



The CLEAN PAPER

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Малая молекула склеїла неапрацьовані ПТФЕ, а потім змилася етанолом

У статті JACS описано фторировані крайні-ефір-фосфатні клеї, які у лабораторних випробуваннях на зрив злучають відомі своєю інертністю ПТФЕ і одночасно видаляються промиванням етанолом. СислісFP-фтор досягнув 1,3 МПа на неапрацьованому ПТФЕ з пластичним катетерним розривом, а роднасна вартість — 2,3 МПа. Механізм підтримки спектроскопічними даними про фтор-фторні взаємодії на ПТФЕ, а також водородні зв'язки і π -стакінг всередині клею. Це перспективний результат з матеріалознавства, але це не камерційний клей, не універсальне розв'язання для перепрацювання і не повна оцінка екологічної безпеки.

Written by Cinzia Vaglio · Cross-checked by Lucio Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Michele Renda and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

Paper: *Small-Molecule Adhesives with Strong and Ductile Adhesion to PTFE, Yet Allowing Easy Wipe-Off Removal*, Kohei Kikkawa, Abir Goswami, Kiyoshi Morishita, Hao Wang, Takashi Nakamura, and Takuzo Aida, *Journal of the American Chemical Society* 148, 29138-29145 (2026) · DOI: 10.1021/jacs.6c07886

ПТФЭ цяжка склейваць не выпадкова

Політэтрафторэтылен, больш вядомы як ПТФЭ і прадаваны пад гандлёвымі назвамі, у тым ліку Teflon, карысны часткова менавіта таму, што амаль не жадае ўзаемадзейнічаць з навакольным асяроддзем. Яго паверхневая энергія нізкая. Многія вадкасці збіраюцца на ім у кроплі. Многія клеі не трымаюцца, калі паверхню папярэдне не пратравіць, не зрабіць шурпатай, не апрацаваць плазмай або не спалучыць са спецыяльным праймерам.

Гэтая ўстойлівасць выдатная для антыпрыгарных пакрыццяў і хімічна інертных дэталей. Але яна становіцца праблемай, калі інжынерам трэба злучыць ПТФЭ з іншай дэталлю, не пашкодзіўшы паверхню назаўсёды.

У артыкуле ў Journal of the American Chemical Society апісаны нізкамалекулярны клей, які падыходзіць да гэтай праблемы незвычайна. Кохэй Кікава, Абір Госвамі і іх калегі распрацавалі фтарыраваныя краўн-эфір-фасфатныя малекулы, здольныя моцна счэпляцца з неапрацаваным ПТФЭ, пластычна дэфармавацца перад разбурэннем, а потым выдаляцца з пласцін ПТФЭ прамываннем этанолам.

Асноўная малекула называецца **CyclicFP-fmoc**. У выпрабаваннях на зрух унахлёст яна ўтрымлівала неапрацаваныя пласціны ПТФЭ з трываласцю злучэння **$1,3 \pm 0,1$ МПа** і работай расслаення **1300 Н/м**. Паколькі 1 МПа роўны 1 ньютану на квадратны міліметр, вымеранае пікавае напружанне 1,3 МПа адпавядае ціску, які стварала б прыкладна яблык масай каля 130 грамаў, дзейнічаючы на кожны квадратны міліметр. Гэта аналогія для адзінкі плошчы, а не рэальная сіла або геаметрыя кантакту выпрабавальнага ўзору. Работа расслаення 1300 Н/м эквівалентная энергіі раздзялення 1300 джоўляў на квадратны метр. Для нагляднай дэманстрацыі, а не інжыернага рэйтыngu нагрузкі, артыкул паказвае злучэнне плошчай 7 см², якое ўтрымлівае груз масай 8 кг. Разбурэнне адбылося ўнутры слоя клею, а не на мяжы з ПТФЭ. Гэта важна: у гэтым выпрабаванні слабым месцам была не паверхня падзелу.



Алоўкавы малюнак паводле фотаздымка з артыкула, дзе клеючая палоска ўтрымлівае падвешаныя грузы (малюнак 2, злева). Гэта не арыгінальны фотаздымак, не чарцёж у маштабе і не дыяграма дапушчальнай інжынернай нагрузкі.

AI-generated adaptation — The Clean Paper; source photograph: Kikkawa et al., JACS 2026, Figure 2 (left) Fair-use assertion

Вынік не азначае, што «праблема ПТФЭ развязаная». Гэта кантраляваны лабараторны вынік з матэрыялазнаўства. Але ён наглядна спалучае тры ўласцівасці, якія цяжка сумясціць: моцнае счапленне, пластычнае разбурэнне і выдаленне праціраннем з паверхні, вядомай устойлівасцю да склейвання.

Чаму высокая трываласць і лёгкае выдаленне супярэчаць адно аднаму

Клеі звычайна ідуць на кампраміс. Жорсткія сшытыя палімерныя клеі могуць быць трывалымі, але часта разбураюцца раптоўна і дрэнна выдаляюцца без слядоў. Мякчэйшыя клеі, падобныя да ліпкай стужкі, могуць расцягвацца і рассеіваць энергію, але звычайна саступаюць у трываласці.

Прычына — на малекулярным узроўні. Трываласць патрабуе эфектыўнай перадачы

напружання. Пластычнасць патрабуе рухомасці, перабудовы і рассявання энергіі. Лёгкае выдаленне патрабуе сувязяў, якія можна разарваць, не разбурыўшы падкладку. Гэтыя патрабаванні цягнуць сістэму ў розныя бакі.

Нізкамалекулярныя клеі прывабныя тым, што ў прынцыпе могуць быць выдаляльнымі і прыдатнымі для паўторнага выкарыстання. Яны не ўтвараюць доўгіх пераплеценых палімерных сетак, якія надаюць многім звычайным клеям вязкасць разбурэння. Але гэта ж і іх слабасць: без перапляцення малым малекулам звычайна цяжка забяспечваць пластычнае і адначасова высокатрывалае счапленне.

Аўтары артыкула ў JACS спрабуюць замяніць палімернае перапляценне наборам зваротных некавалентных узаемадзеянняў. Малекула спалучае фтарыраваную крайн-эфір-фасфатную вобласць з урэтанава-звязанай групай fmos. Прасцей кажучы, яе фтарыраванае кольца можа ўзаемадзейнічаць з багатай на фтор паверхняй ПТФЭ, урэтанавыя групы могуць утвараць вадародныя сувязі з суседнімі малекуламі клею, а плоскія флуарэнільныя групы могуць укладвацца адна на адну. Мэта канструкцыі — не адна «чароўная» сувязь, а некалькі слабых зваротных узаемадзеянняў, якія працуюць разам:

- фтор-фторныя ўзаемадзеянні каля ПТФЭ;
- вадародныя сувязі паміж малекуламі клею;
- π - π -стэкінг паміж флуарэнільнымі групамі;
- і дастатковая малекулярная рухомасць, каб аслабляць напружанне, а не адразу трэскацца.

Што паказала асноўнае выпрабаванне на ПТФЭ

Аўтары змясцілі CyclicFP-fmos паміж пласцінамі ПТФЭ, якія не ачышчалі і не апрацоўвалі паверхнева, нагрэлі клей і пакінулі пласціны на 10 хвілін пры пакаёвай тэмпературы перад выпрабаваннем.

Для колькаснай ацэнкі ўжывалі выпрабаванне на зрух унахлест. Пласціны ПТФЭ, злучаныя CyclicFP-fmos, дасягалі **$1,3 \pm 0,1$ МПа** расцяжнага напружання; значэнне прыведзена як сярэдняе $\pm$ стандартнае адхіленне для трох вымярэнняў. Нанясенне клею прыкладна пры **$50\text{ }^{\circ}\text{C}$** з дапамогай фена давала падобны вынік — **$1,1 \pm 0,1$ МПа** — то-бок не патрабавала выключна высокатэмпературнага плаўлення.

Аўтары параўналі гэтыя значэнні з камерцыйнымі эпаксіднымі, акрылавымі, сіліконавымі і урэтанавымі клеямі ў той самай схеме зруху ўнахлест на ПТФЭ. Кантрольныя клеі дасягалі прыкладна **$0,1\text{--}0,7$ МПа**, тады як CyclicFP-fmos — **$1,3 \pm 0,1$ МПа**. Такое параўнанне на адной падкладцы і адным метадам больш інфарматыўнае, чым адзіная табліца МПа для розных матэрыялаў і геаметрый выпрабаванняў.

Пасля захоўвання вынік амаль не змяніўся. Праз 30 дзён пры звычайных умовах трываласць складала **$1,3 \pm 0,2$ МПа**. Пасля прымусовага раздзялення пласцін, паўторнага

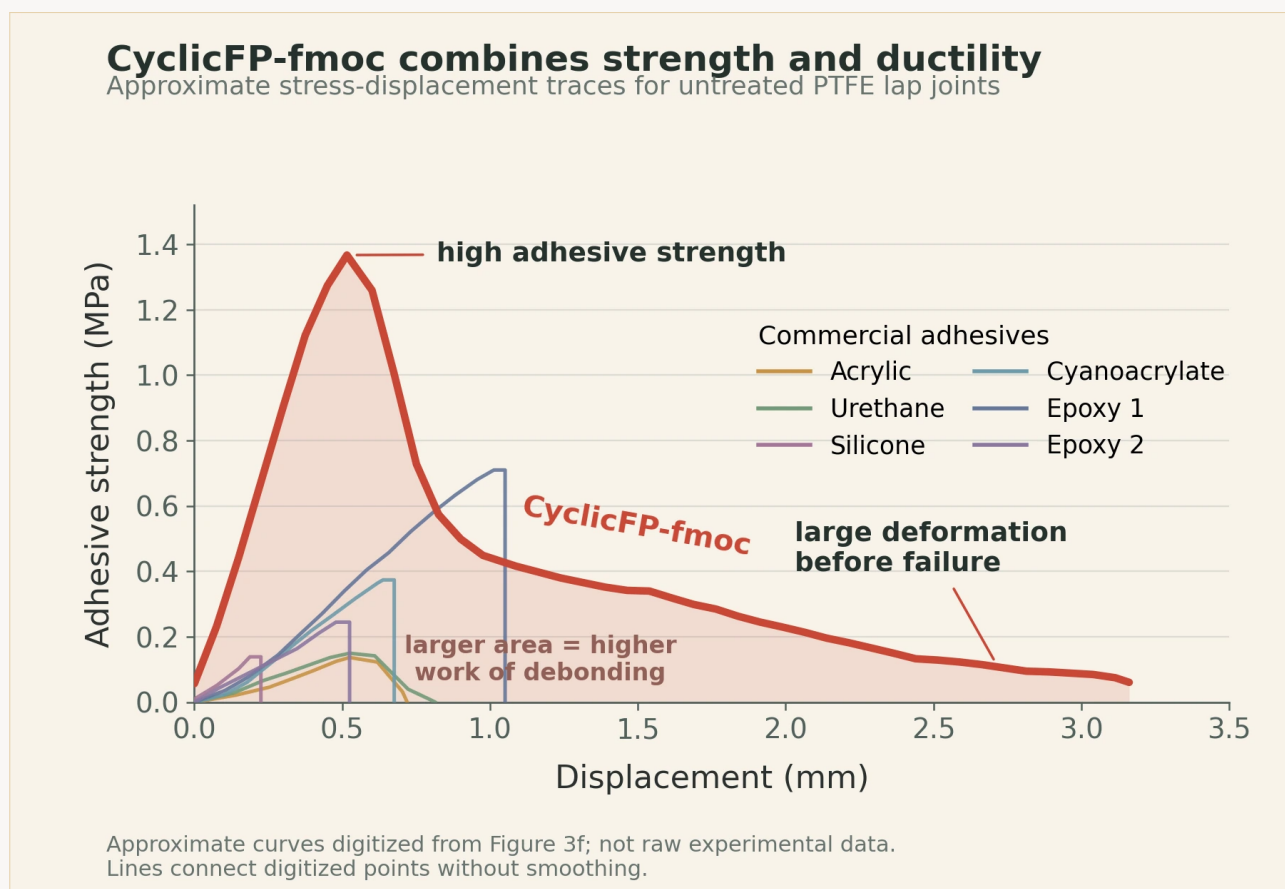
накладання і награвання яна была $1,2 \pm 0,2$ МПа. Нават пасля дзесяці такіх цыклаў значэнне заставалася каля $1,3 \pm 0,3$ МПа.

Найлепшым варыянтам была не асноўная малекула. Роднасная малекула з трыма групамі fmoc, **CyclicFP-fmoc3**, дасягнула $2,3 \pm 0,2$ МПа на ПТФЭ. Аднак артыкул шмат увагі надае CyclicFP-fmoc, бо менавіта яна дае поўнае спалучэнне трываласці, пластычнасці, механістычных даных і выдалення праціраннем.

Пластычнасць — другая палова сцвярджэння

Адной трываласці было б недастаткова. Крохкі клей можа дасягаць высокага пікавага напружання, а потым раптоўна разбурацца. Больш незвычайнае сцвярджэнне артыкула ў тым, што CyclicFP-fmoc паводзіць сябе яшчэ і пластычна.

На крывых зруху ўнахлёст CyclicFP-fmoc дасягаў максімальнага напружання, пасля чаго напружанне паступова зніжалася пры далейшым зрушэнні. Выпрабаваныя камерцыйныя клеі паводзілі сябе хутчэй як крохкія злучэнні: разбурэнне надыходзіла неўзабаве пасля піка.



CyclicFP-fmoc спалучае высокі пік напружання з доўгім спадом пасля піка; заштрыхаваная плошча служыць рэдакцыйнай ілюстрацыяй большай работы расслаення. Прыблізныя крывыя алічбаваныя з

малюнка 3f і не з'яўляюцца арыгінальнымі эксперыментальнымі данымі.

Chart by The Clean Paper; approximate values digitized from Kikkawa et al., JACS 2026, Figure 3f (source figure not relicensed) CC BY 4.0

Аўтары колькасна выразілі плошчу пад крывой «напружанне—зрушэнне» як работу расслаення. Для CyclicFP-fmcs на ПТФЭ яна складала **1300 Н/м**. Для выпрабаваных камерцыйных клеяў дыяпазон быў ад **26 да 314 Н/м**.

Характар разбурэння ўзгадняецца з гэтай інтэрпрэтацыяй. Злучэнні ПТФЭ з CyclicFP-fmcs разбураліся кагезійна, унутры клею. Гэта азначае, што клей мог рассеіваць энергію дзякуючы ўнутранай дэфармацыі, а мяжа з ПТФЭ у гэтых выпрабаваннях заставалася мацнейшай за аб'ём клеявога слоя.

Эксперыменты з рэлаксацыяй напружання дадаюць малекулярную часовую шкалу. Пры 20 °C характэрны час рэлаксацыі складаў **60 мс**, а аналіз Арэніуса даў энергію актывацыі **33,8 кДж/моль**. Прасцей кажучы, клеявы слой здольны перабудоўвацца дастаткова хутка, каб змякчаць рэзкую канцэнтрацыю напружання, а не паводзіць сябе як нерухомае крохкае цвёрдае цела.

Чаму аўтары лічаць фтор важным

ПТФЭ складаецца з вуглярод-фторных сувязяў. CyclicFP-fmcs змяшчае фтарыраваныя краўн-эфірныя групы. Аўтары мяркуюць, што **F–F-узаемадзеянні** дапамагаюць клею звязацца з ПТФЭ, а іншыя ўзаемадзеянні ўтрымліваюць клеявы слой і дазваляюць яму дэфармавацца.

Некалькі кантрольных эксперыментаў падтрымліваюць гэтую карціну. Калі атамы фтору ў CyclicFP-fmcs замянілі атамамі вадароду, атрыманы CyclicP-fmcs звязваўся з ПТФЭ значна слабей — каля **0,1 ± 0,0 МПа**. Лінейны фторэфірфасфат AcyclicFP-fmcs дасягаў толькі **0,3 ± 0,1 МПа**. Варыянты без участкаў для π -стэкінгу або вадародных сувязяў таксама працавалі горш.

Далей артыкул выкарыстоўвае спектраскапію і крышталічную структуру ў падтрымку прапанаванай сістэмы ўзаемадзеянняў. У крышталі CyclicFP-fmcs атамы фтору суседніх малекул знаходзяцца на адлегласці **2,49–2,91 ангстрэма**, што менш за **2,94 ангстрэма** — суму ван-дэр-ваальсавых радыусаў двух атамаў фтору. FT-IR і ЯМР пры розных тэмпературах падтрымліваюць наяўнасць вадародных сувязяў, F–F-узаемадзеянняў і π – π -стэкінгу ў аморфным клеі.

Самыя непасрэдныя даныя для ПТФЭ атрыманыя з дапамогай цвёрдацельнага **19F MAS ЯМР**: спектры зрушваюцца, калі CyclicFP-fmcs змешваюць з наначасціцамі ПТФЭ або тонкімі лістамі ПТФЭ. Нефтарыраваны кантроль не дае такога зрушэння. Гэта ўжо эксперыментальнае сведчанне, а не толькі праектная схема, што фтарыраваныя часткі клею ўзаемадзейнічаюць з ПТФЭ.

Але вынік усё ж не варта спрашчаць да «F–F-сувязі развязваюць праблему ПТФЭ».

Уласная мадэль аўтараў шматкампанентная: міжфазныя F–F-узаемадзеянні дапамагаюць счапленню з ПТФЭ, а вадародныя сувязі і π – π -стэкінг спрыяюць кагезіі і пластычнасці ўнутры клею.

Выдаленне праціраннем рэальнае, але мае межы

Вынік адносна выдалення — найбольш відавочны практычны кручок. Аўтары прамывалі раздзеленыя пласціны ПТФЭ этанолам і паведамляюць пра поўнае выдаленне CyclicFP-fmcs без рэшткаў у іх дэманстрацыі. Яны таксама здабывалі клей і шматразова выкарыстоўвалі яго зноў, захоўваючы трываласць каля $1,2 \pm 0,1$ МПа ў выпрабаваннях паўторнага прымянення.

Гэта важна, бо звычайныя моцныя клеі часта цяжка выдаліць без слядоў. Клей, здольны ўтрымліваць ПТФЭ, а потым змывацца, мог бы быць карысным для рамонту, разборкі і паўторнага выкарыстання.

Аднак межы выніку істотныя. У артыкуле выпрабаваныя кантраляваныя ўзоры, а не любыя забруджаныя прамысловыя паверхні, састарэлыя злучэнні, уздзеянне растваральнікаў або працяглае старэнне. Змыванне этанолам з пласцін ПТФЭ — не тое самае, што даказаны поўны працэс перапрацоўкі зборак з розных матэрыялаў.

У артыкуле таксама сказана, што CyclicFP-fmcs не з'яўляецца «вечным хімікатам» PFAS. Гэта сцвярджанне не варта пашыраць да поўнай ацэнкі экалагічнай рызыкі. Устойлівасць, таксічнасць, маштаб вытворчасці, шляхі выкіду і рэгуляванне — асобныя пытанні.

Чаго гэта не даказвае

- Праца **не паказвае** гатовага да рынку клеявога прадукту.
- Яна **не даказвае**, што цяпер ПТФЭ можна надзейна склейваць без падрыхтоўкі паверхні пры любых прамысловых умовах.
- Яна **не паказвае**, што выдаленне этанолам аднолькава добра працуе на любой падкладцы, пры любым стане паверхні або пасля старэння злучэння.
- Яна **не даказвае**, што счапленне тлумачыцца толькі F–F-узаемадзеаннямі. Механізм артыкула спалучае F–F-узаемадзеянні, вадародныя сувязі і π – π -стэкінг.
- Яна **не паказвае** поўнага працэсу перапрацоўкі пластмас.
- Яна **не ўстанаўлівае** поўнага экалагічнага або таксікалагічнага профілю бяспекі клеявых малекул.
- Яна **не азначае**, што камерцыйныя клеі ўвогуле горшыя. Параўнанні датычаць канкрэтных матэрыялаў і схемы зруху ўнахлест на ПТФЭ, выпрабаваных у гэтай працы.

Наколькі моцны вынік

Для лабараторнага артыкула з матэрыялазнаўства вынік моцны, бо аўтары не абмяжоўваюцца адным высокім лікам. Яны правяраюць трываласць, пластычнасць, захаванне ўласцівасцяў цягам 30 дзён, устойлівасць да вады, шматразовае паўторнае склейванне, выдаленне этанолам, малекулярныя варыянты і спектраскапічныя сведчанні прапанаваных узаемадзеянняў.

Найбольш пераканаўчым з'яўляецца спалучэнне характару разбурэння з кантрольнымі малекуламі. Калі б спачатку разбуралася мяжа ПТФЭ, сцвярджэнне было б слабейшым. Замест гэтага злучэнне разбураецца ўнутры клеявога слоя. А калі фтарыраваную цыклічную структуру выдаляюць або змяняюць, счাপленне з ПТФЭ рэзка падае.

Адкрытымі застаюцца маштаб і сцэнар прымянення. Выпрабаванні на зрух унахлест стандартызаваныя і карысныя, але рэальныя злучэнні зазнаюць адслойвання, удараў, стомленасці, забруджвання, тэмпературных цыклаў і кантакту розных матэрыялаў. Маллекула, якая выдатна працуе паміж кантраляванымі лабараторнымі пласцінамі, яшчэ павінна стаць рэцэптурай, тэхналагічным працэсам і масівам даных пра даўгавечнасць, перш чым стане інжынерным клеем.

Чаму гэта важна

ПТФЭ знаходзіцца на нязручнай мяжы матэрыялазнаўства. Яго інертнасць — менавіта тая ўласцівасць, якая робіць яго каштоўным, і адначасова тое, што перашкаджае ўключаць яго ў рамонтапрыдатныя або перапрацоўвальныя зборкі.

Артыкул прапануе хімічна спецыфічны, а не груба сілавы падыход. Замест надання шурпатасці або хімічнага пашкоджання паверхні ПТФЭ аўтары праектуюць малую маллекулу, здольную ўзаемадзейнічаць з гэтай паверхняй і адначасова ўтвараць пластычны зваротны клеявы слой.

Калі такая логіка канструкцыі акажацца пераноснай, яна можа дапамагчы ствараць клеі, якія лягчэй выдаляць і паўторна выкарыстоўваць, не адмаўляючыся ад усёй механічнай трываласці. У гэтым і заключаецца сапраўдная перспектыва: не адна маллекула як гатовы клей, а малекулярная стратэгія моцнага, пластычнага і раз'ядноўвальнага счাপлення.

Кароткі вынік

Кіава, Госвамі і калегі апісалі нізкамалекулярныя фтарыраваныя краўн-эфір-фасфатныя клеі для ПТФЭ і іншых падкладак. Асноўная маллекула CyclicFP-fmoc злучала неапрацаваныя пласціны ПТФЭ з трываласцю $1,3 \pm 0,1$ МПа ў выпрабаваннях на зрух унахлест,

разбуралася кагезійна, а не на мяжы з ПТФЭ, мела работу расслаення 1300 Н/м, захоўвала ўласцівасці пасля захоўвання і шматразовага паўторнага склейвання і выдалялася з пласцін ПТФЭ прамываннем этанолам. Роднасны варыянт дасягнуў $2,3 \pm 0,2$ МПа. Спектраскапія і кантрольныя малекулы падтрымліваюць механізм, у якім F–F-узаемадзеянні дапамагаюць счাপленню на мяжы з ПТФЭ, а вадародныя сувязі і π – π -стэкінг дазваляюць клеявому слою рассеіваць напружанне. Гэта перспектыўная лабараторная дэманстрацыя моцнага, пластычнага і змывальнага счাপлення з ПТФЭ, але яшчэ не камерцыйны клей, не ўніверсальнае развязанне для перапрацоўкі і не поўная ацэнка экалагічнай бяспекі.

Крыніцы

Kikkawa et al., Small-Molecule Adhesives with Strong and Ductile Adhesion to PTFE, Yet Allowing Easy Wipe-Off Removal, *Journal of the American Chemical Society* 148, 29138-29145 (2026)
<https://doi.org/10.1021/jacs.6c07886>