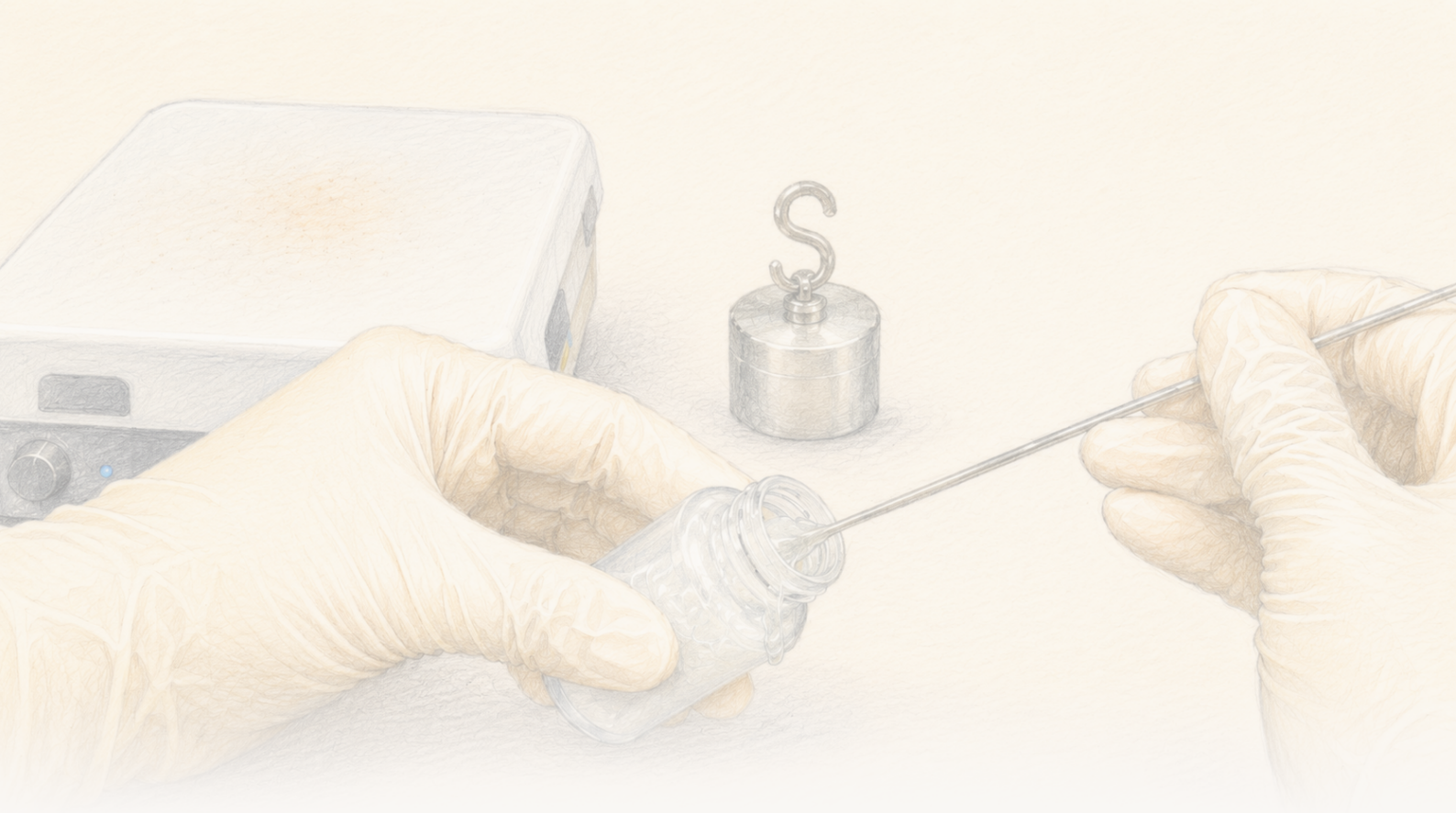


The Clean Paper

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

Мала молекула склеїла необроблений ПТФЕ, а потім змилася етанолом

У статті JACS описані фторовані краун-етер-фосфатні клеї, які в лабораторних випробуваннях на зсув з'єднують відомий своєю інертністю ПТФЕ й водночас видаляються промиванням етанолом. CyclicFP-fmoc досяг 1,3 МПа на необробленому ПТФЕ з пластичним когезійним руйнуванням, а споріднений варіант — 2,3 МПа. Механізм підтриманий спектроскопічними даними про фтор-фторні взаємодії на ПТФЕ, а також водневі зв'язки й π-стекінг усередині клею. Це перспективний результат із матеріалознавства, але ще не комерційний клей, не універсальне рішення для перероблення й 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

ПТФЕ важко склеювати не випадково

Політетрафторетилен, більш відомий як ПТФЕ й продаваний під торговими назвами, зокрема Teflon, корисний частково саме тому, що майже не хоче взаємодіяти з довкіллям. Його поверхнева енергія низька. Багато рідин збираються на ньому в краплі. Багато клеїв не тримаються, якщо поверхню попередньо не протравити, не зробити шорсткою, не обробити плазмою або не поєднати зі спеціальним праймером.

Ця стійкість чудова для антипригарних покриттів і хімічно інертних деталей. Але вона стає проблемою, коли інженерам потрібно з'єднати ПТФЕ з іншою деталлю, не пошкодивши поверхню назавжди.

У статті в Journal of the American Chemical Society описано низькомолекулярний клей, який підходить до цієї проблеми незвично. Кохей Кіккава, Абір Госвамі та їхні колеги розробили фторовані краун-етер-фосфатні молекули, здатні міцно зчіплюватися з необробленим ПТФЕ, пластично деформуватися перед руйнуванням, а потім видалятися з пластин ПТФЕ промиванням етанолом.

Основна молекула називається **CyclicFP-fmoc**. У випробуваннях на зсув унапуск вона утримувала необроблені пластини ПТФЕ з міцністю з'єднання **1,3 ± 0,1 МПа** і роботою розшарування **1300 Н/м**. Оскільки 1 МПа дорівнює 1 ньютону на квадратний міліметр, виміряне пікове напруження 1,3 МПа відповідає тиску, який створювало б приблизно 130-грамове яблуко, діючи на кожен квадратний міліметр. Це аналогія для одиниці площі, а не реальна сила чи геометрія контакту випробувального зразка. Робота розшарування 1300 Н/м еквівалентна енергії розділення 1300 джоулів на квадратний метр. Для наочної демонстрації, а не інженерного рейтингу навантаження, стаття показує з'єднання площею 7 cm^2, що утримує вантаж масою 8 кг. Руйнування відбулося всередині шару клею, а не на межі з ПТФЕ. Це важливо: у цьому випробуванні слабким місцем була не поверхня розділу.

Олівцевий рисунок за фотографією зі статті, де клейова смужка утримує підвішені вантажі (рисунок 2, ліворуч). Це не оригінальна фотографія, не креслення в масштабі й не діаграма допустимого інженерного навантаження.

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

Результат не означає, що «проблему ПТФЕ розв’язано». Це контрольований лабораторний результат із матеріалознавства. Але він наочно поєднує три властивості, які важко сумістити: міцне зчеплення, пластичне руйнування й видалення протиранням із поверхні, відомої стійкістю до склеювання.

Чому висока міцність і легке видалення суперечать одне одному

Клеї зазвичай ідуть на компроміс. Жорсткі зшиті полімерні клеї можуть бути міцними, але часто руйнуються раптово й погано видаляються без слідів. М’якші клеї, схожі на липку стрічку, можуть розтягуватися й розсіювати енергію, але зазвичай поступаються в міцності.

Причина — на молекулярному рівні. Міцність потребує ефективного передавання

напруження. Пластичність потребує рухливості, перебудови й розсіювання енергії. Легке видалення потребує зв'язків, які можна розірвати, не зруйнувавши підкладку. Ці вимоги тягнуть систему в різні боки.

Низькомолекулярні клеї привабливі тим, що принципово можуть бути видалюваними й придатними для повторного використання. Вони не утворюють довгих переплутаних полімерних сіток, які надають багатьом звичайним клеям в'язкості руйнування. Але це ж і їхня слабкість: без переплутування малим молекулам зазвичай важко забезпечувати пластичне й водночас високоміцне зчеплення.

Автори статті в JACS намагаються замінити полімерне переплутування набором оборотних нековалентних взаємодій. Молекула поєднує фторовану краун-етер-фосфатну область з уретаново-зв'язаною групою fmoc. Простіше кажучи, її фтороване кільце може взаємодіяти з багатою на фтор поверхнею ПТФЕ, уретанові групи можуть утворювати водневі зв'язки із сусідніми молекулами клею, а плоскі флуоренільні групи можуть укладатися одна на одну. Мета конструкції — не один «чарівний» зв'язок, а кілька слабких оборотних взаємодій, що працюють разом:

- фтор-фторні взаємодії біля ПТФЕ;
- водневі зв'язки між молекулами клею;
- π–π-стекінг між флуоренільними групами;
- і достатня молекулярна рухливість, щоб послаблювати напруження, а не одразу розтріскуватися.

Що показало основне випробування на ПТФЕ

Автори помістили CyclicFP-fmoc між пластинами ПТФЕ, які не очищали й не обробляли поверхнево, нагріли клей і залишили пластини на 10 хвилин за кімнатної температури перед випробуванням.

Для кількісної оцінки застосовували випробування на зсув унапуск. Пластини ПТФЕ, з'єднані CyclicFP-fmoc, досягали **1,3 ± 0,1 МПа** розтягувального напруження; значення наведено як середнє ± стандартне відхилення для трьох вимірювань. Нанесення клею приблизно за **50 °C** за допомогою фена давало подібний результат — **1,1 ± 0,1 МПа** — тобто не вимагало виключно високотемпературного плавлення.

Автори порівняли ці значення з комерційними епоксидними, акриловими, силіконовими й уретановими клеями в тій самій схемі зсуву унапуск на ПТФЕ. Контрольні клеї досягали приблизно **0,1–0,7 МПа**, тоді як CyclicFP-fmoc — **1,3 ± 0,1 МПа**. Таке порівняння на одній підкладці й одним методом інформативніше, ніж єдина таблиця МПа для різних матеріалів і геометрій випробувань.

Після зберігання результат майже не змінився. Через 30 днів за звичайних умов міцність становила **1,3 ± 0,2 МПа**. Після примусового розділення пластин, повторного накладання й нагрівання вона була **1,2 ± 0,2 МПа**. Навіть після десяти таких циклів

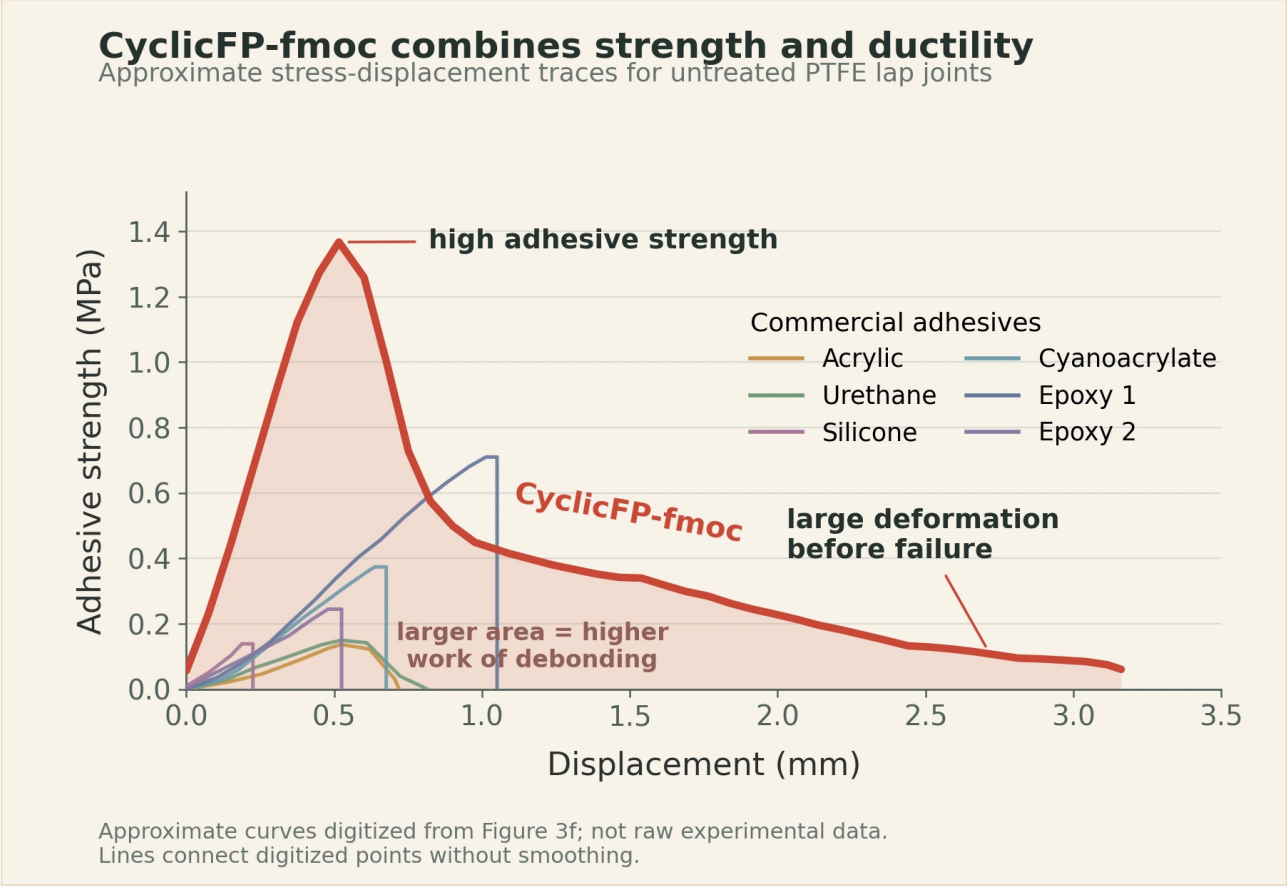
значення залишалося близько **1,3 ± 0,3 МПа**.

Найкращим варіантом була не основна молекула. Споріднена молекула з трьома групами fmoc, **CyclicFP-fmoc3**, досягла **2,3 ± 0,2 МПа** на ПТФЕ. Проте стаття приділяє багато уваги CyclicFP-fmoc, бо саме вона дає повне поєднання міцності, пластичності, механістичних даних і видалення протиранням.

Пластичність — друга половина твердження

Однієї міцності було б недостатньо. Крихкий клей може досягати високого пікового напруження, а потім раптово руйнуватися. Незвичніше твердження статті полягає в тому, що CyclicFP-fmoc поводиться ще й пластично.

На кривих зсуву унапуск CyclicFP-fmoc досягав максимального напруження, після чого напруження поступово знижувалося за подальшого зміщення. Випробувані комерційні клеї поводилися радше як крихкі з'єднання: руйнування наставало невдовзі після піка.



CyclicFP-fmoc поєднує високий пік напруження з довгим спадом після піка; заштрихована площа слугує редакційною ілюстрацією більшої роботи розшарування. Наближені криві оцифровані з рисунка 3f і не є оригінальними експериментальними даними.

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

Автори кількісно виразили площу під кривою «напруження—зміщення» як роботу розшарування. Для CyclicFP-fmoc на ПТФЕ вона становила **1300 Н/м**. Для випробуваних комерційних клеїв діапазон був від **26 до 314 Н/м**.

Характер руйнування узгоджується з цією інтерпретацією. З'єднання ПТФЕ з CyclicFP-fmoc руйнувалися когезійно, усередині клею. Це означає, що клей міг розсіювати енергію завдяки внутрішній деформації, а межа з ПТФЕ в цих випробуваннях залишалася міцнішою за об'єм клейового шару.

Експерименти з релаксації напруження додають молекулярну часову шкалу. За 20 °C характерний час релаксації становив **60 мс**, а аналіз Арреніуса дав енергію активації **33,8 кДж/моль**. Простіше кажучи, клейовий шар здатен перебудовуватися досить швидко, щоб пом'якшувати різку концентрацію напруження, а не поводитися як нерухоме крихке тверде тіло.

Чому автори вважають фтор важливим

ПТФЕ складається з вуглець-фторних зв'язків. CyclicFP-fmoc містить фторовані краун-етерні групи. Автори припускають, що **F–F-взаємодії** допомагають клею зв'язуватися з ПТФЕ, а інші взаємодії утримують клейовий шар і дозволяють йому деформуватися.

Кілька контрольних експериментів підтримують цю картину. Коли атоми фтору в CyclicFP-fmoc замінили атомами водню, отриманий CyclicP-fmoc зв'язувався з ПТФЕ набагато слабше — близько **0,1 ± 0,0 МПа**. Лінійний фторетерфосфат AcyclicFP-fmoc досягав лише **0,3 ± 0,1 МПа**. Варіанти без ділянок для π-стекінгу або водневих зв'язків також працювали гірше.

Далі стаття використовує спектроскопію й кристалічну структуру на підтримку запропонованої системи взаємодій. У кристалі CyclicFP-fmoc атоми фтору сусідніх молекул перебувають на відстані **2,49–2,91 ангстрема**, що менше за **2,94 ангстрема** — суму ван-дер-ваальсових радіусів двох атомів фтору. FT-IR і ЯМР за різних температур підтримують наявність водневих зв'язків, F–F-взаємодій та π–π-стекінгу в аморфному клеї.

Найпряміші дані для ПТФЕ отримано за допомогою твердотільного **19F MAS ЯМР**: спектри зміщуються, коли CyclicFP-fmoc змішують із наночастинками ПТФЕ або тонкими листами ПТФЕ. Нефторований контроль не дає такого зміщення. Це вже експериментальне свідчення, а не лише проєктна схема, що фторовані частини клею взаємодіють із ПТФЕ.

Але результат усе ж не слід спрощувати до «F–F-зв'язки розв'язують проблему ПТФЕ». Власна модель авторів багатокомпонентна: міжфазні F–F-взаємодії допомагають зчепленню з ПТФЕ, а водневі зв'язки та π–π-стекінг сприяють когезії й пластичності всередині клею.

Видалення протиранням реальне, але має межі

Результат щодо видалення — найочевидніший практичний гачок. Автори промивали розділені пластини ПТФЕ етанолом і повідомляють про повне видалення CyclicFP-fmoc без залишку в їхній демонстрації. Вони також добували клей і багаторазово використовували його знову, зберігаючи міцність близько **1,2 ± 0,1 МПа** у випробуваннях повторного застосування.

Це важливо, бо звичайні міцні клеї часто важко видалити без слідів. Клей, здатний утримувати ПТФЕ, а потім змиватися, міг би бути корисним для ремонту, розбирання й повторного використання.

Однак межі результату суттєві. У статті випробувано контрольовані зразки, а не будь-які забруднені промислові поверхні, зістарені з'єднання, вплив розчинників або тривале старіння. Змивання етанолом із пластин ПТФЕ — не те саме, що доведений повний процес перероблення збірок із різних матеріалів.

У статті також сказано, що CyclicFP-fmoc не є «вічною хімікалією» PFAS. Це твердження не слід розширювати до повної оцінки екологічного ризику. Стійкість, токсичність, масштаб виробництва, шляхи викиду й регулювання — окремі питання.

Чого це не доводить

- Робота **не показує** готового до ринку клейового продукту.
- Вона **не доводить**, що тепер ПТФЕ можна надійно склеювати без підготовки поверхні за будь-яких промислових умов.
- Вона **не показує**, що видалення етанолом однаково добре працює на будь-якій підкладці, за будь-якого стану поверхні або після старіння з'єднання.
- Вона **не доводить**, що зчеплення пояснюється лише F–F-взаємодіями. Механізм статті поєднує F–F-взаємодії, водневі зв'язки та π–π-стекінг.
- Вона **не показує** повного процесу перероблення пластмас.
- Вона **не встановлює** повного екологічного або токсикологічного профілю безпеки клейових молекул.
- Вона **не означає**, що комерційні клеї загалом гірші. Порівняння стосуються конкретних матеріалів і схеми зсуву унапуск на ПТФЕ, випробуваних у цій роботі.

Наскільки сильним є результат

Для лабораторної статті з матеріалознавства результат сильний, бо автори не обмежуються одним високим числом. Вони перевіряють міцність, пластичність, збереження властивостей упродовж 30 днів, стійкість до води, багаторазове повторне склеювання,

видалення етанолом, молекулярні варіанти та спектроскопічні свідчення запропонованих взаємодій.

Найпереконливішим є поєднання характеру руйнування з контрольними молекулами. Якби спочатку руйнувалася межа ПТФЕ, твердження було б слабшим. Натомість з'єднання руйнується всередині клейового шару. А коли фторовану циклічну структуру видаляють або змінюють, зчеплення з ПТФЕ різко падає.

Відкритими залишаються масштаб і сценарій застосування. Випробування на зсув унапуск стандартизовані й корисні, але реальні з'єднання зазнають відшаровування, ударів, утоми, забруднення, температурних циклів і контакту різних матеріалів. Молекула, яка чудово працює між контрольованими лабораторними пластинами, ще має стати рецептурою, технологічним процесом і масивом даних про довговічність, перш ніж стане інженерним клеєм.

Чому це важливо

ПТФЕ лежить на незручній межі матеріалознавства. Його інертність — саме та властивість, яка робить його цінним, і водночас те, що заважає включати його до ремонтопридатних або перероблюваних збірок.

Стаття пропонує хімічно специфічний, а не грубо силовий підхід. Замість надання шорсткості або хімічного пошкодження поверхні ПТФЕ автори проєктують малу молекулу, здатну взаємодіяти з цією поверхнею й водночас утворювати пластичний оборотний клейовий шар.

Якщо така логіка конструкції виявиться переносною, вона може допомогти створювати клеї, які легше видаляти й повторно використовувати, не відмовляючись від усієї механічної міцності. У цьому й полягає справжня перспектива: не одна молекула як готовий клей, а молекулярна стратегія сильного, пластичного й роз'єднуваного зчеплення.

Короткий підсумок

Кіккава, Госвамі та колеги описали низькомолекулярні фторовані краун-етер-фосфатні клеї для ПТФЕ й інших підкладок. Основна молекула CyclicFP-fmoc з'єднувала необроблені пластини ПТФЕ з міцністю 1,3 ± 0,1 МПа у випробуваннях на зсув унапуск, руйнувалася когезійно, а не на межі з ПТФЕ, мала роботу розшарування 1300 Н/м, зберігала властивості після зберігання й багаторазового повторного склеювання та видалялася з пластин ПТФЕ промиванням етанолом. Споріднений варіант досяг 2,3 ± 0,2 МПа. Спектроскопія й контрольні молекули підтримують механізм, у якому F–F-взаємодії допомагають зчепленню на межі з ПТФЕ, а водневі зв'язки та π–π-стекінг дозволяють

клейовому шару розсіювати напруження. Це перспективна лабораторна демонстрація міцного, пластичного й змивного зчеплення з ПТФЕ, але ще не комерційний клей, не універсальне рішення для перероблення й не повна оцінка екологічної безпеки.

Джерела

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