The Clean Paper

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

Малая молекула склеила необработанный ПТФЭ, а затем смылась этанолом

В статье JACS описаны фторированные краун-эфир-фосфатные клеи, которые в лабораторных испытаниях на сдвиг соединяют известный своей инертностью ПТФЭ и при этом удаляются промывкой этанолом. CyclicFP-fmoc достиг 1,3 МПа на необработанном ПТФЭ с пластичным когезионным разрушением, а родственный вариант — 2,3 МПа. Механизм поддержан спектроскопическими данными о фтор-фторных взаимодействиях на ПТФЭ, а также водородных связях и π-стекинге внутри клея. Это перспективный результат из материаловедения, но ещё не коммерческий клей, не универсальное решение для переработки и не полная оценка экологической безопасности.

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 трудно склеивать не случайно

Политетрафторэтилен, более известный как ПТФЭ и продаваемый под торговыми названиями, включая Teflon, полезен отчасти именно потому, что почти не хочет взаимодействовать с окружающей средой. Его поверхностная энергия низка. Многие жидкости собираются на нём в капли. Многие клеи не держатся, если поверхность предварительно не травить, не делать шероховатой, не обрабатывать плазмой или не сочетать со специальным праймером.

Эта устойчивость превосходна для антипригарных покрытий и химически инертных деталей. Но она становится проблемой, когда инженерам нужно соединить ПТФЭ с другой деталью, не повредив поверхность навсегда.

В статье в Journal of the American Chemical Society описан низкомолекулярный клей, который подходит к этой проблеме необычным способом. Кохэй Киккава, Абир Госвами и их коллеги разработали фторированные краун-эфир-фосфатные молекулы, способные прочно сцепляться с необработанным ПТФЭ, пластично деформироваться перед разрушением, а затем удаляться с пластин ПТФЭ промывкой этанолом.

Основная молекула называется **CyclicFP-fmoc**. В испытаниях на сдвиг внахлёст она удерживала необработанные пластины ПТФЭ с прочностью соединения **1,3 ± 0,1 МПа** и работой расслоения **1300 Н/м**. Поскольку 1 МПа равен 1 ньютону на квадратный миллиметр, измеренное пиковое напряжение 1,3 МПа соответствует давлению, которое создавал бы примерно 130-граммовое яблоко, действующее на каждый квадратный миллиметр. Это аналогия для единицы площади, а не реальная сила или геометрия контакта испытательного образца. Работа расслоения 1300 Н/м эквивалентна энергии разделения 1300 джоулей на квадратный метр. Для наглядной демонстрации, а не инженерного рейтинга нагрузки, статья показывает соединение площадью $7\,\mathrm{cm}^2$, удерживающее груз массой 8 кг. Разрушение произошло внутри слоя клея, а не на границе с ПТФЭ. Это важно: в данном испытании слабым местом была не поверхность раздела.

Рисунок карандашом по фотографии из статьи, где клеевая полоска удерживает подвешенные грузы (рисунок 2, слева). Это не исходная фотография, не чертёж в масштабе и не диаграмма допустимой инженерной нагрузки.

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

Результат не означает, что «проблема ПТФЭ решена». Это контролируемый лабораторный результат из материаловедения. Но он наглядно сочетает три трудно совместимые свойства: прочное сцепление, пластичное разрушение и удаление протиранием с поверхности, известной устойчивостью к склеиванию.

Почему высокая прочность и лёгкое удаление противоречат друг другу

Клеи обычно идут на компромисс. Жёсткие сшитые полимерные клеи могут быть прочными, но часто разрушаются внезапно и плохо удаляются без следов. Более мягкие клеи, похожие на липкую ленту, могут растягиваться и рассеивать энергию, но обычно уступают в прочности.

Причина — на молекулярном уровне. Прочность требует эффективной передачи

напряжения. Пластичность требует подвижности, перестройки и рассеяния энергии. Лёгкое удаление требует связей, которые можно разорвать, не разрушив подложку. Эти требования тянут систему в разные стороны.

Низкомолекулярные клеи привлекательны тем, что в принципе могут быть удаляемыми и пригодными для повторного использования. Они не образуют длинных перепутанных полимерных сетей, которые придают многим обычным клеям вязкость разрушения. Но это же их слабость: без перепутывания малым молекулам обычно трудно обеспечивать пластичное и одновременно высокопрочное сцепление.

Авторы статьи в JACS пытаются заменить полимерное перепутывание набором обратимых нековалентных взаимодействий. Молекула сочетает фторированную краун-эфир-фосфатную область с уретаново-связанной группой fmoc. Проще говоря, её фторированное кольцо может взаимодействовать с богатой фтором поверхностью ПТФЭ, уретановые группы могут образовывать водородные связи с соседними молекулами клея, а плоские флуоренильные группы могут укладываться друг на друга. Цель конструкции — не одна «волшебная» связь, а несколько слабых обратимых взаимодействий, работающих совместно:

- фтор-фторные взаимодействия возле ПТФЭ;
- водородные связи между молекулами клея;
- π–π-стекинг между флуоренильными группами;
- и достаточная молекулярная подвижность, чтобы расслаблять напряжение, а не сразу растрескиваться.

Что показало основное испытание на ПТФЭ

Авторы поместили CyclicFP-fmoc между пластинами ПТФЭ, которые не очищали и не обрабатывали поверхность, нагрели клей и оставили пластины на 10 минут при комнатной температуре перед испытанием.

Для количественной оценки применяли испытание на сдвиг внахлёст. Пластины ПТФЭ, соединённые CyclicFP-fmoc, достигали **1,3 ± 0,1 МПа** растягивающего напряжения; значение приведено как среднее ± стандартное отклонение для трёх измерений. Нанесение клея примерно при **50 °C** с помощью фена давало сходный результат — **1,1 ± 0,1 МПа** — то есть не требовало исключительно высокотемпературного плавления.

Авторы сравнили эти значения с коммерческими эпоксидными, акриловыми, силиконовыми и уретановыми клеями в той же схеме сдвига внахлёст на ПТФЭ. Контрольные клеи достигали примерно **0,1–0,7 МПа**, тогда как CyclicFP-fmoc — **1,3 ± 0,1 МПа**. Такое сравнение на одной подложке и одним методом информативнее, чем единая таблица МПа для разных материалов и геометрий испытаний.

После хранения результат почти не изменился. Через 30 дней при обычных условиях прочность составляла **1,3 ± 0,2 МПа**. После принудительного разделения пластин,

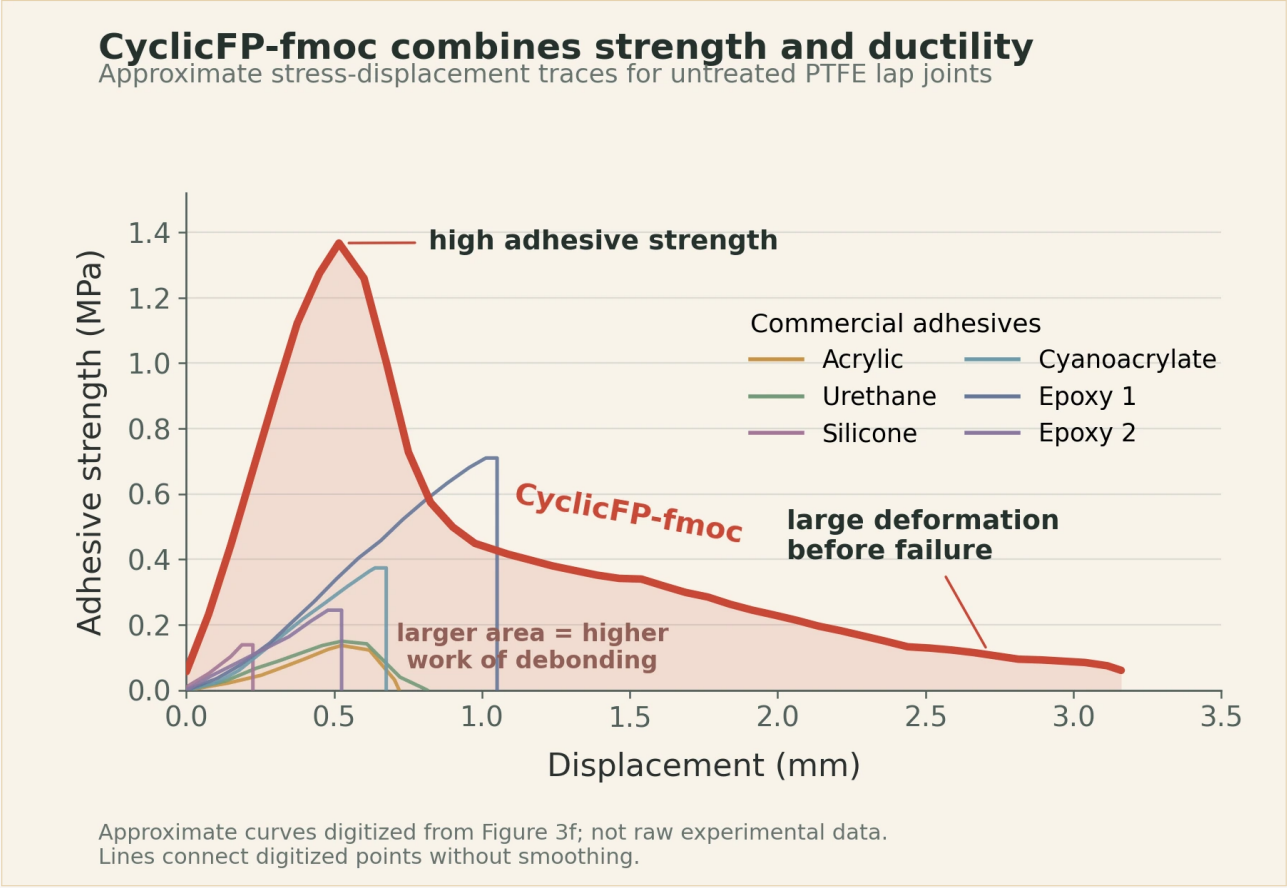
повторного нахлёста и нагревания она была **1,2 ± 0,2 МПа**. Даже после десяти таких циклов значение оставалось около **1,3 ± 0,3 МПа**.

Лучшим вариантом оказалась не основная молекула. Родственная молекула с тремя группами fmoc, **CyclicFP-fmoc3**, достигла **2,3 ± 0,2 МПа** на ПТФЭ. Тем не менее статья уделяет много внимания CyclicFP-fmoc, потому что именно она даёт полное сочетание прочности, пластичности, механистических данных и удаления протиранием.

Пластичность — вторая половина утверждения

Одной прочности было бы недостаточно. Хрупкий клей может достигать высокого пикового напряжения, а затем внезапно разрушаться. Более необычное утверждение статьи состоит в том, что CyclicFP-fmoc ведёт себя ещё и пластично.

На кривых сдвига внахлёст CyclicFP-fmoc достигал максимального напряжения, после чего напряжение постепенно снижалось при продолжающемся смещении. Испытанные коммерческие клеи вели себя скорее как хрупкие соединения: разрушение наступало вскоре после пика.



CyclicFP-fmoc сочетает высокий пик напряжения с длинным спадом после пика; заштрихованная площадь служит редакционной иллюстрацией большей работы расслоения. Приближённые кривые

оцифрованы с рисунка 3f и не являются исходными экспериментальными данными.

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

Авторы количественно выразили площадь под кривой «напряжение—смещение» как работу расслоения. Для CyclicFP-fmoc на ПТФЭ она составила **1300 Н/м**. Для испытанных коммерческих клеев диапазон был от **26 до 314 Н/м**.

Характер разрушения согласуется с этой интерпретацией. Соединения ПТФЭ с CyclicFP-fmoc разрушались когезионно, внутри клея. Это означает, что клей мог рассеивать энергию за счёт внутренней деформации, а граница с ПТФЭ в этих испытаниях оставалась прочнее объёма клеевого слоя.

Эксперименты по релаксации напряжения добавляют молекулярную временную шкалу. При 20 °C характерное время релаксации составляло **60 мс**, а анализ Аррениуса дал энергию активации **33,8 кДж/моль**. Проще говоря, клеевой слой способен перестраиваться достаточно быстро, чтобы смягчать резкую концентрацию напряжения, а не вести себя как неподвижное хрупкое твёрдое тело.

Почему авторы считают фтор важным

ПТФЭ состоит из углерод-фторных связей. CyclicFP-fmoc содержит фторированные краун-эфирные группы. Авторы предполагают, что **F–F-взаимодействия** помогают клею связываться с ПТФЭ, а другие взаимодействия удерживают клеевой слой и позволяют ему деформироваться.

Несколько контрольных экспериментов поддерживают эту картину. Когда атомы фтора в CyclicFP-fmoc заменили атомами водорода, получившийся CyclicP-fmoc связывался с ПТФЭ намного слабее — около **0,1 ± 0,0 МПа**. Линейный фторэфирфосфат AcyclicFP-fmoc достигал только **0,3 ± 0,1 МПа**. Варианты без участков для π-стекинга или водородных связей также работали хуже.

Далее статья использует спектроскопию и кристаллическую структуру в поддержку предложенной системы взаимодействий. В кристалле CyclicFP-fmoc атомы фтора соседних молекул находятся на расстоянии **2,49–2,91 ангстрема**, что меньше **2,94 ангстрема** — суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов фтора. FT-IR и ЯМР при разных температурах поддерживают наличие водородных связей, F–F-взаимодействий и π–π-стекинга в аморфном клее.

Наиболее прямые данные для ПТФЭ получены с помощью твердотельного **19F MAS ЯМР**: спектры сдвигаются, когда CyclicFP-fmoc смешивают с наночастицами ПТФЭ или тонкими листами ПТФЭ. Нефторированный контроль не даёт такого сдвига. Это уже экспериментальное свидетельство, а не только проектная схема, что фторированные части клея взаимодействуют с ПТФЭ.

Но результат всё же не следует упрощать до «F–F-связи решают проблему ПТФЭ».

Собственная модель авторов многокомпонентна: межфазные F–F-взаимодействия помогают сцеплению с ПТФЭ, а водородные связи и π–π-стекинг способствуют когезии и пластичности внутри клея.

Удаление протиранием реально, но имеет границы

Результат по удалению — наиболее очевидный практический крючок. Авторы промывали разделённые пластины ПТФЭ этанолом и сообщают о полном удалении CyclicFP-fmoc без остатка в их демонстрации. Они также извлекали клей и многократно использовали его снова, сохраняя прочность около **1,2 ± 0,1 МПа** в испытаниях повторного применения.

Это важно, потому что обычные прочные клеи часто трудно удалить без следов. Клей, способный удерживать ПТФЭ, а затем смываться, мог бы быть полезен для ремонта, разборки и повторного использования.

Однако границы результата существенны. В статье испытаны контролируемые образцы, а не любые загрязнённые промышленные поверхности, состарившиеся соединения, воздействие растворителей или длительное старение. Смывание этанолом с пластин ПТФЭ — не то же самое, что доказанный полный процесс переработки сборок из разных материалов.

В статье также сказано, что CyclicFP-fmoc не является «вечным химикатом» PFAS. Это утверждение не следует расширять до полной оценки экологического риска. Стойкость, токсичность, масштаб производства, пути выброса и регулирование — отдельные вопросы.

Чего это не доказывает

- Работа **не показывает** готовый к рынку клеевой продукт.
- Она **не доказывает**, что теперь ПТФЭ можно надёжно склеивать без подготовки поверхности в любых промышленных условиях.
- Она **не показывает**, что удаление этанолом одинаково хорошо работает на любой подложке, при любом состоянии поверхности или после старения соединения.
- Она **не доказывает**, что сцепление объясняется только F–F-взаимодействиями. Механизм статьи сочетает F–F-взаимодействия, водородные связи и π–π-стекинг.
- Она **не показывает** полный процесс переработки пластмасс.
- Она **не устанавливает** полный экологический или токсикологический профиль безопасности клеевых молекул.
- Она **не означает**, что коммерческие клеи вообще хуже. Сравнения относятся к конкретным материалам и схеме сдвига внахлёст на ПТФЭ, испытанным в этой работе.

Насколько силён результат

Для лабораторной статьи по материалам результат силён, потому что авторы не ограничиваются одним высоким числом. Они проверяют прочность, пластичность, сохранение свойств в течение 30 дней, устойчивость к воде, многократное повторное склеивание, удаление этанолом, молекулярные варианты и спектроскопические свидетельства предложенных взаимодействий.

Наиболее убедительно сочетание характера разрушения с контрольными молекулами. Если бы сначала разрушалась граница ПТФЭ, утверждение было бы слабее. Вместо этого соединение разрушается внутри клеевого слоя. А при удалении или изменении фторированной циклической структуры сцепление с ПТФЭ резко падает.

Открытыми остаются масштаб и сценарий применения. Испытания на сдвиг внахлёст стандартизованы и полезны, но реальные соединения испытывают отслаивание, удары, усталость, загрязнение, циклы температуры и контакт разных материалов. Молекула, прекрасно работающая между контролируемыми лабораторными пластинами, должна ещё стать рецептурой, технологическим процессом и массивом данных о долговечности, прежде чем станет инженерным клеем.

Почему это важно

ПТФЭ находится на неудобной границе материаловедения. Его инертность — именно то свойство, которое делает его ценным, и одновременно то, что мешает включать его в ремонтопригодные или перерабатываемые сборки.

Статья предлагает химически специфичный, а не грубо силовой подход. Вместо шероховатости или химического повреждения поверхности ПТФЭ авторы проектируют малую молекулу, способную взаимодействовать с этой поверхностью и одновременно образовывать пластичный обратимый клеевой слой.

Если такая логика конструкции окажется переносимой, она может помочь создавать клеи, которые легче удалять и повторно использовать, не отказываясь от всей механической прочности. В этом и состоит настоящая перспектива: не одна молекула как готовый клей, а молекулярная стратегия сильного, пластичного и разъединяемого сцепления.

Краткий итог

Киккава, Госвами и коллеги описали низкомолекулярные фторированные краун-эфир-фосфатные клеи для ПТФЭ и других подложек. Основная молекула CyclicFP-fmoc соединяла необработанные пластины ПТФЭ с прочностью 1,3 ± 0,1 МПа в испытаниях

на сдвиг внахлёст, разрушалась когезионно, а не на границе с ПТФЭ, имела работу расслоения 1300 Н/м, сохраняла свойства после хранения и многократного повторного склеивания и удалялась с пластин ПТФЭ промывкой этанолом. Родственный вариант достиг 2,3 $\pm$ 0,2 МПа. Спектроскопия и контрольные молекулы поддерживают механизм, в котором F–F-взаимодействия помогают сцеплению на границе с ПТФЭ, а водородные связи и π–π-стекинг позволяют клеевому слою рассеивать напряжение. Это перспективная лабораторная демонстрация прочного, пластичного и смываемого сцепления с ПТФЭ, но ещё не коммерческий клей, не универсальное решение для переработки и не полная оценка экологической безопасности.

Источники

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