

На правах рукописи



Ерофеев Даниил Алексеевич

**ВЫСОКОГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ,
СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ БЛОК-СОПОЛИМЕР И
АМИНОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ**

**2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров
и композитов**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург — 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Машляковский Леонид Николаевич

Официальные оппоненты: **Дебердеев Тимур Рустамович**,
доктор технических наук, профессор, ООО
«Инновационно-Технологический центр
«Автотор», директор конструкторско-
технологического центра компонентов
Ваганов Глеб Вячеславович, кандидат
технических наук, филиал федерального
государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им.
Б.П. Константинова национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт» – Институт высокомолекулярных
соединений, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «**Ярославский государственный
технический университет**»

Защита диссертации состоится в 07 октября 2025 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.383.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://spbti.ru/filecat/516>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@spbti.ru

Автореферат разослан

2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Павлюкова Юлия Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Защитные высокогидрофобные покрытия со значением краевого угла смачивания (θ) $\geq 120^\circ$ или супергидрофобных покрытий со значением $\theta \geq 150^\circ$ и низким значением гистерезиса краевого угла смачивания ($\Delta\theta$) являются объектом интереса многих отраслей промышленности, где необходимо минимизировать контакт жидкости с защищаемой поверхностью. Такие материалы могут эксплуатироваться в качестве антикоррозионных, водоотталкивающих, противообледенительных и других покрытий. Однако, их широкое внедрение в промышленность все еще ограничено, по причине необходимости применения многостадийных процессов изготовления таких покрытий и использования дорогостоящего фторсодержащего сырья для их создания. Разработка полиуретановых покрытий с высоким значением θ , несодержащих фторированных гидрофобизирующих добавок, и включающие легко вводимый компонент, который бы связывался с полимерной матрицей, образуя рельеф на поверхности является актуальной задачей с научной и практической точек зрения.

Степень разработанности темы исследования

Полиуретановые высоко- и супергидрофобные покрытия часто изготавливают с использованием сложных многостадийных методов модификации компонентов пленкообразующего или рельефа. Остаются малоизученными процессы, протекающие при формировании пленок и покрытий, модифицированных кремнийорганическими полимерами с высокой молекулярной массой, которые могут выражено влиять на гидрофобные свойства поверхности. Современные исследования сконцентрированы на поиске методов совмещения нано- и микроразмерных частиц SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 и др. с компонентами полимерного связующего с целью как создания прочно связанного рельефа сложной формы, так и усиления физико-механических свойств гидрофобных покрытий.

Цели и задачи работы

Целью диссертационного исследования является разработка гидрофобных полиуретановых покрытий, содержащих кремнийорганический блок-сополимер с высокой молекулярной массой (КоБС) и частицы диоксида кремния с $-\text{NH}_2$ группами в структуре (SiO_2-NH_2). Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Проведен анализ научно-технической литературы в области получения гидрофобных покрытий, в том числе гидрофобных полиуретановых покрытий, модифицированных кремнийорганическими полимерами и модификаторами рельефа;

2. Исследовано влияние содержания КоБС на структуру и свойства полиуретановых покрытий, модифицированных малыми добавками КоБС, в том числе химический состав границ раздела «покрытие-воздух» и «покрытие-субстрат», рельеф и гидрофобность поверхности, а также физико-

механические свойства пленок и покрытий;

3. Осуществлен синтез частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ из смеси 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭОС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) методом золь-гель перехода, определены параметры, оказывающие влияние на структуру частиц;

4. Определены параметры, позволяющие управлять гидрофобностью ксерогелевых покрытий за счет изменения значения средней шероховатости (R_a) и соотношения между АПТЭОС и ТЭОС в золе. Осуществлена поверхностная модификация продуктом золь-гель перехода полиуретановых покрытий;

5. Получены композиции полиуретановых покрытий, содержащих КоБС и частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, и исследовано влияние параметров, позволяющих изменять гидрофобность, рельеф и физико-механические свойства покрытий.

Научная новизна работы

Показано, что обогащенные КоБС сферические области внутри объема полиуретановой матрицы и ее поверхности способны оказывать влияние на структуру, физико-механические свойства и гидрофобность пленок. Рост θ , уменьшение $\Delta\theta$ и адгезии пленок и покрытий, происходит вследствие преимущественного контакта капли жидкости с низкоэнергетическим доменом КоБС. Выявлено, что изменение свойств пленок и покрытий является следствием микрофазового разделения компонентов связующего и КоБС, что приводит к миграции последнего к границам раздела «покрытие-воздух» и «покрытие-субстрат».

Показана возможность контролировать рельеф, значения θ и $\Delta\theta$ ксерогелевых покрытий, изготовленных методом золь-гель перехода из водно-спиртовой смеси АПТЭОС и ТЭОС за счет изменения соотношения между силанами.

Доказано, что гидрофобными свойствами полиуретановых покрытий можно управлять за счет изменения содержания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и КоБС в композиции полиуретанового покрытия. Достижение высоких значений θ и низких значений $\Delta\theta$ возможно при создании на поверхности крупных и малых агломератов, на поверхности которых присутствует КоБС, не участвующих в образовании матрицы. Наличие -NH_2 групп в структуре частиц SiO_2 обуславливает стабильность значения θ при абразивном воздействии на поверхность покрытий.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость состоит в определении содержания КоБС, вызывающего микрофазовое разделение, оказывающее влияние на весь комплекс свойств полиуретановых покрытий, а также в исследовании особенностей этого процесса. Выявлены закономерности развития высокогидрофобных свойств поверхности покрытий при совместном введении $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и КоБС.

Практическая значимость состоит в том, что продемонстрирована возможность управления гидрофобными свойствами полиуретановых пленок и покрытий, модифицированных КоБС и частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Полученные

покрытия могут быть применимы в промышленности с целью гидрофобизации различных поверхностей, что подтверждается соответствующим актом, полученным после изготовления опытной партии полиуретановой композиции, содержащей $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и CoBS , и ее нанесения на промышленном оборудовании АО ГК «Химик».

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы были использованы современные методы исследования полимерных материалов: Фурье-инфракрасная спектроскопия (ИКС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноструктурный микроанализ (РСМА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГ-ДТА). Размеры частиц продуктов золь-гель перехода определяли при помощи лазерного анализатора размеров частиц. Степень смачивания поверхности покрытий определяли при помощи гониометра KRUSS DSA25. Комплекс физико-химических и физико-механических свойств покрытий исследовали в соответствии с ГОСТ 14236-81, 54586-2011, 4765-73 и 31149-2014.

Положения, выносимые на защиту

1. Гетерофазная структура объема и границ раздела полиуретановых пленок и покрытий, модифицированных CoBS .
2. Закономерности влияния соотношения между ТЭОС и АПТЭОС в золе и размеров агломератов, обеспечивающих получение высокогидрофобных ксероголевых покрытий.
3. Закономерности влияния совместного введения частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, полученных из ТЭОС и АПТЭОС, и CoBS на гидрофобные свойства покрытий.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Степень достоверности подтверждается теоретической и практической согласованностью с известными в литературе результатами, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с применением взаимодополняющих методов исследований: ИКС, СЭМ, РСМА, ДСК, ТГ-ДТА, АСМ, ЯМР, измерения краевых углов смачивания и комплекса общепринятых физико-механических исследований пленок и покрытий, выполненных в согласовании с соответствующими ГОСТ — и статистической обработкой экспериментальных данных экспериментальных данных.

Основные результаты исследований, представленных в диссертационной работе, прошли апробацию на научно-практических конференциях: «Традиции и Инновации» (г. СПб, 2018, 2021 гг.), «Неделя науки» (г. СПб, 2018, 2020, 2021, 2022 гг.), «Всероссийской школы молодых ученых» (г. Черногоровка, 2021 г.).

По материалам диссертации опубликованы 11 печатных работ, 5 статей в научных изданиях из перечня рецензируемых научных изданий

(категории К-1 и К-2) или индексируемых международными базами данных, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций. Получен акт внедрения от АО ГК «Химик». Список публикаций приведен в конце автореферата.

Диссертация работа изложена на 146 страницах, иллюстрирована 60 рисунками, содержит 18 таблиц и 1 приложение. Список цитируемой литературы содержит 204 ссылки. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована тема диссертации, поставлены цель и задачи исследований и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор научно-технической литературы, в котором изложены основные теоретические аспекты явления смачивания и способы создания микро- и нанорельефа при помощи нано- и микроразмерных частиц на поверхности полиуретановой матрицы.

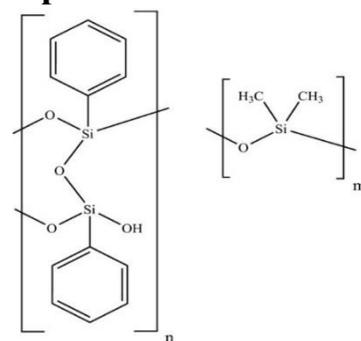
Вторая глава содержит описание материалов и методов исследования. Полиуретановые покрытия получали из коммерчески доступных раствора акрилового полиола Synthalat 077a и полиизоцианатного отвердителя Basonate HI 2000NG в присутствии дибутилдилаурата олова. В качестве гидрофобной добавки использовали кремнийорганический блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан со средневесовой молекулярной массой $120 \cdot 10^3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ и синтезированные методом золь-гель перехода частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Модификацию осуществляли тремя способами: введением в полиуретановую композицию КоБС от 0,0 до 15,0 мас.%; нанесением композиции органо-неорганического золя АПТЭОС и ТЭОС с получением ксерогелевых пленок на поверхности полиуретанового покрытия; совместным введением в полиуретановую композицию КоБС и синтезированных частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

В **третьей главе** представлено обсуждение полученных результатов диссертационного исследования.

Модификация композиций для полиуретановых покрытий кремнийорганическим блок-сополимером

Известно, что в зависимости от молекулярной массы кремнийорганического полимера степень развития гидрофобных свойств покрытий различна. Тем не менее, в литературе мало представлены исследования влияния кремнийорганических полимеров со значением молекулярной массы более $15 \cdot 10^3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В настоящей работе в качестве модификатора



степени гидрофобности был выбран КоБС отечественного производства с молекулярной массой около $120 \cdot 10^3$ г·моль⁻¹ — полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан. Для получения полиуретановых покрытий в раствор гидроксилсодержащего акрилового сополимера Synthalat 077a добавляли КоБС в количестве от 1,0 до 15,0 мас.%. Далее вводили изоцианатный отвердитель гексаметилендиизоцианатизоцианурат Basonate NI 2000NG при соотношении –ОН:–NCO 1,0:1,1 и катализатор уретанобразования дибутилдилаурат олова. Отверждение покрытий осуществляли при нормальных условиях в течение 8 суток.

Влияние содержания КоБС на степень смачивания поверхности полиуретановых покрытий. Значения θ и поверхностной энергии пленки, полученной из 50 мас.% раствора КоБС составляют $109,4^\circ$ и $12,7$ мДж·м⁻² соответственно. На отсутствие образования сплошного слоя КоБС на поверхности покрытия и частичное обогащение границы раздела «покрытие-воздух» указывает несоответствие между значениями θ пленки КоБС и модифицированного им полиуретанового покрытия, которое характеризуется значением θ $107,4^\circ$ (рис. 1а). На это же указывает неравенство значений поверхностной энергии. Несовпадение значений θ на границах раздела «пленка-воздух» ($107,4^\circ$) и «пленка-субстрат» ($97,8^\circ$) свидетельствует о постепенном обогащении приповерхностных слоев пленок и градиентном распределении КоБС по их толщине. При содержании КоБС 1,5 мас.% поверхность полиуретановых покрытий насыщается его гидрофобными сегментами, что приводит к уменьшению $\Delta\theta$ до $22,9^\circ$ (рис. 1б). С увеличением содержания КоБС до 7,0 мас.% все больше гидрофильных полиуретановых сегментов в приповерхностных слоях замещается на гидрофобные (значение θ_0 увеличивается до $94,5^\circ$ без изменения значения θ_H) и образуется более однородно-обогащенный слой, что выражается в уменьшении $\Delta\theta$ до $19,0^\circ$.

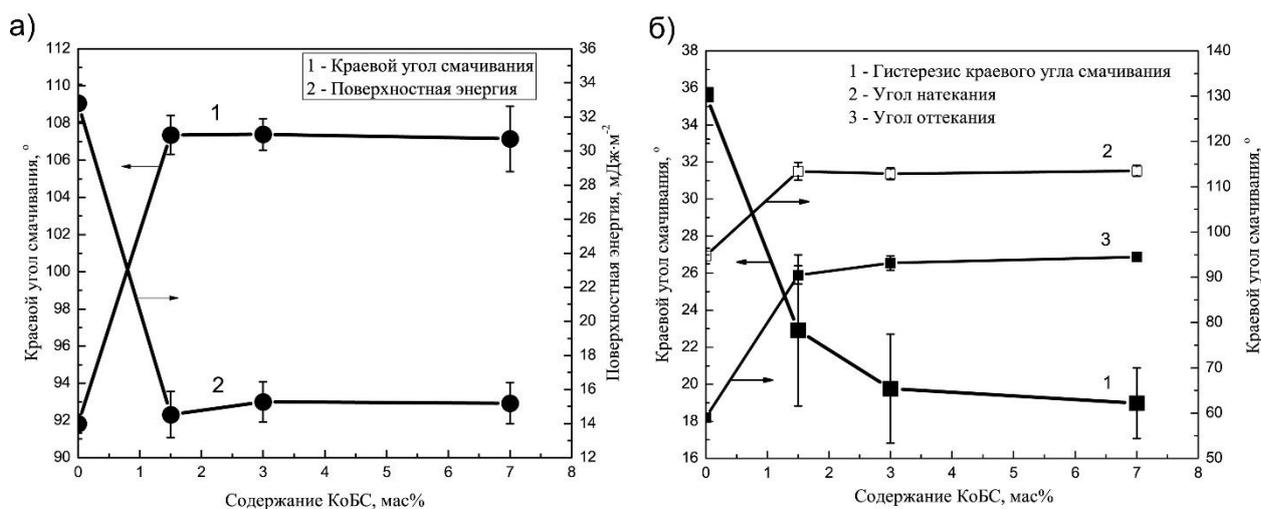


Рисунок 1 – Значение θ и поверхностной энергии (а) и $\Delta\theta$ (б) полиуретановых покрытий

Влияние содержания КоБС на морфологию полиуретановых пленок и покрытий. Методом ДСК установлено, что КоБС не вступает в химическое взаимодействие с компонентами связующего и несовместим с полиуретановой матрицей. Последнее может приводить к формированию отдельных областей внутри объема пленок и покрытий, обогащенных КоБС. Методом СЭМ-РСМА показано, что значительные различия элементного состава на границе раздела с воздухом в разных точках поверхности (от 0,35 до 21,77 мас.%, в то время как расчетное содержание Si в КоБС составляет 28,3 мас.%) и локальное концентрирование атомов Si подтверждают, что в процессе формирования полиуретановой пленки происходит микрофазовое разделение между полиуретановой матрицей и КоБС, обусловленное несовместимостью компонентов. Исследование методом СЭМ-РСМА криосколов показывает, что рост содержания КоБС приводит к постепенному выравниванию его распределения внутри пленки, за счет увеличения размера обогащенной фазы и ее количества в объеме. При содержании КоБС 1,5 мас.% среднее содержание Si на границе раздела «пленка-воздух» составляет 0,3 мас.% и больше, чем на границе раздела «пленка-субстрат» (0,1 мас.%) (рис. 2а). Рост содержания КоБС приводит к постепенному выравниванию его распределения внутри пленки, за счет увеличения размера обогащенной фазы и ее количества в объеме (рис. 2б-в). Таким образом, в объеме пленок присутствует градиент концентрации атомов Si, зависящий от содержания КоБС в композиции покрытия.

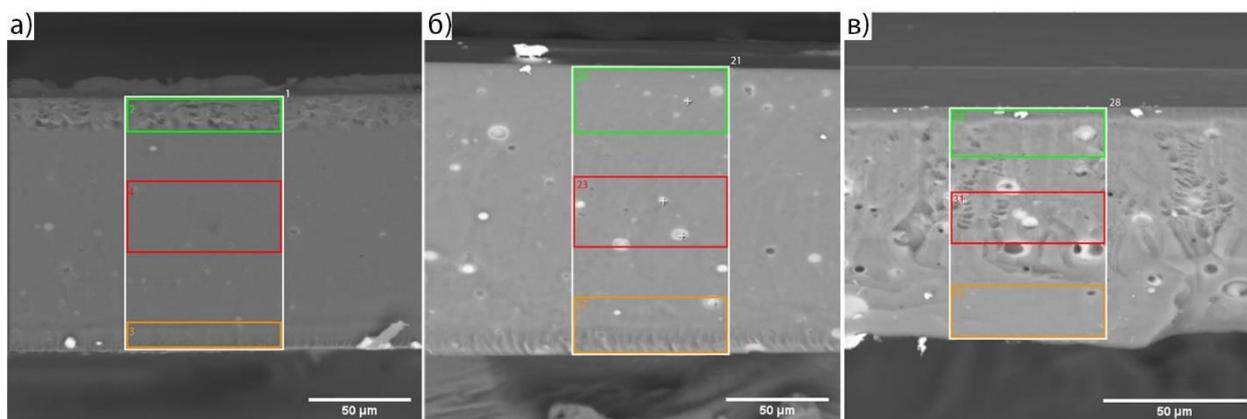


Рисунок 2 – СЭМ изображения криосколов пленки с содержанием КоБС: а) 1.5 мас.%; б) 3.0 мас.%; в) 7.0 мас.%

Влияние КоБС на строение поверхности полиуретановых пленок. Поверхность немодифицированной полиуретановой пленки не характеризуется наличием развитого рельефа (рис. 3а,б). КоБС в пленках и покрытиях склонен к образованию обогащенных им областей и множество микроразмерных (0,170 – 0,320 мкм) доменов оказывают выраженный гидрофобный эффект уже при его содержании 1,5 мас.% КоБС. Увеличение содержания КоБС до 3,0 мас.% приводит к появлению элементов высотой до 10 нм и диаметром до 0,400 мкм, размер которых увеличивается до 9,0 мкм с увеличением его содержания до 7,0 мас.% (рис. 3в,г).

Влияние КоБС на физико-механические характеристики полиуретановых пленок и покрытий. Включение КоБС до 1,5 мас.% в композицию полиуретановых покрытий приводит к изменению их физико-механических свойств, что более выражено при его содержании 7,0 мас.% (табл. 1). Увеличение предела прочности (σ) и относительного удлинения (ε) пленок с ростом содержания КоБС, по-видимому, связано с развитием возможности передачи нагрузки с матрицы на фазу КоБС и демпфированию возникающих в пленке напряжений. Уменьшение твердости является следствием присутствия мягких сегментов КоБС в объеме и на поверхности покрытий, в то время как снижение адгезии до 5 баллов — результат накопления КоБС на границах разделах «покрытие-субстрат», что было показано ранее.

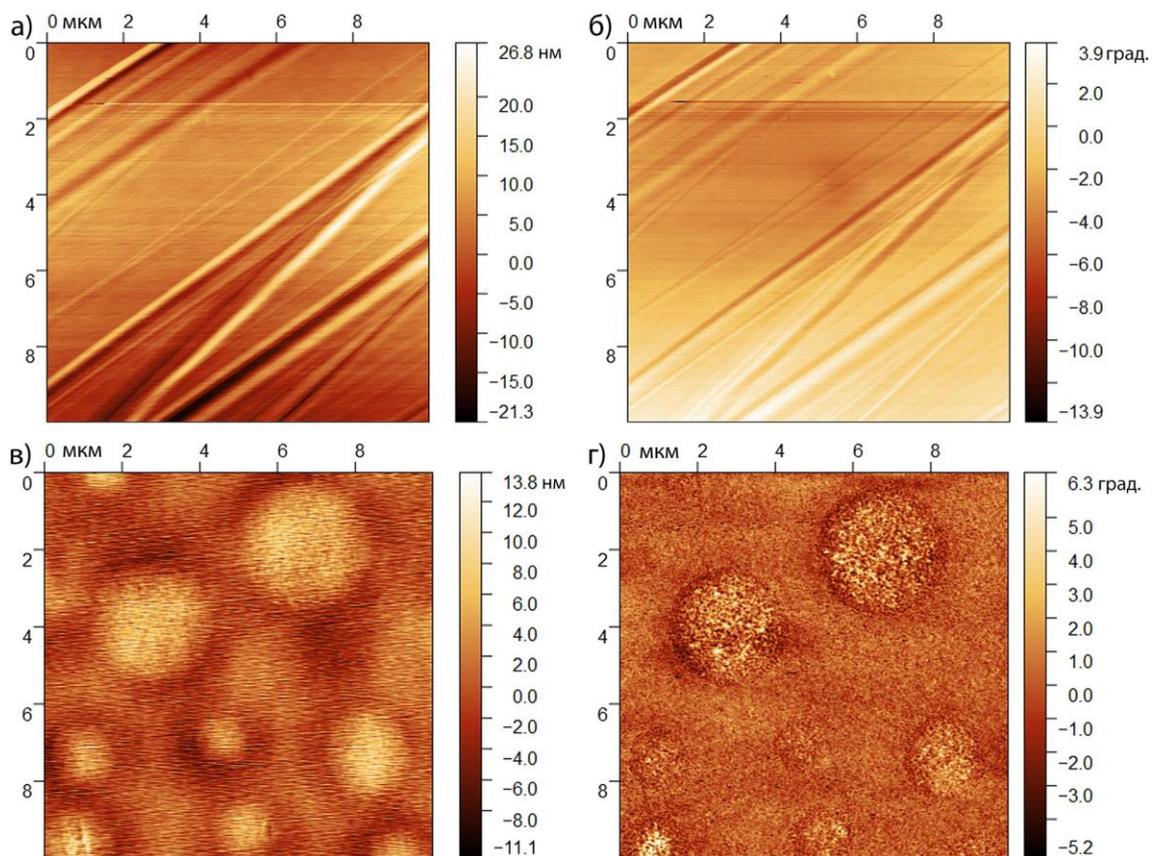


Рисунок 3 – АСМ изображения пленки в режиме топографии и фазового контраста с 0 мас.% (а,б) и с 7,0 мас.% КоБС (в,г)

Таблица 1 – Физико-механические характеристики полиуретановых покрытий

Содержание КоБС, мас.%	Твердость по карандашу	σ , МПа	ε , %	Прочность при изгибе, мм	Адгезия, балл
0,0	НВ	0,9±0,2	30,7±2,9	1	0
1,5	В	1,1±0,2	36,7±7,3	1	2
3,0	В	1,8±0,4	77,4±19,4	1	3
7,0	2В	4,0±0,3	127,8±15,0	1	5

Модификация поверхности полиуретановых покрытий частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ методом золь-гель перехода

Для получения высоко- и супергидрофобных полиуретановых покрытий необходимо введение компонентов, обеспечивающих формирование рельефа определенного строения. Для получения рельефа содержащего нано- и микрогабаритные частицы SiO_2 с -NH_2 группами в их структуре, которые могут взаимодействовать с компонентами полиуретановой матрицы был использован метод золь-гель перехода. Для получения ксерогелевых покрытий на поверхность полиуретанового покрытия, полученного при смешении раствора Synthalat 077a и Basonate HI 2000NG в соотношении $\text{-OH}:\text{-NCO}$ групп 1,0:1,1, отвержденного до степени высыхания 2–3, наносили золи ТЭОС и АПТЭОС:ТЭОС. Систему оставляли сушиться в течение 24 ч при 25°C и в течение 2 ч при температуре 110°C .

Исследование влияния соотношения силанов АПТЭОС:ТЭОС в композициях золь на поверхностные свойства их ксерогелевых покрытий. Несмотря на гидрофильную природу -Si-OH и -NH_2 групп, при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС 0,33:0,67, значение θ ксерогелевых покрытий увеличивается до $157,3^\circ$ (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристики поверхности ксерогелевых покрытий

АПТЭОС:ТЭОС, мол.:мол.	Ra в области 10×10 мкм, мкм	Ra в области 5×5 мкм, мкм	θ , град	$\Delta\theta$, град
0,33:0,67	0,245	0,114	$157,3\pm 2,6$	$16,3\pm 4,1$
0,50:0,50	0,168	0,140	$138,7\pm 1,4$	$68,9\pm 5,4$
0,67:0,33	0,379	0,325	$90,6\pm 1,3$	$113,5\pm 2,4$

Это может быть следствием вклада в развитие гидрофобного эффекта пропил-заместителя в АПТЭОС при атоме Si и формированием на поверхности ксерогеля развитого рельефа (рис. 4а,в) с размером элементов шероховатости от 0,5 мкм (рис. 4г) и перепадом высоты между элементами от 0,9 мкм (рис. 4б). На наличие мультимодальной шероховатости указывает разница в значениях Ra в области 10×10 и 5×5 мкм более чем на 50%. Уменьшение значения $\Delta\theta$ до $16,3^\circ$ является следствием большей структурной однородности шероховатой поверхности покрытий, в межэлементное пространство которой может быть заключен воздух. На поверхности гидрофобного ксерогеля, полученного из золя АПТЭОС:ТЭОС 0,5:0,5 отсутствует мультимодальная шероховатость поверхности, так как значение Ra на участке поверхности площадью 5×5 мкм по сравнению с участком 10×10 мкм уменьшается всего на 17%. Дальнейшее увеличение содержания АПТЭОС приводит к утрате высокогидрофобных свойств и поверхность ксерогеля состоит из крупных сферических агломератов с размерами около 2 мкм. Следовательно, мультимодальная шероховатость и высокогидрофобные свойства достигаются в узком диапазоне соотношения между АПТЭОС и ТЭОС.

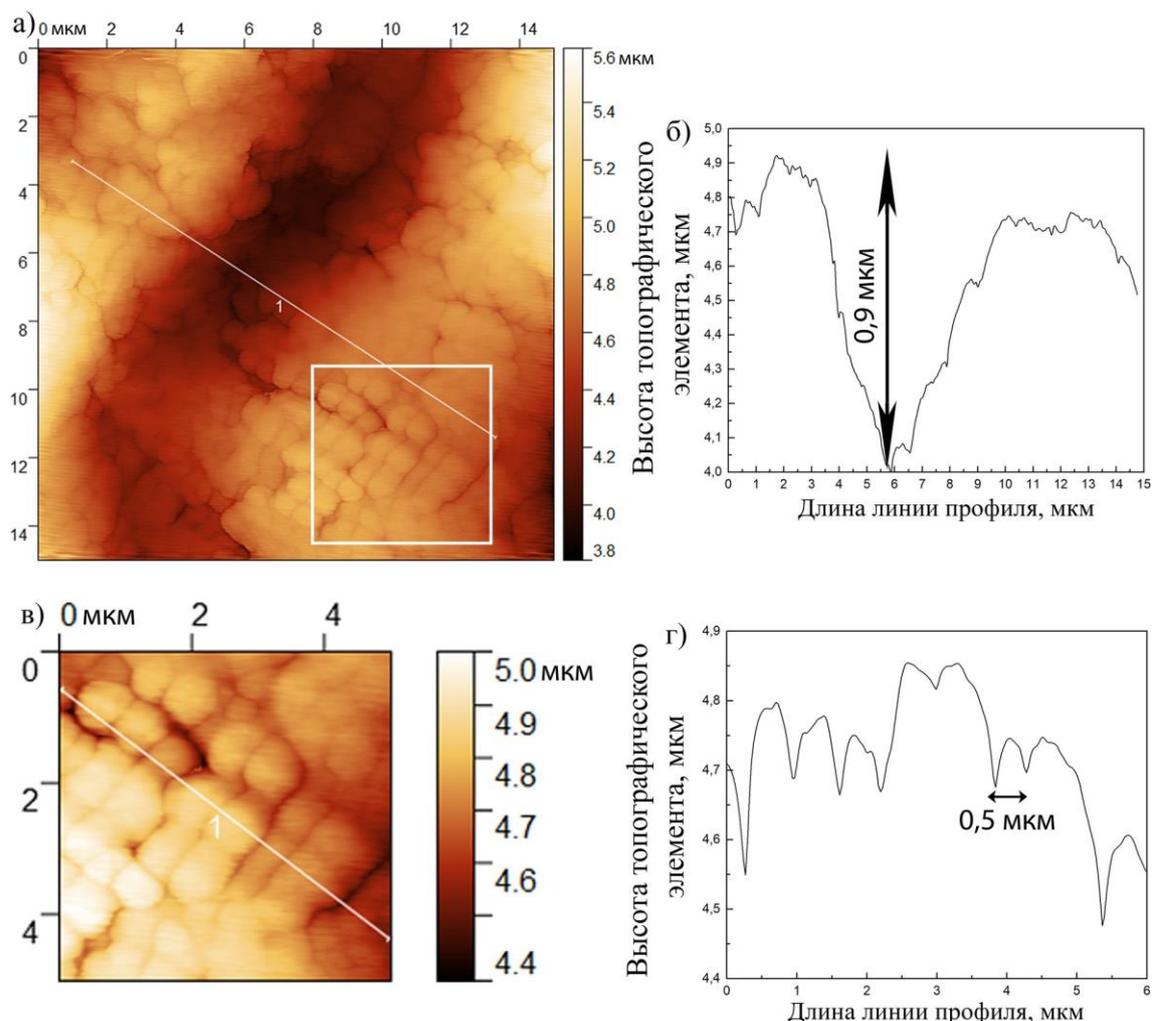


Рисунок 4 – АСМ изображения поверхности ксерогеля, полученного из золя с мольным соотношением АПТЭОС:ТЭОС 0,33:0,67 (а), линия профиля поверхности (б); изображение (в) и линия профиля (г) той же поверхности ксерогеля площадью 5×5 мкм (выделена рамкой)

Модификация полиуретанового связующего частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и КоБС

В предыдущих разделах были изучены свойства полиуретановых пленок и покрытий, модифицированных КоБС или ксерогелевыми покрытиями, и выявлены особенности строения их приповерхностных слоев. В этом разделе приведены результаты исследования влияния совместного введения КоБС и частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в композиции полиуретановых покрытий. Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ полученные из композиции золя с мольным соотношением АПТЭОС:ТЭОС:изопропанол: H_2O 0,33:0,67:40:11 выделены фильтрованием, измельчены, высушены в вакуумном шкафу, после чего введены в раствор акрилового сополимера Synthalat 077a. В полученную суспензию последовательно добавляли КоБС и изоцианатный отвердитель Basonate HI 2000NG при соотношении групп $\text{-OH}:\text{-NCO}$ 1:1.1 и подвергли механическому перемешиванию. Отверждение осуществлено по описанной ранее методике. Отверждение осуществлено по описанной ранее методике.

Исследование строения и распределения размеров частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в золе обладают сложным распределением и около 35% частиц характеризуются размером менее 0.1 мкм (рис. 5д). При нагревании выделенных из золя частиц их масса изменяется в интервале температур 50–200°C (рис. 5б), где потеря 8 мас.% является следствием удаления легколетучих компонентов (остаточное содержание этилового, изопропилового спирта и H_2O) в частицах $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, тогда как при 250°C потеря массы связана с началом деструкции образца.

О протекании окислительной деструкции органического заместителя при 250°C свидетельствуют изменения характерных полос поглощения частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ на ИК спектре: полосы поглощения алифатических и аминогрупп присутствуют после нагрева тигля с частицами до температуры 200°C и отсутствуют при нагреве тигля с частицами до 600°C (рис. 5в,г).

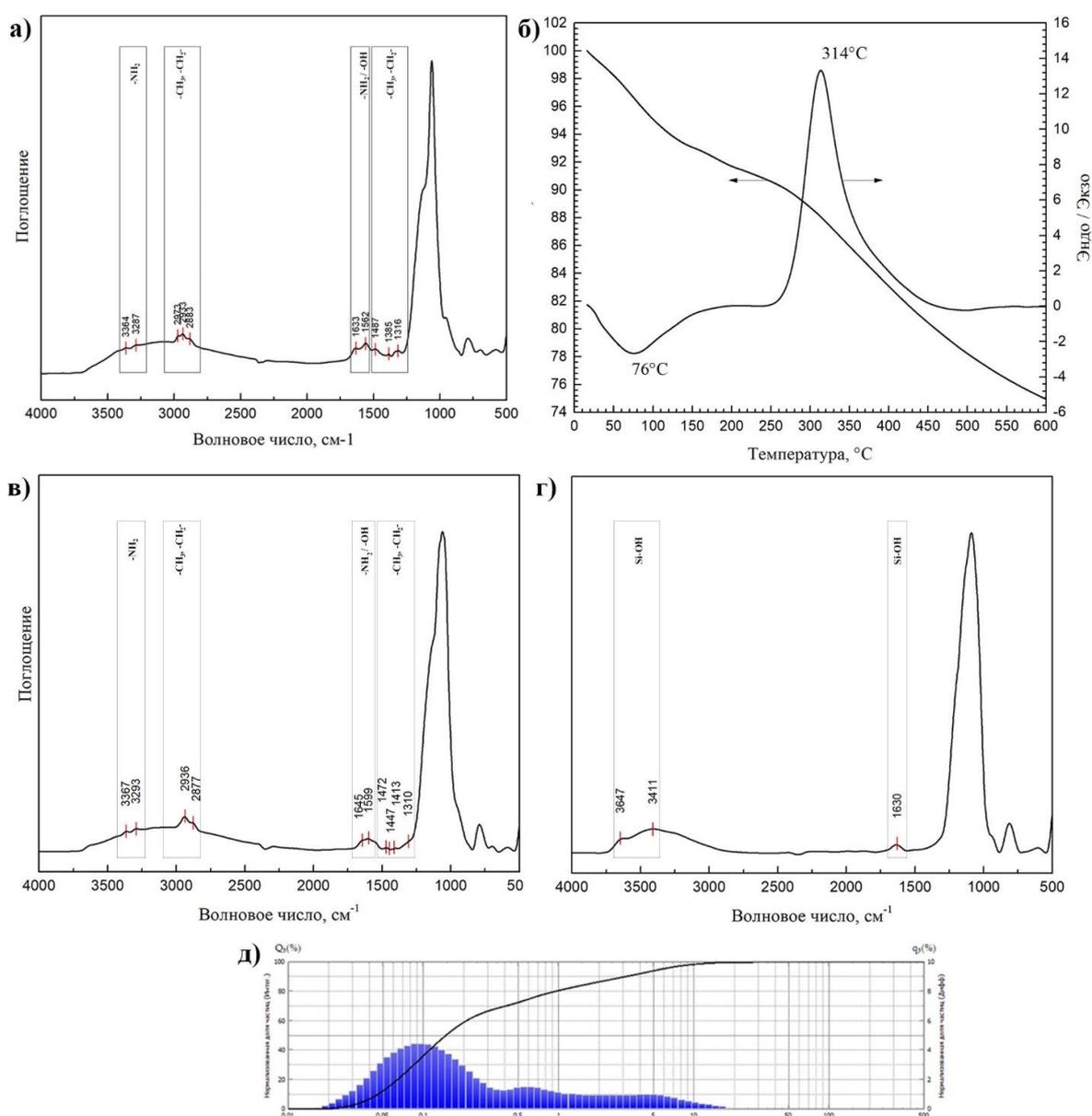


Рисунок 5 – а) ИК-спектр частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$; б) ТГ-ДТА кривые частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$; в) ИК-спектр частиц после нагрева до 200°C; г) ИК-спектр частиц после нагрева до 600°C; д) Распределение по размерам частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в золе

Исследование распределения размеров частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в растворе акрилового сополимера. Введение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в раствор акрилового сополимера Synthalat 077a в массовом соотношении 1:1 приводит к уменьшению количества частиц менее 0,1 мкм до 25% и фракции более 1 мкм до 30%. Как следствие происходит закономерное укрупнение среднего размера частиц (рис. 6).

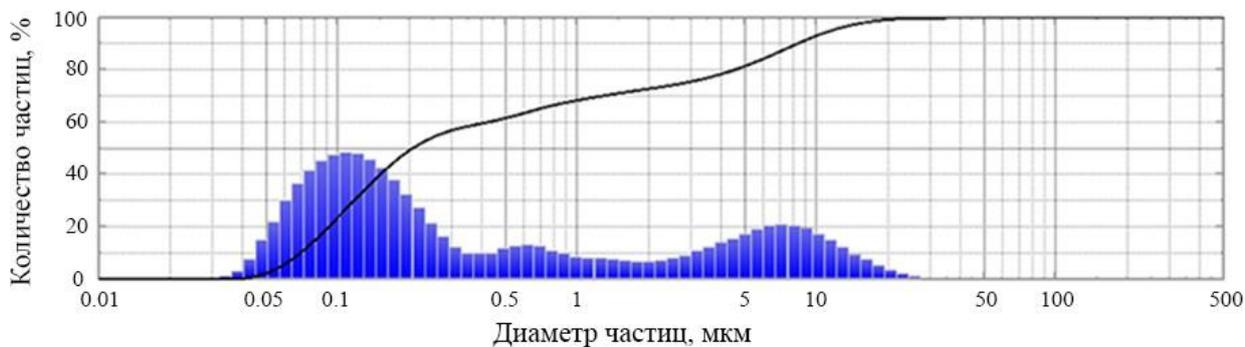


Рисунок 6 – Распределение размеров частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в акриловом сополимере

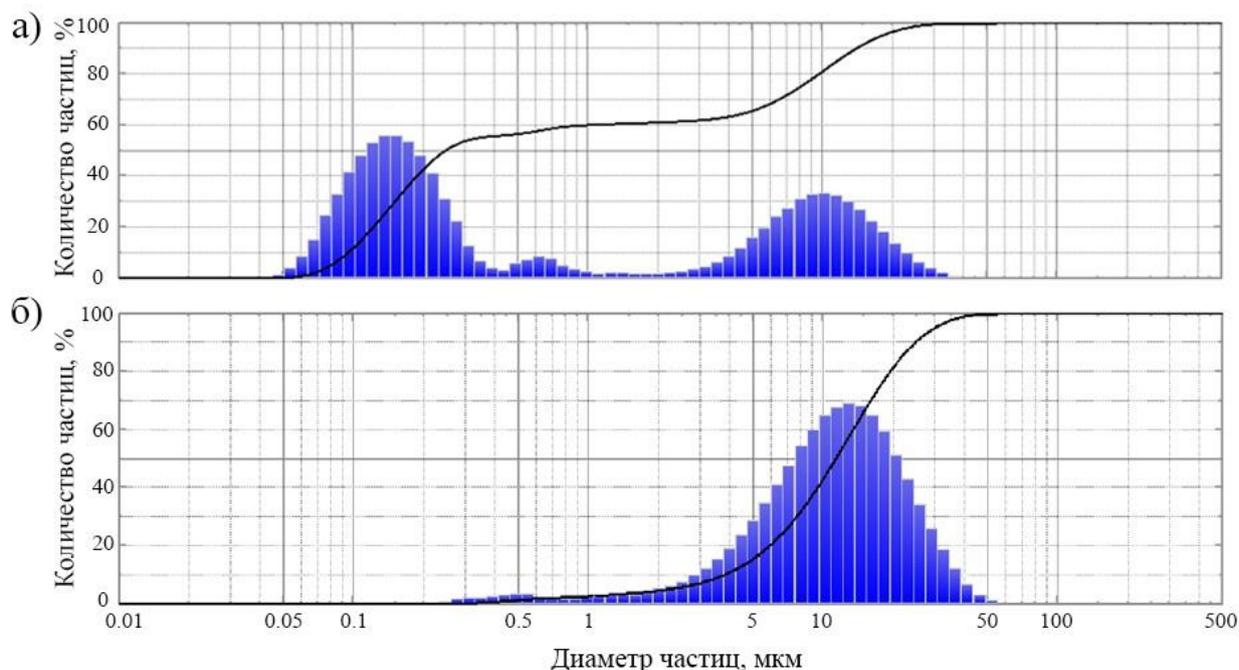


Рисунок 7 – Распределение размеров частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в полимерной суспензии содержащей: а) 5,0 мас.% КоБС б) 10,0 мас.% КоБС

Введение 5,0 мас.% КоБС не оказывает существенного влияния на распределение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ по размерам (рис. 7а). Тем не менее, в полученной суспензии происходит незначительное укрупнение частиц фракции более 1 мкм. Дальнейшее увеличение содержания КоБС приводит к резкому увеличению размера $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и частицы с диаметром от 1 до 15 мкм составляют до 60% от их общего распределения (рис. 7б). Однако, при увеличении содержания КоБС до 10,0 мас.% и массового соотношения частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и Synthalat 077a до 2:1, распределение по размерам

частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ приходит к виду, характерному при содержании КоБС 5 мас.% (рис. 7а). Увеличение содержания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ позволяет все большему количеству КоБС сорбироваться на их поверхности, не оказывая существенного влияния на распределение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ по размерам. Напротив, при недостатке $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, КоБС формирует отдельную фазу, показанную ранее в первом разделе, «захватывая» в нее частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, что и приводит к резкому изменению их распределения по размерам.

Исследование влияния содержания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ на смачивание поверхности полиуретановых покрытий. Введение $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в полиуретановую композицию, не содержащей КоБС и в соотношении $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Synthalat077 0,5:1,0 и 1,0:1,0, приводит к резкому увеличению $\Delta\theta$ с 39,2 до 105,9° и θ с 96,0 до 117,7°. Методом АСМ показано, что при соотношении 1,0:1,0 на поверхность покрытий выделяются частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ с размерами от нескольких нм до нескольких мкм, которые окружены полиуретановым связующим. При этом значение Ra резко увеличивается с 0,6 до 152,1 нм, что указывает на рост значений θ вследствие развития шероховатости на поверхности покрытия.

Исследование влияния КоБС на степень смачивания полиуретановых покрытий, содержащих $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Несмотря на появление на поверхности развитого рельефа, увеличение соотношения до 0,5:1,0 и 1,0:1,0 позволяет увеличить значение θ с 82,9 до 96 и 117,7° соответственно. Введение в такую композицию 5,0 мас.% КоБС приводит к дальнейшему росту θ , особенно в случае достаточного количества частиц на поверхности (рис. 8б), как в случае соотношения 1,0:1,0 (табл. 3).

Таблица 3 – Значения θ , $\Delta\theta$ и Ra полиуретановых покрытий

Содержание КоБС, мас.%	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Synthalat 077а, мас.:мас.	θ , град	$\Delta\theta$, град	Ra в области 10×10 мкм, мкм
5,0	0,5:1,0	107,0	32,0	0,134
5,0	1,0:1,0	158,2	27,7	0,194
5,0	2,0:1,0	156,5	34,1	0,187
10,0	1,0:1,0	142,7	74,5	0,284
10,0	2,0:1,0	166,2	11,9	0,289

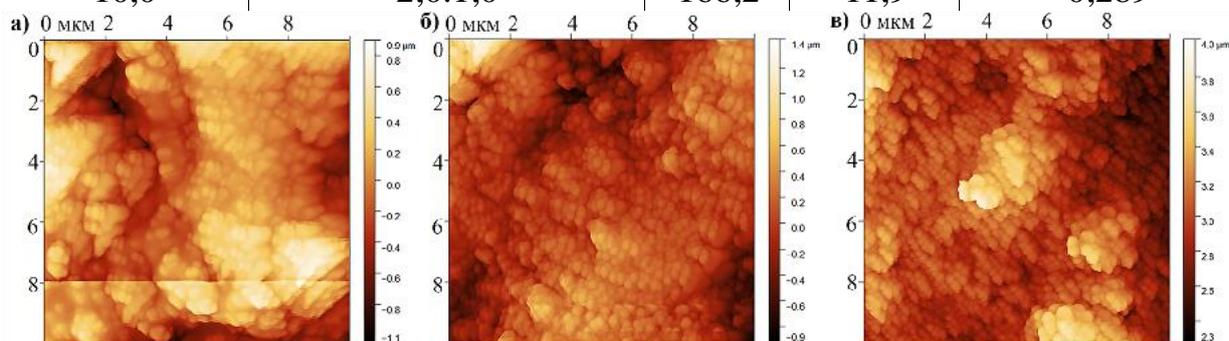


Рисунок 8 – АСМ изображения поверхности полиуретановых покрытий, полученных из композиций с 5,0 мас.% КоБС и соотношении $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:Synthalat 077а (мас.:мас.): а) 0,5:1,0; б) 1,0:1,0; в) 2,0:1,0

Можно предположить, что при недостатке частиц (рис. 8а), увеличение значения θ является следствием физической модификации полиуретанового покрытия КоБС, что было показано ранее, и вклад рельефа незначителен. Во втором случае, КоБС вытесняет полиуретановое связующее с поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и присутствует на выступающих элементах рельефа (рис. 8а). Это подтверждается тем, что при введении 5 мас.% КоБС в композицию с соотношением 0,5:1,0, значение $\Delta\theta$ приближается к случаю покрытия, физически модифицированного 1,0 мас.% КоБС, где $\Delta\theta$ составляет $\sim 27^\circ$. Одновременно с ростом θ происходит уменьшение значения $\Delta\theta$, что указывает на преимущественный контакт капли жидкости с КоБС, расположенного на поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Увеличение содержания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ не приводит к значительному изменению рельефа поверхности (рис. 8в), как следствие, значение θ практически не изменяется. Однако, при одновременном увеличении содержания КоБС и частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ происходит дальнейший рост значения θ до $166,2^\circ$ и уменьшение $\Delta\theta$ до $11,9^\circ$, что может быть следствием все большего замещения полиуретановых фрагментов с поверхности образующегося покрытия.

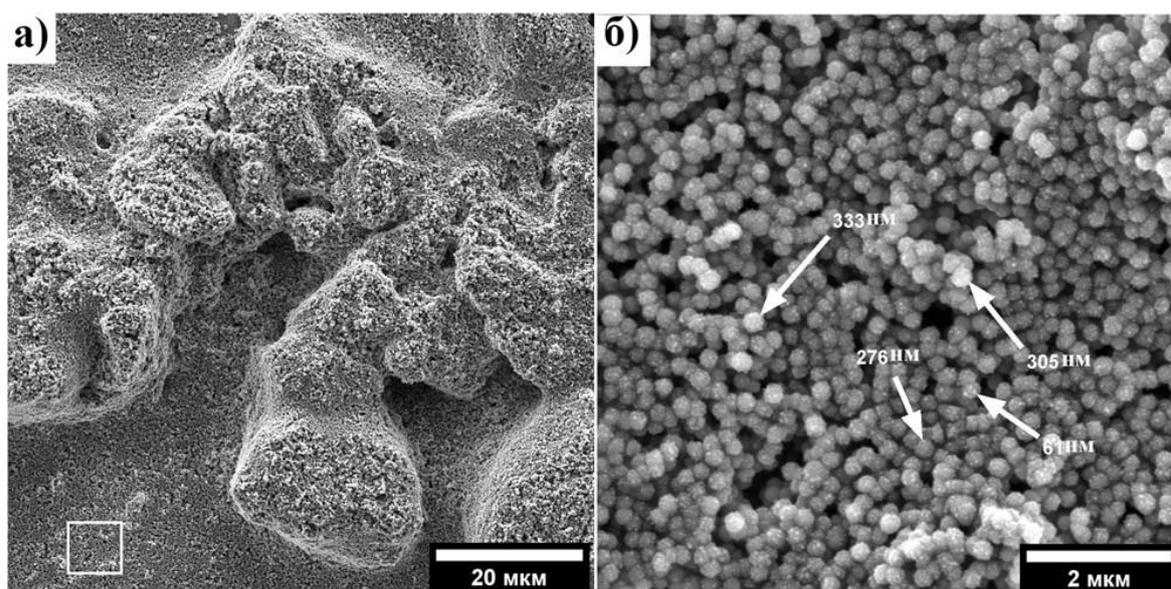


Рисунок 9 – Изображения поверхности полиуретановых покрытий, полученных из композиций $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Synthalat077a : КоБС (мас.:мас.:мас.): а, б) 2,0:1,0:0,17

Исследование поверхности модифицированных КоБС и $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ полиуретановых покрытий методом СЭМ. На поверхности покрытий присутствуют частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ с размерами 49–103 нм и агломераты 0,256 – 1,000 мкм (рис. 9), которые расположены на крупных агломератах с размерами, превышающими 20 мкм, что подтверждает наличие мультимодальной шероховатости на поверхности полиуретановых покрытий. Избыток КоБС, который не сорбировался на поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ становится частью полимерной матрицы, что приводит к «сглаживанию» поверхности (рис. 10а,б), утрате части микро- и наноразмерного рельефа и,

как следствие, уменьшению значения θ .

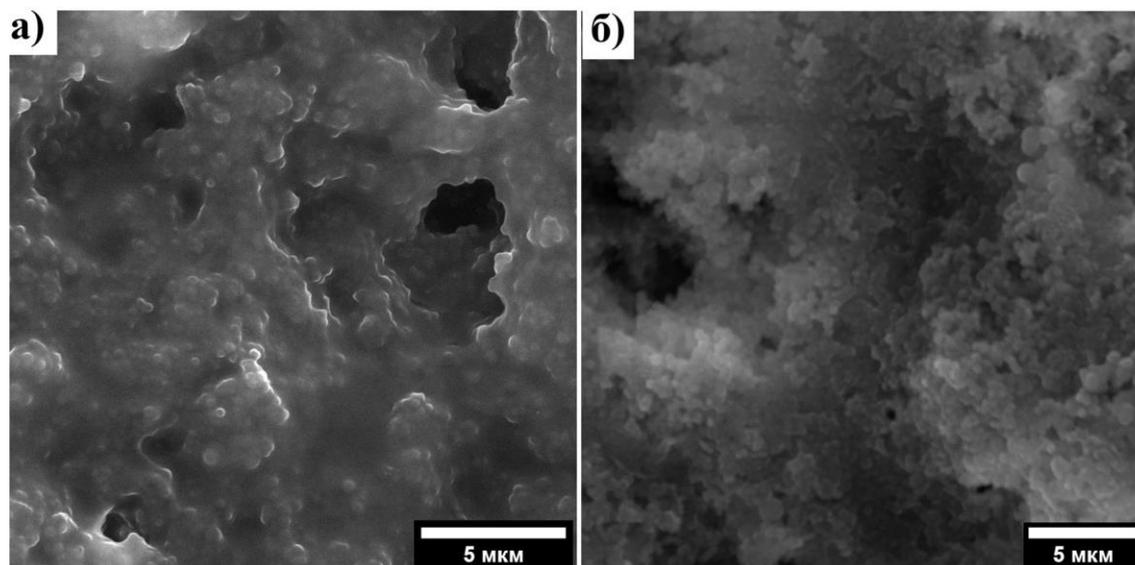


Рисунок 10 – Изображения поверхности полиуретановых покрытий, полученных из композиций $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Synthalat077a : КоБС (мас.:мас.:мас.):
а) 1,0:1,0:0,25; б) 2,0:1,0:0,58

Исследование влияния частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и КоБС на физико-механические свойства полиуретановых покрытий. Прочность к удару однослойных покрытий, полученных из композиций $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Synthalat 077a 0,5:1,0 и 1,0:1,0 меньше, чем у немодифицированного полиуретанового покрытия (табл. 4), в то время как твердость покрытий увеличивается с ростом содержания частиц. Резкое уменьшение твердости и прочности к изгибу покрытия, полученного из композиции с соотношением 2,0:1,0, является следствием недостаточного контакта частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ с полимерной матрицей вследствие недостатка связующего, что провоцирует разрушение покрытия.

Таблица 4 – Физико-механические и физико-химические свойства однослойных модифицированных полиуретановых покрытий

Содержание КоБС, мас.%	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Synthalat 077a, мас.:мас.	Твердость по карандашу	Прочность к удару, см	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм
0,0	0,0	2В	50,0	0	1
5,0	0,5:1,0	2Н	25,0	0	1
5,0	1,0:1,0	НВ	25,0	0	1
5,0	2,0:1,0	7В	25,0	1	10

С целью увеличения прочности к удару полиуретановых покрытий, модифицированных частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и КоБС, на металлический субстрат предварительно наносили немодифицированное полиуретановое покрытие. Двухслойные модифицированные покрытия характеризуются высокой

адгезией (0 баллов), прочностью при ударе (50 см), изгибе (1 мм) и твердостью по карандашу — НВ. После 30 циклов истирания с нагрузкой 200 г поверхности покрытия, полученного при соотношении 1,0:1,0 и содержащих 5,0 мас.% КоБС, значение θ значительно не изменяется и составляет 152° . После истирания поверхности покрытия с соотношением 2:1 значение θ уменьшается до 135° , что также может быть следствием недостатка связующего, провоцирующего разрушение покрытия.

Заключение

1. Проведен критический анализ научных публикаций по теме диссертации. Показано, что использование кремнийорганических полимеров и частиц является актуальным способом получения гидрофобных полиуретановых покрытий.

2. Показана возможность управления гетерофазной структурой и гидрофобностью полиуретановых пленок и покрытий. Модификация полиуретановых композиций малыми добавками КоБС приводит к получению гладких гидрофобных пленок и покрытий с микрогетерофазной структурой даже при небольшом содержании добавки. КоБС характеризуется градиентным распределением по толщине и неоднородным обогащением границ раздела «пленка-субстрат» и «пленка-воздух». С постепенным увеличением содержания КоБС значение $\Delta\theta$ уменьшается до 19° и θ увеличивается до $107,4^\circ$ вследствие образования более однородной структуры поверхности пленок и покрытий с множеством доменов, обогащенных кремнийорганическим полимером. С увеличением его содержания до 7,0 мас.% происходит рост предела прочности и удлинения пленок вследствие образования в их объеме нано- и микроразмерных областей, насыщенных КоБС. Наблюдающееся при этом частичное обогащение границы раздела «пленка-субстрат» приводит к уменьшению адгезии и прочности покрытий при ударе.

3. Гидрофобность ксерогелевых покрытий возможно контролировать за счет изменения соотношения между силанами в широких диапазонах, ведущее за собой изменение размеров элементов топографии. Установлено, что методом золь-гель перехода в щелочных условиях возможно получение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ из водноспиртовой смеси АПТЭОС и ТЭОС при их мольном соотношении 0,33:0,67, способных к образованию гидрофобных ксерогелей со значением θ до $157,3^\circ$ и $\Delta\theta$ до $16,3^\circ$. Рост θ и уменьшение $\Delta\theta$ является совместным вкладом как алифатического заместителя от АПТЭОС, так и микрошероховатости на поверхности покрытия. При значении рН 5–6 на основе частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, несмотря на появление микрорельефа, образуются гидрофильные ксерогели, что является следствием солеобразования между аминогруппой $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и азотной кислотой. Тем не менее, физико-механические свойства полученных ксерогелевых покрытий неудовлетворительны.

4. Доказано, что изменяя соотношение между КоБС и частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ относительно Synthalat077a на поверхности достигаются значения θ и

$\Delta\theta$ характерные для высокогидрофобных покрытий. При совместном введении КоБС и частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в Synthalat 077a на поверхности полиуретанового покрытия формируются агломераты от 49 нм до 20 мкм и более. Увеличение соотношения между $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и Synthalat 077a приводит к появлению рельефа, на поверхности которого представлен КоБС, вследствие чего значение θ увеличивается до $158,2^\circ$ и значение $\Delta\theta$ составляет $27,7^\circ$. Наличие аминогруппы на поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ обуславливает возможность их взаимодействия с изоциантаным отвердителем и позволяет получить двухслойное полиуретановое высокогидрофобное покрытие с высокой адгезией, прочностью к удару, изгибу и стойкостью к абразивному воздействию на поверхность.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Ерофеев, Д.А. Полиуретановые покрытия с низкой поверхностной энергией на основе акрилового сополимера и полиизоцианата, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером / Д.А. Ерофеев, Г.Э. Литосов, Л.Н. Машляковский, Е.В. Хомко // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – №. 5. – С. 646–654. [Erofeev, D.A. Low Surface Energy Polyurethane Coatings Based on Acrylic Copolymer and Polyisocyanate Modified with an Organosilicon Block Copolymer / D.A. Erofeev, G.E. Litosov, L.N. Mashlyakovskii, E.V. Khomko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – Vol. 94. – № 5. – P. 646–654.]

2. Ерофеев, Д.А. Полиуретановые покрытия, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером и аминофункционализированным нано-/микродисперсным $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – №. 10. – С. 1251–1262. [Erofeev, D.A. Highly Hydrophobic Polyurethane Coatings Modified with an Organosilicon Block Copolymer and Amino-Functionalized Nano/Microdispersed $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ / D.A. Erofeev, L.N. Mashlyakovskii // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 95. № 10. – P. 1251–1262.]

3. Ерофеев, Д.А. Высокогидрофобные полиуретановые покрытия, поверхностно-модифицированные золями аminosиланов / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – № 61(87). – С. 46–52.

4. Ерофеев, Д.А. Получение и применение гидрофобных полиуретановых кремнийсодержащих покрытий. Часть 1: Основы явления гидрофобности (Обзор) / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – №62(88). – С. 58–65.

5. Ерофеев, Д.А. Получение и применение гидрофобных полиуретановых кремнийсодержащих покрытий. Часть 2. (Обзор) / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

– 2023. – №64(90). – С. 40–51.

Тезисы докладов, индексируемые в РИНЦ

6. Ерофеев, Д.А. Гибридные полиуретановые покрытия с пониженной поверхностной энергией / Л.В. Александрова, Д.А. Ерофеев, Е.В. Хомко // Сборник тезисов X научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки — 2020», СПбГТИ(ТУ). – 2020. – С. 99.

7. Ерофеев, Д.А. Получение высокогидрофобных полиуретановых покрытий методом модификации поверхности органо-неорганическим золев / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский, Е.В. Хомко // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», СПбГТИ(ТУ). – 2021. – С. 148.

8. Ерофеев, Д.А. Изучение влияния состава органо-неорганических зольей на гидрофобные свойства золь-гель покрытий / Д.А. Ерофеев, К.Б. Сухочева, Е.В. Хомко // Сборник тезисов XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки — 2021», СПбГТИ(ТУ). – 2021. – С. 137.

9. Сухочева, К.Б. Исследование поверхностных свойств полиуретановых пленок, модифицированных кремнийорганическим блок-сополимером / Д.А. Ерофеев, К.Б. Сухочева, Е.В. Хомко // Сборник тезисов XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки — 2021», СПбГТИ(ТУ). – 2021. – С. 156.

10. Ерофеев, Д.А. Высокогидрофобные полиуретановые покрытия модифицированные органо-неорганическим золев / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский, Е.В. Хомко // Сборник тезисов всероссийской школы молодых ученых «Научные школы большой химической физики», Черноголовка. – 2021. – С. 78–79.

11. Ерофеев, Д.А. Высокогидрофобные полиуретановые покрытия модифицированные аминоалкилсодержащими нано/микроразными частицами диоксида кремния / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Сборник тезисов XII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки — 2022», СПбГТИ(ТУ). – 2022. – С. 152.