сверхгидрофобности поверхности [54—56]. Кроме того, при использовании жидких растворителей для гидрофобизации пористых материалов из-за проявления капиллярного эффекта раствор гидрофобизирующего полимера не достигает донных областей пор, что ведет к потере эффекта гидрофобизации. В случае использования сверхкритического диоксида углерода, не имеющего поверхностного натяжения, эта проблема снимается. Для нанесения тонких покрытий из Teflon AF 2400 и ультрадисперсного политетрафторэтилена нами был использован подход, обсуждавшийся в предыдущем разделе.

В качестве подложек были протестированы различные пористые и шероховатые материалы: полимерные трековые мембраны, микропористые и композиционные полимерные структуры, пористые тканые и нетканые материалы, наноструктурированные и кристаллические поверхности.

Индукцированную степень гидрофобности модифицированной поверхности оценивали по углу смачивания ее водой, а также по гистерезису угла смачивания. Результаты измерений индуцированной степени гидрофобности для поверхностей ряда материалов после нанесения фторполимеров из сверхкритического CO<sub>2</sub> суммированы в таблице.

По тому же методу была успешно проведена гидрофобизация бумаги, тканей, углеродных материалов, а также пленок наноструктурированного графита [22]. Гидрофобизация поверхности бумаги имеет важное прикладное значение — такая модифицированная бума-

га востребована в полиграфической промышленности, в производстве фотоматериалов и т.п.

Пористые и шероховатые углеродные материалы широко используются в технологиях в качестве компонентов фильтров, сорбентов, газодиффузионных слоев, электродов. Нанесенное покрытие не должно изменять структуру и свойства материала (степень пористости, распределение пор по размерам, проводимость), и это обеспечивается модификацией в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>.

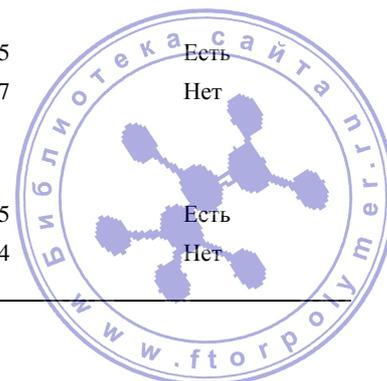
Проблема однородной гидрофобизации тканей актуальна для производства сепарирующих фильтрующих систем в текстильной индустрии, а также для биомедицинской практики, использующей функциональные эластичные тканые материалы с регулируемой степенью проницаемости. И здесь важно то обстоятельство, что фторполимеры, выступающие как гидрофобизаторы, являются биосовместимыми материалами.

Предложенный метод позволяет успешно проводить гидрофобизацию внутренних поверхностей пористых материалов. В качестве примера рассмотрим нанесение фторполимерного покрытия на керамическую губку из оксида алюминия. Эта губка без покрытия прекрасно впитывает в себя воду за счет капиллярных эффектов. Наблюдения с получением протонного ЯМР-томографического изображения показали, что через 15 с от начала контакта исходной, необработанной губки с водой последняя распространяется по всему объему образца губки (высота образцов составляла 15 мм, а основание 7×7 мм). После нанесения на образец фторполимерного слоя ультрадисперсного политетрафторэтилена образец становится гидрофобным и плохо впи-

Таблица

Угол смачивания подложек водой и площадь области контакта нанесенной капли и подложки

Подложка	Угол смачивания, град.		Площадь контактной области, см <sup>2</sup>		Проникновение воды в пористую структуру подложки
	после нанесения	при 50%-ном уменьшении объема капли	после нанесения	при 50%-ном уменьшении объема капли	
Бумага					
исходная	84	50	0,075	0,075	Есть
с покрытием ультрадисперсным политетрафторэтиленом	150	141	0,0095	0,0098	Нет
Наноструктурированная графитовая подложка					
исходная	153	143	0,015	0,015	Есть
с покрытием ультрадисперсным политетрафторэтиленом	158	154	0,009	0,007	Нет
Углеродная ткань					
исходная	119	50	0,032	0,065	Есть
с покрытием Teflon AF 2400	133	116	0,022	0,024	Нет



тывает воду: вода наблюдается в нижней части образца только по истечении 1 ч. О гидрофобности губки с фторированным покрытием говорит простой опыт: такой исходный образец быстро тонет в сосуде с большим количеством воды, а обработанный остается на поверхности воды.

В области создания сверхгидрофобных покрытий актуальной остается проблема повышения их стабильности и ресурса работы. В решении этой проблемы поможет использование фторорганических соединений, растворимых в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  и способных образовывать прочные химические связи с поверхностью подложки за счет наличия в них якорных групп [60]. Развитие данного направления приведет к разработке конкретных способов придания сверхгидрофобных и суперлиофобных свойств шероховатым, пористым поверхностям и изделиям со сложной геометрией.

В свою очередь получение сверхгидрофобных поверхностей открывает возможности оптимизации параметров газодиффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов, газовых сенсоров, адсорбентов, фильтров, сорбентов хроматографических колонок, цеолитов, приборов микроструйной техники, печатающих головок струйных принтеров. Такое модифицирование материалов позволит увеличить биосовместимость трансплантатов, катетеров, контактных линз, создать самоочищающиеся поверхности. Гидрофобизация понизит сопротивление водяному потоку, обеспечит защиту от загрязнений оптических линз, приборов микро- или наносистемной техники, оптоэлектронных приборов, защитит от конденсации влаги дисперсные частицы металлов, порохов и других пористых горючих и взрывчатых материалов, придаст водоотталкивающие свойства тканям, бумаге и другим материалам, обезопасит поверхности от действия агрессивных сред. Метод позволит создать тонкие антифрикционные покрытия деталей и механизмов.

#### Создание оболочечных микрочастиц

Сверхкритический диоксид углерода находит широкое применение в процессах формирования микрокапсул — микрочастиц, состоящих из ядра и оболочки. Это новый тип материалов с особыми физико-химическими свойствами. Потенциальные области применения включают, в том числе, медицину и фармакологию (препараты с пролонгированным действием), пищевую промышленность (инкапсуляция флавоноидов), сельское хозяйство (новые типы экономичных удобрений и гербицидов с уменьшенным использованием экологически вредных материалов за счет пролонгации срока воздействия).

Экспериментальные методики получения подобных материалов известны и реализуют два подхода. Первый основан на применении агентов, стабилизирующих композиционные микроагенты в сверхкритической среде. Здесь отметим исследования микроэмульсий воды в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , для стабилизации которых используются фторсодержащие поверхностно-

активные вещества [58—60]. Водное ядро подобных капсул может служить микрореактором для химического синтеза [61, 62]. Второй подход к формированию композиционных частиц основан на соосаждении компонентов смешанных растворов при впрыскивании их в среду осадителя [63—66]. Пару «растворитель—осадитель» может составлять сверхкритическая среда совместно с газовой фазой [63] или с жидким растворителем [64—66]. Данный подход позволил сформировать, например, покрытие полимерной оболочкой частицы лекарственных препаратов [63], композиционные белковые [64], магнитные [65] и полимерные микроагенты с узким распределением по размерам [66]. Важное преимущество применения в качестве реакционной среды сверхкритического  $\text{CO}_2$  — отсутствие проблемы остаточного растворителя, что особенно важно в фармакологии.

В данной части обзора рассматривается метод формирования микроагентов парафина с полимерной оболочкой из ультрадисперсного политетрафторэтилена (модельные вещества) в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Метод основан на эффекте стабилизации эмульсии парафина в этой среде фторполимером. Таким образом, метод использует первый из описанных выше общих подходов, однако в отличие от традиционной практики формирования композиционных частиц в сверхкритических средах [58—62] в качестве стабилизирующего агента здесь применяется не поверхностно-активное вещество, а коллоидные частицы ультрадисперсного материала.

Микроагенты получали в автоклаве при различных соотношениях ультрадисперсного политетрафторэтилена и парафина. Диаметр сформированных микроагентов составлял от 50 до 300 мкм в зависимости от начального соотношения исходных компонентов смеси. При реализации той же схемы, но без фторполимера, т.е. только с парафиновым материалом, отдельные частицы сформировать не удается — при вскрытии автоклава обнаруживалась слипшаяся однородная масса парафина.

На рис. 4 представлены изображения композиционных микроагентов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Частицы имеют форму, близкую к сферической. На изображениях с увеличением более  $\times 2000$  различима структура поверхности микрокапсул и видны индивидуальные частицы фторполимера, формирующие полимерную оболочку. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что на дифрактограммах микроагентов наряду с пиками, характерными для парафина, просматриваются пики, соответствующие политетрафторэтилену. При этом наблюдается как высокомолекулярная фракция, так и низкомолекулярная, имеющая пики при значениях брэгговских углов  $4^\circ$ .

Механизм формирования оболочечных композиционных частиц состоит в следующем. В условиях выбранного температурного режима процесса парафин переходит в расплавленное состояние, и при интенсив-

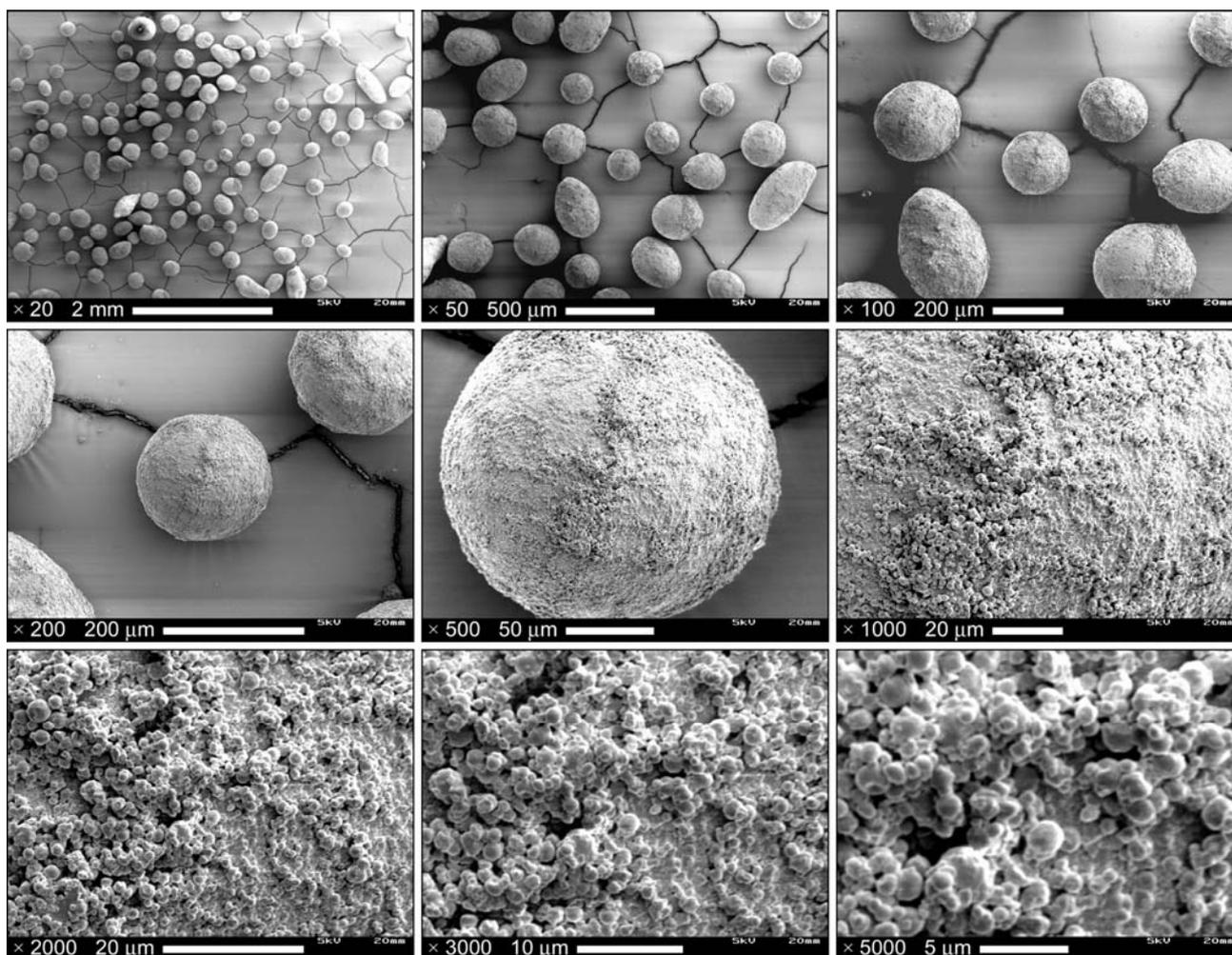


Рис. 4. Электронные фотографии микрочастиц парафина с полимерной оболочкой из ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Серия изображений получена при последовательно возрастающем увеличении (от  $\times 20$  до  $\times 5000$ )

ном перемешивании смеси в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  образуется эмульсия парафина, стабилизированная фторполимером, который предохраняет микрочастицы от коагуляции (эффект стабилизации эмульсий твердыми коллоидными частицами – эффект Пикеринга – хорошо известен). При быстром охлаждении микрокапли эмульсии парафина, покрытые снаружи слоем частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, отвердевают, а полимерное покрытие препятствует их коагуляции.

Стабилизация эмульсий мелкодисперсными твердыми материалами обусловлена тем, что твердым частицам энергетически выгоднее локализоваться на границе раздела фаз и стабилизировать определенный тип эмульсии, в нашем случае «парафин в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ ». Покрывая снаружи парафиновые частицы, слой фторсодержащего полимера снижает поверхностную энергию и уменьшает адгезионную способность частиц. Данный механизм стабилизации эмульсий не накладывает жестких ограничений на выбор компонентов трехфазной системы, т.е. обеспечивает универсаль-

ность этого механизма, так что ультрадисперсный политетрафторэтилен может быть применен для стабилизации эмульсий других материалов в сверхкритическом диоксиде углерода.

Если предположить, что в микрочастицах имеет место полное разделение фаз парафина и фторполимера, то среднюю толщину полимерного покрытия можно оценить по массовому соотношению компонентов, их плотности и радиусу сформированных композиционных частиц. Оценка дает значение 1–1,5 мкм для слоя ультрадисперсного политетрафторэтилена. Как видно на рис. 4, это покрытие имеет сплошной характер, хотя наблюдаются некоторые поры.

Для рассматриваемой системы можно отметить дополнительный фактор устойчивости полимерного слоя. Он связан с термодинамической стабильностью [71] тонкой фторполимерной прослойки, характеризуемой промежуточными значениями диэлектрических параметров в ряду парафин–фторполимер–растворитель. Действительно, сверхкритический диоксид углерода

характеризуется более низкими значениями диэлектрической проницаемости и показателя преломления в сравнении с твердыми материалами, включая фторполимеры и парафины. Диэлектрические параметры фторполимеров ниже, чем парафинов, и, таким образом, являются промежуточными в указанном ряду.

Отмеченное условие устойчивости будет выполняться и в том случае, если вместо парафина используется какое-либо иное неполярное вещество.

Таким образом, авторами статьи впервые реализована схема стабилизации эмульсии в сверхкритической среде не с помощью ПАВ (традиционного подхода), а с использованием в качестве стабилизатора частиц ультрадисперсного полимерного материала.

Полученный композиционный материал может найти практическое применение в качестве нового поколения лыжных масел. Предложенная схема может быть относительно легко реализована в промышленном масштабе. Важно отметить тот факт, что не удается создать достаточно однородную смесь парафина и ультрадисперсного политетрафторэтилена перемешиванием в расплаве на воздухе или инертной атмосфере при атмосферном давлении, т.е. без использования сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Весьма общий характер механизмов стабилизации, особенно механизма Пикеринга, позволяет сделать вывод о применимости разработанной схемы для решения самого широкого спектра задач инкапсуляции, в том числе, в медицине, фармакологии, пищевой промышленности и сельском хозяйстве.

### Заключение

В последнее десятилетие возрос интерес к нетрадиционным, экологически безвредным способам переработки и модификации полимеров. На смену экологически неблагоприятным процессам и технологиям с участием вредных органических веществ должны прийти «приемлемые» с экологической точки зрения технологии. Такие технологии могут быть основаны на использовании низкотоксичного доступного и недорогого сверхкритического диоксида углерода в качестве активной среды в синтезе, модифицировании полимеров и других химических процессах. Возможность варьирования физико-химических свойств сверхкритического CO<sub>2</sub> путем изменения температуры и давления повышает гибкость и разнообразие его применения.

Этот подход реализован в представленных в обзоре технологических направлениях. Нанесение покрытий из фторполимеров в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> позволяет контролировать процесс и создавать нанометровые слои путем ухудшения термодинамического качества этого растворителя изменением температуры и/или давления. Нанометровые покрытия из фторполимеров на различных материалах делает их поверхность сверхгидрофобной, что повышает эффективность использования материалов во многих технологиях.

Наконец, продемонстрированный новый подход к формированию оболочечных микрочастиц в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> с заменой поверхностно-активных веществ (в качестве стабилизатора) на фторполимер позволит создавать прогрессивные «зеленые» технологии.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 07-03-91584, 08-03-00294, 08-03-90012\_Бел\_а), РАН (гранты в рамках комплексных программ ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений» и «Создание новых металлических, керамических, стеклополимерных и композиционных материалов») и Роснауки (контракт № 02.513.11.3230).

Авторы выражают благодарность И.В. Коптюгу (Международный томографический центр СО РАН) за работу по регистрации протонных ЯМР-томограмм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Cooper A.I. J. Mater. Chem., 2000, v. 10, p. 207—234.
2. Kazarian S.G. Polymer Science, C, 2000, v. 42, № 1, p. 78.
3. Beckman E.J. J. Supercrit. Fluids, 2004, v. 28, p. 121—191.
4. McHugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Butterworth—Heinemann: Boston, MA, 1994, 512 p.
5. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. Chem. Rev., 1999, v. 99, p. 543—563.
6. Саид-Галиев Э.Е., Потоцкая И.В., Выгодский Я.С. Высокомолек. соед., 2004, т. С-46, № 12, с. 2124—2139.
7. Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Там же, 2001, т. Б-43, № 8, с. 1434—1436.
8. Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Vinokur R.A., Khokhlov A.R., Gallyamov M.O., Schaumburg K. Macromolecules, 2002, v. 35, p. 934—940.
9. Галлямов М.О., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Schaumburg K. Высокомолек. соед., 2002, т. А-44, № 6, с. 581—592.
10. Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., Yaminsky I.V., Schaumburg K. Langmuir, 2002, v. 18, p. 6928—6934.
11. Said-Galiyev E.E., Vygodskii Y.S., Nikitin L.N., Vinokur R.A., Gallyamov M.O., Pototskaya I.V., Kireev V.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. J. Supercrit. Fluids, 2003, v. 27, p. 121—130.
12. Nikitin L.N., Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikolaev A.Yu., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., Jespersen H.T., Schaumburg K. Ibid., 2003, v. 26, p. 263—273.
13. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Schaumburg K. Докл. АН, 2003, т. 392, № 1, с. 77—80.
14. Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Хохлов А.Р., Потоцкая И.В., Куреев В.В., Schaumburg K. Высокомолек. соед., 2004, т. А-46, № 4, с. 634—638.
15. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Schaumburg K. Химическая физика, 2004, т. 23, № 6, с. 76—80.

16. Gallyamov M.O., Bouznik V.M., Tsvetnikov A.K., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Said-Galiev E.E., Lebedeva O.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. *Polymer Preprints*, 2004, v. 45(1), p. 504—505.
17. Саид-Галиев Э.Е., Леонов Ю.Н., Васнев В.А., Маркова Г.Д., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р. *Высокомолек. соед.*, 2005, т. А-47, № 1, с. 99—103.
18. Смирнов М.А., Курьиндин И.С., Никитин Л.Н., Сидорович А.В., Сазанов Ю.Н., Кудашева О.В., Букошек В., Хохлов А.Р., Ельяшевич Г.К. *Ж. приклад. химии*, 2005, т. 78, вып. 12, с. 2023—2032.
19. Хрусталиев В.Н., Никитин Л.Н., Васильков А.Ю., Хохлов А.Р. *Известия АН. Сер. химическая*, 2006, № 3, с. 555—557.
20. Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Гамзада А.И., Хохлов А.Р. *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 2006, т. 1, № 1, с. 77—88.
21. Гамзада А.И., Насибов С.М., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р. Там же, 2006, т. 1, № 2, с. 60—68.
22. Галдямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. *Коллоид. ж.*, 2007, т. 69, № 4, с. 448—462.
23. Kang E.T., Zhang Y. *Adv. Mater.*, 2000, v. 12, № 20, p. 1481—1494.
24. Муйдинов М.Р. Автореф. ... дисс. докт. хим. наук. ИПХФ РАН, 2006, 45 с.
25. Jessop Ph.G., Leitner W. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
26. DeSimone J.M., Guan Z., Elsbernd C.S. *Science*, 1992, v. 257, p. 945.
27. Consani K.A., Smith R.D. *J. Supercrit. Fluids*, 1990, v. 3, № 2, p. 51.
28. Iezzi A., Bendale P., Enick R.M., Turberg M., Brady J. *Fluid Phase Equil.*, 1989, v. 52, p. 307.
29. Hoefling T.A., Enick R.M., Beckman E.J. *J. Phys. Chem.*, 1991, v. 95, № 19, p. 7127.
30. Hoefling T.A., Newman D.A., Enick R.M., Beckman E.J. *J. Supercrit. Fluids*, 1993, v. 6, № 3, p. 165.
31. Hoefling T.A., Stofesky D., Reid M., Beckman E.J., Enick R.M. *Ibid.*, 1992, v. 5, № 4, p. 237.
32. Henon F.E., Camaiti M., Burke A.L. *Ibid.*, 1999, v. 15, p. 173—179.
33. Kirby C., McHugh M.A. *Chem. Rev.*, 1999, v. 99, № 2, p. 565—602.
34. DiNoia T.P., Conway S.E., Lim J.S., McHugh M.A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 2000, v. 38, p. 2832.
35. Lora M., Lim J.S., McHugh M.A. *J. Phys. Chem. B*, 1999, v. 103, № 14, p. 2818—2822.
36. Mertogan C.A., McHugh M.A., Tuminello W.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, v. 74, № 8, p. 2039.
37. Novick B.J., DeSimone J.M., Carbonell R.G. *Langmuir*, 2004, v. 43, p. 515—524.
38. Wang J., Khlobystov A.N., Wang W., Howdle S.M., Poliakoff M. *Chem. Commun.*, 2006, p. 1670—1672.
39. Hoggan E.N., Flowers D., Wang K., DeSimone J.M., Carbonell R.G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, v. 43, p. 2113—2122.
40. Glebov E.M., Yuan L., Krıştırora L.G., Usov O.M., Krasnopetrov L.N. *Ibid.*, 2001, v. 40, p. 4058—4068.
41. Cho D., Kim Y.J., Erkey C., Koberstein J.T. *Macromolecules*, 2005, v. 38, p. 1829—1836.
42. Puniredd S.R., Srinivasan M.P. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2007, v. 306, p. 118—127.
43. Rindfleisch F., DiNoia T.P., McHugh M.A. *J. Phys. Chem.*, 1996, v. 100, p. 15581—15587.
44. Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Gallyamov M.O. *e. a. Coll. Surf. A*, 2002, v. 202, № 2—3, p. 233—241.
45. Zhavnerko G.K., Zhavnerko K.A., Agabekov V.E. *e. a. Ibid.*, 2002, v. 198—200, p. 231—238.
46. Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T. *Monatshefte für Chemie*, 2001, Bd. 132, S. 31.
47. Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D. *Adv. Mater.*, 2002, Bd. 14, № 24, S. 1857.
48. Quéré D. *Nature Mater.*, 2002, v. 1, p. 14.
49. Blossey R. *Ibid.*, 2003, v. 2, p. 301.
50. Gould P. *Materials Today*, 2003, v. 6, № 11, p. 44.
51. Otten A., Herminghaus S. *Langmuir*, 2004, v. 20, № 6, p. 2405.
52. Sun T., Feng L., Gao X., Jiang L. *Acc. Chem. Res.*, 2005, v. 38, № 8, p. 644.
53. Quéré D. *Rep. Prog. Phys.*, 2005, v. 68, p. 2495.
54. Lafuma A., Quéré D. *Nature Mater.*, 2003, v. 2, p. 457.
55. Cheng Y.-T., Rodak D.E. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, v. 86, p. 144101.
56. Wier K.A., McCarthy T.J. *Langmuir*, 2006, v. 22, № 6, p. 2433.
57. Муйдинов М.Р. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2002, т. 46, № 3, с. 64.
58. Harrison K., Goveas J., Johnston K.P., O'Rear E.A. *Langmuir*, 1994, v. 10, № 10, p. 3536—3541.
59. Eastoe J., Cazelles B.M.H., Steytler D.C. *e. a. Ibid.*, 1997, v. 13, № 26, p. 6980—6984.
60. Sagisaka M., Yoda S., Takebayashi Y. *e. a. Ibid.*, 2003, v. 19, № 2, p. 220—225.
61. Clarke M.J., Harrison K.L., Johnston K.P., Howdle S.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, v. 119, № 27, p. 6399—6406.
62. Kane M.A., Baker G.A., Pandey S., Bright F.V. *Langmuir*, 2000, v. 16, № 11, p. 4901—4905.
63. Kim J.-H., Paxton T.E., Tomasko D.L. *Biotechnol. Prog.*, 1996, v. 12, № 5, p. 650—661.
64. Elvassore N., Bertuccio A., Caliceti P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, v. 40, № 3, p. 795—800.
65. Chattopadhyay P., Gupta R.B. *Ibid.*, 2002, v. 41, № 24, p. 6049—6058.
66. Mawson S., Johnston K.P., Betts D.E. *e. a. Macromolecules*, 1997, v. 30, № 1, p. 71—77.
67. Chandler K., Pouillot F.L.L., Eckert C.A. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, v. 41, № 1, p. 6—10.
68. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей*. М.: Мир, 1979. 568 с. (Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*. 3th ed. New York: Wiley-Interscience, 1976. 698 p.)
69. Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nikolaidis M.G. *e. a. Science*, 2002, v. 298, p. 1006—1009.
70. Lide D.R. (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 72nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991—1992.
71. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. *Поверхностные силы*. М.: Наука, 1985, 398 с.

