федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор химических наук, профессор Машляковский Леонид Николаевич

Санкт-Петербург — 2025

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТЕЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ГИДРОФОБНОСТИ
ПОВЕРХНОСТИ И МЕТОДЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
ПОКРЫТИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)11
1.1 Модели смачивания поверхности каплей жидкости 11
1.2 Влияние морфологии и топографии поверхности на смачивание 19
1.3 Области применения гидрофобных покрытий 22
1.4 Получение полиуретановых покрытий и модификаторы свойств их
поверхности
1.5 Получение гидрофобных и супергидрофобных полиуретановых покрытий 29
1.6 Гидрофобные полиуретановые покрытия применяемые на практике 45
1.7 Выводы из литературного обзора и постановка задачи
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 50
2.1 Материалы и химические реактивы 50
2.2 Получение модифицированных полиуретановых покрытий 51
2.3 Методы исследования покрытий 55
ГЛАВА 3. ГИДРОФОБИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
ПОКРЫТИЙ60
3.1 Модификация композиций полиуретановых покрытий кремнийорганическим
блок-сополимером
3.2 Модификация поверхности полиуретановых покрытий ксерогелевыми
пленками
3.3 Объемная модификация полиуретанового связующего частицами
аминофункционализированного диоксида кремния 99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
ПРИЛОЖЕНИЕ

введение

Актуальность исследования. Защитные высокогидрофобные темы 120° смачивания (θ) \geq покрытия co значением краевого угла или супергидрофобных покрытий со значением $\theta \ge 150^\circ$ 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 антикоррозионых, водоотталкивающих, противообледенительных и других покрытий.

Для получения покрытий применяют различные полимерные пленкообразователи: эпоксидные [1; 2], алифатические [3], полиакрилатные [4], поливинилиденфторид [5], полисилоксановые [6] и др. Среди них полиуретаны находят широкое применение для получения клеев, герметиков и лакокрасочных материалов. Около 20% рынка лакокрасочных материалов приходится на полиуретановые покрытия. Продукты на основе полиуретана используют в обувной промышленности (0,3% от мирового рынка потребления полиуретанов), упаковке (3,6%), строительстве (35,9%), получении покрытий для различной бытовой, промышленной техники и элементов мебели (30,6%), элементов наземного, воздушного, морского транспорта (20,3%) и других отраслей промышленности (8,7%) [7]. На полиуретаны в 2005 г пришлось около 18% всего рынка лакокрасочных материалов, что уступают по распространенности только алкидным смолам (25%). Подобное распространение обусловлено их ценным комплексом физико-механических и трибологических (прочность, гибкость, стойкость к внешнему физическому воздействию и низкому коэффициенту трения), физико-химических (адгезия, когезия, стойкость к химическому воздействию) и декоративных свойств (блеск) [8]. Компоненты полиуретановой матрицы [7; 8] поддаются химической модификации в относительно мягких условиях, что позволяет изменять свойства конечного продукта в широких диапазонах [9]. Несмотря на устойчиво возрастающий тренд к получению полимерных органических покрытий из водных (с 1961 г) [10; 11] или порошковых систем (с 1960–1970 гг) [12], органорастворимые покрытия до сих пор активно используют в промышленности вследствие обеспечения максимально возможного комплекса физико-механических, физико-химических и оптических свойств [13].

Гидрофобные поверхности, характеризующиеся высоким значением θ , повсеместно встречаются в природе (листья лотоса, розы, риса, конечности некоторых насекомых). Они почти не загрязняются и легко самоочищаются. Для получения таких поверхностей используют различные методы модификации свойств поверхностного слоя за счет введения низкомолекулярных ИЛИ олигомерных фторорганических или кремнийорганических соединений. Несмотря на то, что полиуретановые покрытия, модифицированные фторорганическими соединениями, наиболее широко представлены в научно- технической литературе, модификация кремнийорганическими соединениями позволяет достигать аналогичных значений θ , особенно в случае формирования микрорельефа. Кремнийорганические модификаторы более доступны для промышленности, что делает значительно более перспективным разработку гидрофобных покрытий с их использованием.

Защитные покрытия с гидрофобными свойствами нашли применение в различных отраслях легкой и тяжелой промышленности (фильтрующие системы и мембраны, антикоррозионные, противообрастающие, антифрикционные и покрытия с эффектом самоочистки), что обусловило быстрый рост прикладных разработок гидрофобных покрытий с 1965 г с пиком исследований в 2006–2010 гг [14; 15]. Для получения высоко- и супергидрофобных полимерных органических покрытий применяют два подхода. Первый подход заключается во введении малых количеств полимерных гидрофобных добавок в полимерное связующее. Второй подход заключается во введении в них гидрофобных минеральных микро-и наноразмерных частиц. Тем не менее, несмотря на наличие в литературе этих двух подходов и более чем 50 лет прикладных исследований, современные

гидрофобные покрытия могут утрачивать свои гидрофобные свойства при различных внешних физико-механических воздействиях на их поверхность. Их широкое внедрение в промышленность ограничено, по причине необходимости применения многостадийных процессов изготовления таких покрытий и использования дорогостоящего фторсодержащего сырья для их создания. Этот же вывод подтверждается малой распространенностью гидрофобных покрытий (меньше 0,5%) среди прочих лакокрасочных материалов (43,3 млн. т. в 2019 г).

Таким образом, разработка полиуретановых покрытий с высоким значением θ , несодержащих фторированных гидрофобизирующих добавок, и включащие 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. В последние годы проблеме получения и исследования свойств гидрофобных покрытий было посвященно множество как фундаментальных [16–20], так и прикладных работ. В теоретических работах можно выделить три подхода к моделированию поведения капли жидкости на поверхности через: а) поверхностное натяжение жидкости; б) поверхностную энергию субстрата; в) адсорбционные подходы и уравнения состояния. Каждый подход имеет как преимущества, так и недостатки, как следствие, ни один из них не занял доминирующего положения в теории смачивания. Из анализа литературных данных следует, что несмотря на множество работ, в которых авторы получают и исследуют полиуретановые гидрофобные покрытия, большинство методов их получения сопряжено со многостадийными сложными процессами модификации компонента, образующего рельеф или полиуретановую матрицу. Исследование процессов, протекающих внутри пленок и покрытий, особенно в случае использования кремнийорганических полимеров с высокой молекулярной массой, остаются малоизученными. В обилии работ, посвященных прикладным разработкам полимерных гидрофобных органических покрытий [21–23], все еще существует проблема нестабильности значений θ при воздействии абразивного износа, в

результате чего значение θ может уменьшаться на более 10% при 50–200 циклов трения абразивного материала с нагрузкой до 200 грамм. Перспективным может оказаться совмещение двух подходов для получения высоко-И супергидрофобных покрытий введение за счет малых лобавок кремнийорганического полимера (в качестве гидрофобизирующей добавки) и минерального наполнителя (для создания рельефа на поверхности полимерной матрицы). Разработка композиций, где осуществлено совмещение наноразмерных минеральных наполнителей, химически связанных с полимерной полиуретановой матрицей, может решить проблему неудовлетворительных физико-механических свойств.

Цели и задачи. Целью диссертационного исследования является разработка гидрофобных полиуретановых покрытий, содержащих кремнийорганический блок-сополимер с высокой молекулярной массой (КоБС) и частицы диоксида кремния с –NH₂ группами в структуре SiO₂–NH₂. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

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

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

 Осуществлен синтез частиц SiO₂-NH₂ из смеси 3аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭОС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) методом золь-гель перехода, определнены параметры, оказывающие влияние на структуру частиц;

– Определены параметры, позволяющие управлять гидрофобностью ксерогелевых покрытий за счет изменения значения средней шероховатости (Ra)

и соотношения между АПТЭОС и ТЭОС в золе. Осуществлена поверхностная модификация продуктом золь-гель перехода полиуретановых покрытий;

 Получены композиции полиуретановых покрытий, содержащих КоБС и частицы SiO₂–NH₂, и исследовано влияние параметров, позволяющих изменять гидрофобность, рельеф и физико-механические свойства покрытий.

Научная новизна. 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 «покрытиесубстрат».

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

Доказано, что гидрофобными свойствами полиуретановых покрытий можно управлять за счет изменения содержания частиц SiO₂–NH₂ 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 –NH₂ групп в структуре частиц SiO₂ обуславливает стабильность значения θ при абразивном воздействии на поверхность покрытий.

Теоретическая и практическая значимость работы. 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 SiO₂-NH₂ и КоБС.

Практическая значимость состоит в том, что продемонстрирована возможность управления гидрофобными свойствами полиуретановых пленок и покрытий, модифицированных КоБС и частицами SiO₂-NH₂. Полученные покрытия могут быть применимы в промышленности с целью гидрофобизации поверхностей, что подтверждается соответствующим различных актом, полученным после изготовления опытной партии полиуретановой композиции, содержащей SiO₂–NH₂ и КоБС, и ее нанесения на промышленном оборудовании АО ГК «Химик».

Методология и методы исследования. Полиуретановые покрытия модифицировали путем введения в их композицию малых добавок КоБС и/или частиц SiO₂-NH₂, полученные методом золь-гель перехода и содержащие различное соотношение ТЭОС и АПТЭОС. Микрогетерофазную структуру и химический состав пленок, покрытий и продуктов золь-гель перехода изучены методами ИКС (IRTracer-100, Shimadzu Europa GmbH), СЭМ (TESCAN VEGA 3 SBH, TESCAN), PCMA (приставка энергодисперсионного спектрометра AdvancedAztecEnergy, OxfordInstruments) и ЯМР (BrukerBioSpin AGAvance III HD 400, Bruker Corporation). Для оценки наличия элементов шероховатости, их геометрии и включения сторонних фаз на поверхности пленок и покрытий использовали метод ACM (SPM-9700, Shimadzu Europa GmbH). Размеры частиц продуктов золь-гель перехода определяли при помощи лазерного анализатора размеров частиц (Shimadzu SALD-7500 nano, Shimadzu Europa GmbH). Фазовые и тепловые переходы внутри пленок и продуктов золь-гель перехода проводили методом ДСК (Shimadzu DSC-60 Plus, Shimadzu) и ТГ-ДТА (DTG-60, Shimadzu Europa GmbH). Степень смачивания поверхности покрытий определяли при помощи гониометра KRUSS DSA25, KRUSS GmbH по методикам [24] и [25]. Краевой угол смачивания после абразивного воздействия определяли по схожей методике [26]. Комплекс физико-химических и физико-механических свойств покрытий исследовали в соответствии с ГОСТ 14236-81 (Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение), 54586-2011 (Материалы лакокрасочные. Метод

определения твердости покрытия по карандашу), 4765-73 (Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе) и 31149-2014 (Материалы лакокрасочные определение адгезии методом решетчатого надреза). Полученные результаты методов ДСК, ТГ-ДТА и измерения краевых углов усреднялись между не менее трех полученных значений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гетерофазная структура объема и границ раздела полиуретановых пленок и покрытий, модифицированных КоБС.

2. Закономерности влияния соотношения между ТЭОС и АПТЭОС в золе и размеров агломератов, обеспечивающих получение высокогидрофобных ксереголевых покрытий.

3. Закономерности влияния совместного введения частиц SiO₂–NH₂, полученных из ТЭОС и АПТЭОС, и КоБС на гидрофобные свойства покрытий.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов исследования 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 покрытий, выполненных пленок И В согласовании С соответствующими ГОСТ — и статистической обработкой экспериментальных данных экспериментальных данных.

Результаты работы доложены 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. Черноголовка, 2021 г.), 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».

Диссертационная работа изложена на 147 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.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТЕЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ И МЕТОДЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Контроль смачивания поверхности различными жидкостями является необходимым условием получения лакокрасочных для материалов С гидрофобными свойствами. Гидрофобные поверхности легко самоочищаются т.к. вода, масла, растворы кислот, щелочей и солей обладают к ним низкой адгезией. Защитные покрытия с гидрофобными свойствами находят применение в различных отраслях промышленности: получение ПАВ, обогащение руды, извлечение третичных масел, создания фильтров, красителей и лакокрасочных материалов со специальными свойствами, что обусловило быстрый рост прикладных разработок гидрофобных покрытий начиная с 1950 г [14]. С 2006 по 2010 года тема получения гидрофобных поверхностей находилась на 7 строчке в списке наиболее популярных областей исследования [15] и продолжает быть актуальной темой. Последнее подтверждается тем, что в период 2000–2010 гг по теме «гидрофобные покрытия» в поисковой базе «Science Direct» было опубликовано 17154 статей, в то время как в период 2011–2020 гг в базе числится уже 50249 работ. Наконец с 2021–2023 гг в этой же поисковой базе числится уже 46627 работ, что указывает на беспрецедентный интерес к теме разработки теоретического получения гидрофобных описания И методов И высокогидрофобных покрытий.

1.1 Модели смачивания поверхности каплей жидкости

Под смачиванием понимают способность жидкости не смешиваясь растекаться по поверхности твердого тела или другой жидкости. Смачивание

твердых тел жидкостью встречается на практике значительно чаще. Выделяют три режима смачивания твердых тел [27; 28]: иммерсионное смачивание, когда твердое тело погружено в жидкость и контакт с газом отсутствует; адгезионное смачивание, когда жидкость приходит в контакт с твердым телом в присутствии газовой фазы, не изменяя площади контакта; смачивание растеканием. Последние два режима — контактное смачивание — наиболее актуальны в областях, где применяют лакокрасочные материалы.

Степень смачивания определяют по краевому углу смачивания (θ), который характеризуется как поверхностным натяжением самой жидкости, так и комплексом характеристик поверхности (химическим строением и рельефом поверхности твердого тела). Обычно капля жидкости не растекается по твердой поверхности и контактирует с ней с определенным значением θ , который является углом между тангенциально направленными поверхностными натяжениями на поверхностях раздела жидкость-твердое-газ [14; 16; 29;]. В соответствии с этим поверхности разделяют гидрофильные, значением все на переходные, гидрофобные и высокогидрофобные при значении θ меньше 90, θ равное 90°, θ больше 90°, *θ* больше 120°. Отдельно рассматривают супергидрофобные поверхности, для которых необходимо соблюдение двух условий: θ больше 150° и гистерезис θ ($\Delta \theta$) меньше 10° [17]. Гистерезис θ определяют как разницу между динамическими углами натекания ($\theta_{\rm H}$) и оттекания ($\theta_{\rm O}$), о которых речь пойдет в подразделе, посвященному $\Delta \theta$.

Модель Юнга. Значение θ количественно определяет степень контакта жидкости с твердой поверхностью. В соответствии с его значением судят о скорости формирования пленки жидкости на твердой поверхности и о том, насколько быстро жидкость может ее покинуть [30]. Для определения значения краевого угла смачивания Т. Юнг в 1805 г предложил уравнение (1), которое описывает баланс сил (Рисунок 1) на линии трехфазного контакта (ЛТК) при контакте между жидкостью с объемом меньше чем константа капилляра ($\lambda_{\rm K}$) и идеальной (гладкой, плоской, гомогенной, инертной, изотропной) поверхностью в равновесном состоянии [16; 31; 32].



Рисунок 1 – Схема действия поверхностных натяжений (г) на границах раздела жидкости с газом (а), твердым телом (б) и твердого тела с газом (в) [18]

$$\cos\theta_{\rm HO} = \frac{\sigma_{\rm T\Gamma} - \sigma_{\rm TK}}{\sigma_{\rm K\Gamma}} \tag{1}$$

где $\theta_{\rm HO}$ – значение θ в соответствии с моделью Юнга;

*σ*_{TΓ} и *σ*_{TЖ} — поверхностные натяжения газа и жидкости на границах раздела с твердым телом соответственно;

 $\sigma_{\mathrm{ж}\Gamma}$ — поверхностное натяжение жидкости на границе раздела с газом.

Условия, при которых модель Юнга выполнима представлены в работах [16; 33; 34]. В связи с отсутствием доступных методов определения параметров $\sigma_{T\Gamma}$ и σ_{TK} уравнения (1) их экспериментальное определение затруднено [19]. Для частичного решения этой проблемы используют уравнение Дюпре (2) и, далее, уравнение Дюпре-Юнга (3), связывающее σ с θ_{IO} и $W_{AД\Gamma}$ на идеальной поверхности [20]. Из уравнений (2, 3) следует, что $W_{AД\Gamma}$ уменьшается при контакте жидкой и твердой фазы вследствие образования границы раздела между ними и при увеличении значения θ_{IO} .

$$W_{\rm AD\Gamma} = \sigma_{\rm T\Gamma} + \sigma_{\rm K\Gamma} - \sigma_{\rm TK} \tag{2}$$

$$W_{\rm AZ\Gamma} = \sigma_{\rm K\Gamma} \cdot \left(\frac{\sigma_{\rm T\Gamma} - \sigma_{\rm TK}}{\sigma_{\rm K\Gamma}} + 1\right) = \sigma_{\rm K\Gamma} \cdot (\cos \theta_{\rm H} + 1) \tag{3}$$

При разделении жидкости образуются две новые поверхности и работа когезии $W_{\text{KOF}} = 2\sigma_{\text{ЖF}}$. Заменяя $\sigma_{\text{ЖF}}$ на W_{KOF} в уравнении (3) получают уравнение (4), что связывает $W_{\text{АДГ}}$ и $W_{\text{КОГ}}$ со значением $\theta_{\text{Ю}}$.

$$\frac{W_{A \Box \Gamma}}{W_{K O \Gamma}} = \frac{\cos \theta_{\rm HO} + 1}{2} \tag{4}$$

Из уравнений (3, 4) следует, что увеличение $\sigma_{T\Gamma}$ приводит к увеличению $W_{AД\Gamma}$ и приближению к условию $W_{AД\Gamma} = W_{KO\Gamma}$, при котором $\theta_{IO} = 0^{\circ}$ и происходит переход от контактного (адгезионного смачивания или смачивания растеканием) к иммерсионному типу смачивания [20; 27;]. Уменьшение $\sigma_{T\Gamma}$, приводит к условию $W_{KO\Gamma}$ больше чем $W_{AД\Gamma}$ и больше 0, при котором θ_{IO} стремится к 180°. Условие, при котором θ_{IO} равно 180° и $W_{AД\Gamma}$ равно 0, не имеет физического смысла, т.к. работа сил адгезии существует между всяким твердым телом и жидкостью.

Модель Юнга предсказывает характер смачивания идеальной твердой поверхности при контакте с идеальной тестовой жидкостью [34], что делает экспериментальное измерение θ_{10} затруднительным [33] и дискуссионым по причине наличия «метастабильных» значений θ на поверхности твердых тел [35; 36] и других проблем [18; 34; 37–43] этой модели. Так как θ_{10} реализуется только в идеальных условиях [44], то для практических целей необходимо использовать другие модели и соответствующие им уравнения, которые минимизируют ее ограничения [45].

Модель Вензела. Поверхность реального твердого тела характеризуется наличием разнообразных механических дефектов (трещин, царапин, сколов, множества топографических элементов на поверхности и т.д.), включением оксидов, влаги и других загрязнителей. Свойства такой поверхности могут изменяться со временем вследствие появления на ней адсорбированных пленок, что может оказывать влияние на значение $W_{AД\Gamma}$ и θ . Реальная поверхность

характеризуется анизотропией свойств в различных точках и, как следствие, мозаичной, доменной структурой [34], что дополнительно усложняет оценку $W_{AД\Gamma}$ и приводит к необходимости рассмотрения средних величин σ и $W_{AД\Gamma}$ [20; 34; 36; 46].

В модели Вензела разделен истинный θ , который может быть получен на основе σ_{TT} , $\sigma_{TЖ}$, $\sigma_{ЖT}$ (Рисунок 2а) и кажущийся θ (Рисунок 2б), который измеряют на практике [47–49]. Введен коэффициент r [50–53], учитывающий неровность поверхности, которая полностью смочена каплей жидкости. В отличии от модели Юнга, значение θ в модели Вензела (θ_B) на неровной поверхности зависит от удельной поверхностной энергии (γ) на границе раздела и площади под каплей жидкости (5) [42; 47; 54; 55].

$$\cos\theta_{\rm B} = \frac{r \cdot (\gamma_{\rm T\Gamma} - \gamma_{\rm T\mathcal{K}})}{\gamma_{\mathcal{K}\Gamma}}, r = \frac{A_P}{A_{\Pi}}$$
(5)

где *A*_P — реальная площадь контакта жидкости с поверхностью;

*А*_П — проекция площади контакта жидкости с поверхностью.



Рисунок 2 – Схема к определению а) истинного и б) кажущегося краевого угла смачивания

По причине наличия коэффициента r, который является по сути мультипликатором значения θ_{IO} и введен с целью учета шероховатости поверхности, из уравнения (5) следует, что реальные гидрофобные поверхности обладают значением θ_{B} больше, чем θ_{IO} , а гидрофильные поверхности обладают

значением $\theta_{\rm B}$ меньше, чем $\theta_{\rm HO}$. Таким образом, учет геометрии поверхности в модели Вензела позволил приблизить $\theta_{\rm B}$ к θ реальных поверхностей, в связи с чем $\theta_{\rm B}$ чаще встречается на практике, чем $\theta_{\rm HO}$ [48]. Несмотря на известные проблемы модели Вензела [19; 20; 50–53; 56], она признается адекватной и в современных работах коэффициент *r* применяют не к площади под каплей, а к ЛТК [51; 54; 57; 58].

Гистерезис краевого угла смачивания. Если наклонять поверхность, на которой расположена капля жидкости, то при достижении определенного угла наклона жидкость начнет двигаться по наклоненной поверхности. Одновременно с этим один из углов достигает значения краевого угла оттекания (θ_0), а другой характеризуется краевым углом натекания ($\theta_{\rm H}$) [59]. Разница между $\theta_{\rm H}$ и $\theta_{\rm O}$ является $\Delta \theta$. Гистерезис θ , который не учтен ни в модели Юнга, ни в модели Вензела, связан со структурой ЛТК и отражает гидрофобные свойства поверхности [60; 61]. Любое взаимодействие, что возникает при контакте твердой и жидкой фазы, оказывает влияние на $\Delta \theta$ [42]. Гистерезис θ [20; 34; 56] характерен для всех поверхностей, присутствует всегда и из-за него жидкость не покидает поверхность от малейшего внешнего воздействия [42; 62; 63]. Форма и размер топографических элементов (если они больше 0.1 мкм [64]) являются одними из основных факторов, влияющих на динамику движения капли по поверхности [31; 65], определяющих формирование $\theta_{\rm H}$ и $\theta_{\rm O}$, по-разному реагирующих на присутствие «низкоэнергетического» или гидрофобного домена на поверхности [41; 53; 65]. Углы $\theta_{\rm H}$ и $\theta_{\rm O}$ косвено определяют величину энергии активации, необоходимую преодолеть капле жидкости для перехода из множества метастабильных состояний в равновесное [16; 33; 44; 62], вследствие анизотропии свойств поверхности [44, 66]. Более того существует переход между «липким» и «скользким» состояниями поверхности [59; 67], для которых величина $\Delta \theta$ увеличивается или уменьшается соответственно [68]. В работе [67] показано, что переход осуществим при изменении шероховатости поверхности, $\Delta \theta$ является функцией субстрата, лежащей на ЛТК, и молекулы жидкости, практически неподвижные в области контакта твердого тела и жидкости, перемещаются только

на границе раздела поверхность-жидкость-газ (Рисунок 3) [19; 32; 60].



По причине наличия $\Delta \theta$, статический θ полностью не характеризует процесс смачивания поверхности, т.к. не предоставляет всей информации о субстрате и отражает одно из многих промежуточных состояний [66].

Значение $\Delta\theta$ разграничивает два вида гидрофобных поверхностей. Первый вид поверхности характеризуется значением θ больше 150° и значением $\Delta\theta$ меньше 10°. В этом случае говорят о супергидрофобной поверхности и капля жидкости находится в состоянии «лепестка лотоса». Второй тип поверхности также характеризуется значением θ больше 150°, но значение $\Delta\theta$ больше 10°. В этом случае капля жидкости находится в состоянии «лепестка розы», а сами материалы не обладают супергидрофобными свойствами в устоявшемся понимании [69]. Таким образом, для качественного исследования свойств поверхности необходимо иметь информацию обо всех типах углов: статических и динамических [20].

Модель Касси и Касси-Бакстера. В модели Касси капля жидкости полностью смачивает гладкую или шероховатую поверхность, в которую включены домены с отличающимися от основной части субстрата поверхностными характеристиками (Рисунок 4в) [42]. Модель Касси-Бакстера является частным случаем модели Касси, где под каплей жидкости, что «сидит» на множестве топографических элементов, находится воздух (Рисунок 4г)



Рисунок 4 – Схема контакта капли жидкости с поверхностью в соответствии с моделям а) Юнга, б) Вензела, в) Касси, г) Касси-Бакстера [42]

Если на поверхности существует множество доменов (*n*) с различным значением $\gamma_{i,TT}$ и площадь контакта жидкости с ними равна Фn [35; 70], то значение θ можно выразить уравнением Касси (6).

$$\gamma_{\mathcal{K}\Gamma} \cdot \cos \theta_{\mathcal{K}} = \sum_{i=0}^{n} \Phi_{n} \cdot \left(\gamma_{i, \mathcal{T}\Gamma} - \gamma_{i, \mathcal{T}\mathcal{K}} \right)$$
(6)

Когда жидкость контактирует только с твердой поверхностью, на которой в элементы рельефа включен только воздух, то количество доменов *n* равно 2, значение θ с воздухом принято за 180° и $\gamma_{2,T\Gamma}$ равно 0, $\gamma_{2,TЖ}$ равно $\gamma_{Ж\Gamma}$ [71]. Если обозначить площади контакта жидкости с твердой поверхностью и воздухом под каплей как Φ_1 и Φ_2 соответственно, то уравнение (6) переходит в уравнение Касси-Бакстера (7) (Рисунок 4г) [70; 72; 73].

$$\cos \theta_{\rm KE} = \frac{\Phi_1 \cdot (\gamma_{\rm T\Gamma} - \gamma_{\rm T\mathcal{K}})}{\gamma_{\rm \mathcal{K}\Gamma}} - \Phi_2 \tag{7}$$

Модель Касси-Бакстера справедлива и при переходе от гетерогенного режима смачивания к гомогенному. В случае, когда Φ стремится к r, то уравнение (6) переходит в уравнение (5) (такая ситуация возможна, если поверхность не является пористой, т.е. под каплей жидкости отсутствует газовая фаза), и если Φ стремится к 1, то к уравнению (1) [70]. Таким образом, модель Касси-Бакстера с допущениями [74–77] обобщает модели Вензела и Юнга.

1.2 Влияние морфологии и топографии поверхности на смачивание

Методы получения высоко- и супергидрофобных покрытий основаны на создании рельефа поверхности, представляющего собой на множество топографических элементов различных размеров формы. Форма И топографического элемента может как упрощать, так и усложнять смачивание поверхности, увеличивать или уменьшать $\Delta \theta$ [78]. Листья лотоса обладают относительно высоким значением поверхностной энергии (26 мДж·м⁻²), но значение θ составляет более 150°, а $\Delta \theta$ меньше 10° вследствие того, что на поверхности листа присутствуют покрытые воском [79] элементы 10-20 мкм в высоту и 5-15 мкм в диаметре с расстоянием между элементами более 10 мкм (Рисунок 5а) [80]. Лист розы имеет такое же высокое значение θ , но обладает очень высоким значением $\Delta \theta$, вследствие того, что элементы на поверхности плотно расположены друг к другу, а диаметр и высота около 15 и 6 мкм соответственно (Рисунок 5б) [81].

Влияние топографии на смачивание исследуют В основном для композиционного состояния (КС), когда капля жидкости контактирует с воздухом между топографическими элементами, и некомпозиционного состояния (НКС), когда капля жидкости полностью смачивает пространство между топографическими элементами. Капля жидкости находится на поверхности топографического элемента с небольшой площадью поверхности и КС является термодинамически нестабильным вследствие того, что обладает большим значением G [35]. Низкое значение $\Delta \theta$ характерно для КС по причине того, что топографическом капля жидкости «сидит» на элементе, провисая нал межэлементным пространством и находится в энергетически невыгодном состоянии. В таком случае КС капли жидкости «заставляет» ее изменить положение на поверхности и в конце концов может привести к ее удалению с такой поверхности. В НКС жидкость полностью заполняет пространство между топографическими элементами и обладает меньшим значением G [83; 84]. Возможен переход из НКС в КС и обратно в зависимости от морфологии топографических элементов [14].



Рисунок 5 – СЭМ изображения поверхности листа лотоса (а,б,в) [80] и розы (г,д,е) [82]

Изменяя форму топографического элемента на поверхности, можно достичь условия, когда значение $G_{\rm KC}$ меньше или равно $G_{\rm HKC}$ и тогда спонтанный переход запрещен [85]. Переход в НКС, в результате чего происходит утрата супергидрофобных свойств, происходит через энергетически невыгодное метастабильное состояние, а переход не может происходить спонтанно, вследствие наличия энергетического барьера [35; 84; 85]. Однако, такой барьер необязательно существует для всех форм топографических элементов. Разделение между двумя состояниями происходит через критическое значение угла Юнга ($\theta_{\rm IOk}$) (11) [83; 85].

$$\cos\theta_{\rm IOK} = \frac{\Phi_{\rm oth} - 1}{r - \Phi_{\rm oth}} \tag{11}$$

где $\Phi_{\text{отн}}$ — доля площади жидкости, находящейся в контакте с твердым телом.

Для всех форм топографического элемента, увеличение отношения высоты к диаметру приводит к сужению метастабильного региона и появлению стабильного KC. Уменьшение расстояния элементами между приводит расширению региона стабильного КС. Для прямоугольной формы высота не оказывает влияние на нижнюю границу метастабильного региона. Во всех случаях увеличение расстояния между элементами приводит к сужению области стабильного КС. Однако, в случае параболической и усеченной формы топографического элементы увеличивается критическое давление, в результате чего жидкость не затекает в пространство между топографическими элементами, что обуславливает стабильность КС [35]. Наконец, в работе [83] показано, что для капли воды ($\theta_{\rm HO}$ меньше 120°) на поверхности, состоящей из элементов с размерами элементов до 5 мкм термодинамически существует возможность стабильного КС. Но с увеличением размера элемента и расстояния между ними до 10 мкм, капля воды может находится только в метастабильной области КС. Чем чаще расположены элементы друг относительно друга, тем ниже значение $\theta_{\text{Юк}}$ и тем вероятнее, что капля жидкости окажется в области стабильного КС [70]. Таким образом, стабильное КС для большинства форм элементов существует только тогда, когда значение $\theta_{\rm HO}$ больше 120°, что трудновыполнимо на практике для водных систем и подтверждает результаты работы [75], в которой утверждается, что природная несмачиваемость поверхностей «использует» метастабильное КС. Тем не менее, когда размеры топографических элементов не превышают 10 мкм, а расстояние между ними менее 5 мкм, при этом увеличивается шероховатость поверхности, за счет применения мультискалярных топографических элементов, то образуется узкая область стабильного КС [74; 83].

1.3 Области применения гидрофобных покрытий

Широта потенциальных областей применения высоко- и супергидрофобных покрытий и материалов на их основе объясняет повышенный к ним интерес как со стороны научного сообщества, так и со стороны промышленности. Гидрофобные противообледенительные покрытия частично предотвращают образование или значительно упрощают удаление корок льда [15; 69; 86–90]. Повышение требований к экологичности производственных процессов нефтедобычи стало причиной интенсивных исследований в области получения гидрофобных материалов для фильтрации воды от нефтянных или масляных загрязнений [69; 91-94]. Гидрофобные покрытия, обладающие высокой адгезией к субстрату и высоким значением θ , усложняют доступ коррозионных агентов к защищаемой поверхности и замедляет коррозию конструкций вследствие захватывания воздуха в элементы шероховатости [15; 98; 99], что замедляет коррозионные процессы на поверхности металла. Разработаны композиции гидрофобных покрытий, принцип действия которых основан на удаление морских организмов при движении судов 103]. вследствие низкой алгезии поверхности покрытия [102; к Супергидрофобные покрытия обладают эффектом самоочистки, что может быть применено в области оптики и микроэлектроники, где требуется избегать контакта воды и рабочих элементов. Покрытия с эффектом самоочистки, о которых подробно изложено в [104], могут снизить как общее время, так и количество операций необходимое для очистки поверхности [105–107]. За гидрофобных развитием методов получения покрытий следят высокотехнологичные отрасли такие альтернативная энергетика как И нефтегазовая отрасль. Применение гидрофобных самоочищающихся покрытий позволяет как значительно снизить трудозатраты по очистке поверхности солнечных панелей от грязи, так и сохранить их производительность [80]. Для нефтегазовой индустрии могут быть интересны олеофобные материалы, которые уменьшают сопротивление потока и необходимое давление в нефтепроводе, что сокращает издержки логистики [29; 108].

1.4 Получение полиуретановых покрытий и модификаторы свойств их поверхности

Среди всех известных пленкообразователей для получения защитных, высокоэффективных покрытий полиуретаны выделяются своим комплексом ценных свойств: высокая прочность и гибкость, адгезия к различным субстратам, достаточно низким коэффициентом трения [8]. Полиуретановая матрица образуется в ходе взаимодействия между изоцианатной группой и группой, содержащей подвижный атом водорода (Рисунок 10) [12; 13].



Реакции протекаюшие в присутствии катализатора или в жестких условиях



Рисунок 10 – Основные реакции уретанобразования и производных уретана в

мягких и жестких условиях

Компоненты полиуретановой матрицы (полиолы, удлинители цепи, изоцианаты) [7; 8] поддаются химической модификации в относительно мягких условиях, что позволяет легко изменять свойства конечного продукта [9]. свойств Высокий комплекс оптических (блеск. прозрачность) глянец. полиуретановых матриц позволяют их применять в качестве лаков для особенно требовательной автомобильной промышленности и окраски изделий из дерева. Несмотря на устойчиво растущий тренд к получению полимерных органических покрытий из водных (с 1961 г) [10; 11] или порошковых систем (с 1960–1970 гг) [12], органорастворимые покрытия до сих пор активно используют в промышленности вследствие обеспечения максимально возможного комплекса физико-механических, физико-химических и оптических свойств [13].

Стоит отметить, что в последние несколько десятилетий ведутся активные разработки полиуретановых пленкообразующих систем на основе природного сырья взамен материалов, получаемых из продуктов нефтепереработки [109].

Модификаторы гидрофобных свойств полиуретановых покрытий. В качестве модификаторов гидрофобных свойств для полимерных матриц широко фтор- и кремнийорганические соединения. используют Фторорганические соединения обладают ограниченной растворимостью, вследствие чего необходимо применять методы химической модификации либо фторорганических соединений, либо связующего с целью повышения их совместимости [105]. Фторированные полимерные матрицы обладают высоким значением θ. повышенной когезионной прочностью полимерного изделия, но низкой адгезией к различным субстратам [110]. Фторорганические соединения и полимеры на их основе имеют высокую стоимость, что может сильно увеличить цену конечного материала. Кроме того, продукты деградации фторорганических материалов способны накапливаться в организме, что может стать причиной будущего сокращения их использования [111]. Все это сдерживает широкое внедрение и изготовление фторсодержащих гидрофобных материалов. Тем не менее, в литературе существует множество примеров получения гидрофобных материалов использованием фторорганических соединений [112–115]. О свойствах, С

получении и применении фторированных полимеров подробно изложено в работе [116].

Для гидрофобных создания материалов перспективны кремнийсодержащие модификаторы, кремнийорганические И полимерные матрицы на их основе в частности полидиметилсилоксан [99; 110]. Модификация различных компонентов связующего кремнийорганическими соединениями позволяет достигать высоких значений θ . Кремнийорганические полимеры обладают низкой температурой стеклования и σ . Они проявляют высокую воздействию стойкость к возлействию окислителей И УФ-излучения. Кремнийорганические полимеры известны своей термостабильностью, хорошими диэлектрическими и механическими свойствами [95; 110]. Кремнийорганические материалы безопасны как для человека, так и для окружающей среды, что может быть ключевым фактором для выбора связующего или модификатора при создании экологически чистых гидрофобных покрытий И материалов. Изоцианатсодержащие отвердители легко модифицировать органическими соединениями кремния, вследствие наличия в их составе групп с подвижным атомом водорода. В результате такой модификации получают полимерные матрицы с уникальными свойствами [117–119]. Подробнее о методах получения, преимуществах и недостатках элементоорганических гибридных материалов изложено в работе [120].

Общие принципы получения гидрофобных, высоко- и супергидрофобных покрытий. Для изготовления гидрофобных покрытий (значение θ больше 90°) достаточно модифицировать или поверхность покрытия, или его связующее соединениями с низким значением σ . Однако, изготовление высокогидрофобных поверхностей (значение θ больше 120°) все еще является сложной задачей по нескольким причинам. Во-первых, необходимо создать микро-, нанорельеф на поверхности покрытия и контролировать распределение топографических элементов по поверхности [104]. Это позволяет достигать низких значений $\Delta\theta$ о необходимости оценки которого было сказано ранее. В случае, когда поверхность характеризуется низким значением $\Delta\theta$ жидкость может

быть легко удалена с такой поверхности, тем самым уменьшая время контакта жидкости и поверхности, усиливая защитные свойства покрытия. Тем не менее, контроль распределения топографических элементов по поверхности без применения сложных методов их получения (выборочное травление, методы шаблоны, осаждение из газовой фазы и т.д.) весьма часто невозможен [90] и практически полностью невозможно в промышленных условиях. Во-вторых, необходимо изменить химический состав поверхностного слоя покрытия. Для этого осуществляют химическую модификацию компонентов связующего или элементов рельефа поверхности. Также возможно введение в состав композиции соединений с низким значением σ , которые в процессе пленкообразования могут мигрировать к поверхности покрытия, тем самым изменяя химический состав поверхностного слоя.

Несмотря на трудности с контролем формы и размеров элементов рельефа, его химического состава, наличие шероховатости с определенным свойствами на является необходимым поверхности покрытия условием создания ДЛЯ высокогидрофобных и супергидрофобных материалов [104]. Так, в работе [121] на примере коммерческой эмали W.G. Ball Company было показано, что только после создания развитого рельефа со значением средней шероховатости 454 нм возможно получить высокогидрофобные покрытия, в то время как при значении шероховатости 30 HM поверхность обладала средней до выраженными гидрофильными свойствами. Авторы работы [122] изготовили супергидрофобную поверхность за счет создания мультимодальной шероховатости на стекле с нанесенным слоем SiO₂ его химической модификацией И гексаметилдисилоксаном, что указывает на взаимное влияние как природы модификатора, так и рельефа. Наконец, в [123] авторы подчеркивают, что достижение высоко- и супергидрофобных свойств покрытий на поверхности Al с использованием добавок с низким значением σ возможно только в случае предварительного создания на поверхности развитого рельефа.

В процессе эксплуатации покрытия теряют гидрофобные свойства, что связано с разрушением топографических элементов на поверхности или

появлением дефектов матрицы по причине физико-механического, термического или химического воздействия [69]. Например, в работе [124] были получены высокогидрофобные покрытия на основе полидиметилсилоксана со значением θ равно 161°, но не обладающие достаточной когезионной прочностью, вследствие чего их механические свойства не были изучены. Авторы работы [125] утверждают, что им удалось получить супергидрофобные покрытия на основе полидиметилсилоксана со значением θ равно 161°, углом скатывания 1.9°, при этом механическое воздействие истиранием привело к уменьшению значения θ на 4,42%. Значение θ уменьшалось с увеличением нагрузки и количества проходов абразива при истирании супергирофобных покрытий работы [121] (Рисунок 11б). В [126] показано, что золь-гель покрытия могут утратить свои супергидрофобные свойства при воздействии температур от 450°С. Увеличение органической части приводит к закономерному уменьшению необходимой температуры воздействия (от 200°С) для утраты высокогидрофобных свойств золь-гель покрытий работы [127]. Увеличение температуры и времени экспозиции покрытий значение θ закономерно уменьшалось [121] (Рисунок 11а).



Рисунок 11 – Зависимость значения краевого угла смачивания от: а) времени выдержки и температуры, б) приложенной нагрузки абразива и количества циклов истирания [121]

Как показано в работе [123], увеличение адгезии льда к поверхности гидрофобных покрытий с увеличением количества циклов заморозки и разморозки может быть следствием разрушения топографических элементов и/или удаления гидрофобизирующей добавки.

Кроме представленных выше примеров, гидрофобные свойства могут не проявляться в специфических условиях эксплуатации. В работе [122] авторы показали, что гидрофобные поверхности неудовлетворительно противостоят конденсирующейся влаге из воздуха и жидкость не удаляется самостоятельно (Рисунок 12). Авторы [89] показали, что покрытия теряли гидрофобные и противообледенительные свойства, как только на поверхности появлялись очаги кристаллообразования.

Таким образом, высокие физико-механические, физико-химические характеристики полиуретановых покрытий и их стойкость к абразивному износу [128] может способствовать решению проблемы этой проблемы. Однако, полиуретановые покрытия характеризуются гидрофильными свойствами поверхности и придание им гидрофобных свойств существенно расширит области их применения как в уже перечисленных сферах деятельности, так и в новых, характерных только для гидрофобных материалов [120].



Рисунок 12 – СЭМ изображения среза покрытий и их оптические изображения: а) без травления, б) после травления, в) после травления и гидрофобизации; Поведение капель жидкости на поверхности покрытий: г) при комнатной температуре, д) при увеличении температуры с -17 до 25°С [122]

1.5 Получение гидрофобных и супергидрофобных полиуретановых покрытий

Все многообразие методов создания гидрофобных и супергидрофобных покрытий [129] можно условно разделить на два. В первом случае (метод A), в композицию вводят гидрофобные добавки, которые в процессе формирования покрытия мигрируют к поверхности и образуют гидрофобный слой. Во втором случае (метод Б), осуществляют модификацию композиции или поверхности готового покрытия соединениями с низким значением σ и формирующих микро/нанорельеф. При обсуждении метода получения покрытий рассматривают, как минимум, три аспекта: тип субстрата, состав материала покрытия, область применения [14].

Введение кремнийсодержащих добавок в композицию полиуретанового покрытия, которые в процессе его формирования мигрируют к поверхности, образуя гидрофобный слой (метод А). В работе [130] были получены гидрофобные покрытия из предварительно синтезированного фторсодержащего который отверждали метилендифенилдиизоцианатом. полиэфирполиола, C увеличением молекулярной массы фторированного полиэфирполиола с 1300 до 2000 г.моль⁻¹ значение θ уменьшалось с 130 до 110,7°, что авторы объяснили упрощением миграции коротких фторированных фрагментов к поверхности молекулярной покрытия с уменьшением массы полиэфирполиола. Противокоррозионые характеристики покрытия увеличивались при уменьшении молекулярной массы фторированного полиэфирполиола. Значения θ в работе [130] для покрытия, поверхность которого содержит фторированные фрагменты, согласуется с результатами работы [128] и больше, чем в [121], что может быть следствием более плотного расположения фрагментов во фторированных полимерах, чем в продуктах полимеризации силанов.

Авторы работы [131] синтезировали фтормодифицированный полиуретан на основе изофорондиизоцианата, поликарбонатдиола и гидроксифторсиликонового масла. В качестве субстрата выступало

модифицированное тиолфункционализированным алкоксисиланом текстильное волокно. Значение θ составило от 150,2 до 158,6° в зависимости от содержания фтормодифицированного полиуретана в растворе. С увеличением плотности сшивки противообрастающие свойства покрытия увеличивались. После 20 циклов истирания волокна значение θ уменьшилось с 158,2 до 137,5° и поверхность утрачивала противообрастающие свойства из-за появления на ней дефектов. Последующий нагрев волокна с нанесенным фтормодифицированным полиуретаном возвращает исходное значение θ , что авторы связывают с миграцией к поверхности покрытия фторсодержащих сегментов. После 30 циклов мытья значение краевого угла уменьшилось с 158,2 до 147,6°, в то время как немодифицированная тиолсодержащим алкоксисиланом поверхность волокна спустя 30 циклов мытья уменьшает значение θ с 158,2 до 125°, что свидетельствует о связывании фтор-кремниймодифицированного полиуретана с поверхностью волокна.

Противообрастающие покрытия на основе 2,4-толуилендиизоцианата, 1,4бутиленгликоля, с различным содержанием *а,ω*-гидроксиполидиметилсилоксана были получены в работе [132]. Полисилоксанмодифицированный полиуретан наносили на эпоксидный праймер. Увеличение содержания кремнийорганического полимера приводило к увеличению шероховатости покрытия, вследствие фазового разделения *а,ω*-гидроксиполидиметилсилоксана и полиуретановой матрицы (Рисунок 13в-е), что было показано методами ДСК по увеличению температуры плавления жесткого сегмента полиуретановой матрицы.

Увеличение содержания α, ω -гидроксиполидиметилсилоксана привело к увеличению модуля и прочности покрытия. При содержании силоксанового фрагмента до 4,0 мас.% значение шероховатости возрастает с 19 до 23 нм, а при 13,0 мас.% значение шероховатости уменьшается до 19 нм. Наличие наноразмерной шероховатости не позволило достигать высоких значений θ , которое составило 107° (Рисунок 136) и близко к значению θ покрытия, модифицированного силиконовым маслом в работе [123]. Авторы отмечают, что жесткий сегмент полиуретановой матрицы после выдержки в морской воде

мигрирует к поверхности покрытия, что приводит к уменьшению значения θ и $\Delta \theta$. В образцом увеличению сравнении с контрольным на основе полидиметилсилоксана, площадь обрастания поверхности полученного покрытия уменьшилась со 100 до 1,6% (Рисунок 13а). Авторы показали, что значение под корнем произведения у и Е не может быть определяющим при разработке противообрастающих покрытий, но должен оцениваться комплекс свойств начиная от топографии поверхности и заканчивая стабильностью поверхностных свойств в морской среде. К аналогичному выводу пришли авторы работы [133], где адгезия биопленки прямо не коррелировала с выражением значения под корнем произведения у и Е.



Рисунок 13 – Обрастание поверхности полиуретановых покрытий (а) и значения краевого угла воды и дийодметана (б) в зависимости от содержания полидиметилсилоксана; АСМ изображения поверхности и фазового контраста немодифицированной полиуретановой пленки (в,г) и с 17 мас.% полидиметилсилоксана (д,е) соответственно [132]

Авторы работы [134] получили кремнийфтормодифицированный акриловый полиол, который далее отверждали в присутствии 4,4'- метиленбис-

циклогексилизоцианата и а, ω-гидроксиполидиметилсилоксана. Методом СЭМ-PCMA было показано, что увеличение содержания α, ω гидроксиполидиметилсилоксана приводит к подавлению миграции фторорганического сегмента к поверхности покрытия. Значение θ в зависимости от содержания кремнийорганического полимера составило от 80 до 100°. Увеличение содержания полидиметилсилоксана в приповерхностном слое покрытия приводило к уменьшению поверхностной энергии с 30,75 до 15,3 мДж⋅м⁻², что уменьшало адгезию микроорганизмов с 1,25 до 0,43 МПа. Усиления адгезии микроорганизмов с увеличением содержания кремнийорганического модификатора, наблюдаемого в работе [132], в статье [134] не наблюдали. Значение подкоренного произведения у и Е работ [132; 134] отличаются почти в 3-4 раза. Авторами было показано, что полученные покрытия не обладали антимикробным действием, не выделяют токсичных компонентов и являются экологически безопасными.

Авторы работы [135] для получения гидрофобных покрытий на основе полиуретан-полимочевин с эффектом самоочистки использовали карбамид на *N*,*N*'-ди-третбутилэтан-1,2-диамина, основе α, ω аминопропилполидиметилсилоксана, преполимера изоцианатмодифицированного политетрагидрофурана и гексаметилендиизоцианаттримера. Значение θ воды 98.2°, составило что поверхности меньше, чем для на основе полидиметилсилоксановых производных работ [121; 123; 132; 134], а $\Delta \theta$ равно 0,4°. Значение $\Delta \theta$ для масла и гексадекана не превышало 0,15°. С увеличением содержания полидиметилсилоксана, гистерезис воды, масла и гексадекана практически не изменялся (Рисунок 14), что может быть следствием насыщения поверхности кремнийорганическим модификатором. 5000 циклов истирания не оказали влияния на самоочищающиеся свойства покрытий.





Рисунок 14 – Поведение капель воды, масла и гексадекана на поверхности покрытий: образец 1 – немодифицированный полиуретан-полимочевина, образец 2 – полиуретан отвержденный гексаметилендиизоцианаттримером, образец 3 – полиуретан отвержденный гексаметилендиизоцианаттримером и модифицированный полидиметилсилоксаном [132]

В работе [136] ацетилированного β-циклодекстрина, на основе гидроксилсодержащего полидиметилсилоксана тримера И гексаметилендиизоцианата получили самоочищающиеся гидрофобные покрытия. Как и в [130] в работе [136] значение θ зависело от молекулярной массы модификатора и для полидиметилсилоксана с молекулярной массой 1000 г·моль⁻¹ его значение составило 94°, в то время как при значении молекулярной массы 10000 г.моль⁻¹ 104°. Вследствие разделения фаз, наблюдаемых в работах [131-134], полидиметилсилоксан формирует как отдельные области диаметром от 8 до

29 нм, в зависимости от содержания внутри объема покрытия, так и сплошной слой на его поверхности. Гистерезис *θ* для различных жидкостей уменьшался с увеличением молекулярной массы полидиметилсилоксана и не превышал 20°.

Ввеление полиэдральногоолигосилсесквиоксана В двухкомпонентный полиуретан работе [137] получить гидрофобные В позволило противокоррозионные покрытия для защиты бронзы. Введение до 2,0 мас.% кремнийорганической добавки не оказало влияния на модуль упругости и твердость покрытия, что авторы связывают с компенсацией увеличения плотности сшивки за счет увеличения свободного объема. Авторы отмечают, что механизм модификации деформации пленок различается и В случае покрытия полиэдральнымолигосилсесквиоксаном увеличивается способность к релаксации деформации и сопротивление истиранию покрытий. Значение θ покрытий составило 110,5°, а без модификации добавкой 90,3°. Модификация полиуретана в работе [137] позволила уменьшить водопоглощение И повысить противокоррозионые свойства полиуретановых покрытий.

В работе [138] исследовали зависимость степени смачивания И противообрастающих свойств полиуретановых покрытий, модифицированных полидиметилсилоксаном содержания И молекулярной ОТ массы полисульфобетаин-полидиметилсилоксанового сополимера. Показано, что структура поверхности всех покрытий, содержащих 1 мас.% сополимера, способна к реорганизации при попадании капли воды независимо от строения С сополимера. увеличением молекулярной массы И содержания полисульфобетаина в сополимере с 500 до 2500 г·моль⁻¹ и с 33 до 83,3% происходит упрощение смачивания поверхности покрытий и θ уменьшается с около 100 до 90°. Напротив, с ростом молекулярной массы с 1000 до 5000 Γ ·моль⁻¹ полидиметилсилоксана в сополимере значение θ увеличивается с около 100 до 105°. При увеличении молекулярной массы полидиметилсилоксана до 10000 г.моль⁻¹ происходит резкое изменение структуры и свойств поверхности покрытий: значение θ уменьшается с около 108 до 90° и из АСМ изображений следует, на поверхности в основном представлены домены полисульфобетаина.

Авторами показано, что введение сополимера полисульфобетаинполидиметилсилоксан позволило усилить противообрастающие свойства коммерчески доступных противообрастающих покрытий.

Кремнийсодержащие полиуретановые пленки были получены при модификации различных изоцианатсодержащих отвердителей гидроксилсодержащим полиэдральным олигомерным силсесквиоксаном [139]. θ Значения зависели ОТ строения отвердителя И находились В 104,4-106,1° в случае модификации толуилен-2,4-диизоцината, диапазоне бис(дициклогексаметилен-4,4'-диизоцианат)метана бис(дифенил-4,4'-И диизоцианат)метана. При модификации гексаметилендиизоцианата значение θ достигало 121,4°, что авторы связывают с накоплением кремнийсодержащего модификатора на поверхности пленок. Модификация композиций пленок полиметилметакрилата всеми кремнийсодердащими полиуретанами не приводит к изменению прозрачности пленок, разделению на фазы внутри объема и значение θ составляло от 100 до 115° в зависимости от типа отвердителя и его содержания.

Модификация композиции или поверхности полиуретанового покрытия кремнийсодержащими материалами, формирующих микро/нанорельеф (метод Б). Для создания гидрофобных мембран на основе полиуретана в работе [140] использовали NaCl и фторалкоксисилан. Основу мембраны получали методом электроспининга из раствора полиуретана с содержанием NaCl от 0,005 до 0,020 мас.%. Увеличение содержания NaCl до 0,005 мас.% приводит к уменьшению среднего диаметра пор в мембранах с 1,25 до 0,57 мкм, что позволило увеличить значение θ с 121 до 126°, в то время как при содержании NaCl до 0,015 мас.% диаметр волокна уменьшался с 530 до 368 нм. Несмотря на рост значения θ с увеличением содержания NaCl, стабильность θ уменьшалась и капля жидкости в течение нескольких минут растекалась по поверхности, вследствие растворения NaCl. Активацию поверхности мембран осуществляли методом плазмотравления, после чего их окунали в 1 мас.% водно-спиртовой раствор фторалкосисилана, что позволило достичь значения θ равно 140° по причине наличия сложного рельефа

на поверхности волокна и создания слоя фторсилана. По мнению авторов [140], полученный материал является потенциальным кандидатом для создания фильтрующих мембран.

Авторы работы [141] использовали метод шаблона с выступающими элементами различной длины и расстоянием между ними для создания сложной топографии на поверхности полиуретановых пленок (Рисунок 15а,б).



Рисунок 15 – СЭМ-изображения поверхности покрытий, полученных в [141] (а,б) и [89] (в)

УФ отвержденные пленки, на поверхности которой были расположены топографические элементы с диаметром 20 мкм, высотой 80 мкм и расстоянием между элементами от 40 до 120 мкм, обрабатывали раствором H_2O_2 , NH₄OH и воды с целью химической активации. Активированные полиуретановые пленки выдерживали В присутствии силоксанового полимера. Значение θ ДО модификации полисилоксаном составило 70°. После экспозиции полиуретановых пленок в присутствии полисилоксана в течение 15 мин значение θ составило 96° и не изменялось, что авторы объясняют насыщением всех активированных групп на поверхности полиуретановой пленки. При уменьшении расстояния между элементами до 80 мкм значение краевого угла смачивания достигало 146°.
Уменьшение расстояние до 40 мкм приводит к уменьшению краевого угла до 135° , что не соотносится с результатами работы [89], где авторы утверждают, что с уменьшением расстояния между элементами вплоть до 100 нм (Рисунок 15в) увеличивается возможность захватывания воздуха в межэлементное пространство. Последнее приводит к стабилизации метастабильного состояния Касси-Бакстера и усилению гидрофобных свойств. Таким образом, крупная микрошероховатость работы [141] и микро/наношероховатость работы [89] влияют на σ капли жидкости при контакте с гидрофобной поверхностью по различным механизмам.

Авторы работы [87] использовали послойное нанесение для получения гидрофобных самоочищающихся покрытий. В качестве праймера использовали коммерческий полиуретан, на поверхность которого различными способами наносили модифицированный гексаметилдисилазаном SiO₂ с размером первичных частиц 7 нм, что позволило получить среднюю шероховатость 0,31 мкм. Значение θ не превышало характерных для такой шероховатости значений и составило 152° [124; 140]. Поверхность обладала высоким значением $\Delta \theta$ и угол скатывания составил 45°.

В работе [142] использовали послойный метод нанесения для создания супергидрофобных покрытий на основе акрилсодержащего полиуретана на поверхность гидрофобизированный которого напыляли гексадецилтриметоксисиланом ZnO. Адгезионный слой наносили на поверхность алюминиевого субстрата. Первый слой полиуретана наносили на отвержденный адгезив, после чего на недоотвержденную поверхность пневмораспылением наносили суспензию ZnO с размером первичных частиц от 30 до 90 нм. Значение θ и угол скатывания составил 171 и 1,8° соответственно (Рисунок 18е), и больше среди рассмотренных ранее работ, например [121; 140], где авторы создавали на поверхности рельеф и обрабатывали его фторсодержащими модификаторами. Авторы работы [142] не приводят значений средней шероховатости, а на СЭМ изображениях видны агломераты до 10 мкм (Рисунок 18д), что свидетельствует о получении поверхности с крупной развитой шероховатостью. По мнению

авторов, полученные покрытия устойчивы к истиранию: после 50 циклов истирания поверхности значение θ уменьшается с 171 до 156,1°, в то время как угол скатывания увеличивался с 1,8 до 22,5°. Результаты работы [142] свидетельствует, что супергидрофобные покрытия со значениями θ близкими к предельно допустимым можно получать, не используя фторорганические соединения. Покрытия обладали противообрастающими свойствами к виду одноклеточных зеленых водорослей Chlorella по причине высокой развитой топографии гидрофобности, формирования поверхности И бактерицидным действием цинка.

В работе [143] получили кремнийсодержащий полиуретан на основе политетраметиленгликоля, гидроксилсодержащего силиконового масла, 1,4бутандиола и толуилендиизоцианата. Суспензию SiO₂ в растворителе напыляли на полуотвержденный полиуретан с целью изменения топографии поверхности покрытия. Значение θ достигало значений до 160°, в то время как угол скатывания составил 2–8°. Размер агломератов частиц SiO₂ составил не более 1 мкм, а значения θ позволяют предположить, что значение средней шероховатости не превышает 10 мкм. Авторы подчеркнули, что полученные покрытия обладали высокой стойкостью к истиранию: после 40 циклов истирания значение θ уменьшалось с 160 до 138°, что объясняли разрушением гидрофобного приповерхностного слоя [124; 125; 142].

В работе [144] провели комплексное исследование свойств поверхности полиуретановых покрытий, полученых несколькими типами модификации. Показано, что в случае модификации поверхности методом распыления суспензии частиц на недоотвержденную поверхность покрытия, ключевую роль для достижения гидрофобного эффекта играет момент достижения точки гелеобразования полиуретанового покрытия. Показано, что поверхность, на которую напыляли суспензию Al₂O₃ и гидрофобизированного SiO₂, обладала развитым гидрофобным эффектом только после прохождения точки гелеобразования, в то время как частицы утопали в связующем в случае, когда полимерное связующее не достигло точки гель-перехода (Рисунок 16).



Рисунок 16 – СЭМ изображения поверхности полиуретановых покрытий, на поверхность которых напыляли суспензию Al₂O₃ и гидрофобизированного SiO₂: а) через 20 мин; б) через 25 мин; в) через 35 мин; г) через 45 мин [144]

Авторы показали, что значение θ может уменьшаться при введении полидиметилсилоксана в композицию полиуретанового покрытия, вследствие фазового разделения внутри его объема. Предельное значение θ при модификации поверхности распылением достигало свыше 150° (значение Ra достигало 102.2 нм), в то время как при введении полидиметилсилоксана в полиуретановую композицию значение θ достигало 96,4° (значение Ra составило менее 10 нм). Закономерно, что при введении по отдельности частиц как Al₂O₃, так и гидрофобизированного SiO₂, не приводит к существенному росту значения θ , которое составило 70,8 и 77,2° соответственно (значение Ra составило 7,6 нм).

Авторы работы [145] использовали силоксанмодифицированную гидроксилсодержащую акриловую смолу, отвержденную полиизоцианатом и фтормодифицированные углеродные пластинки графена для получения супергидрофобных-олеофильных покрытий. В работе не приводят результаты измерения θ модифицированных пластинок графена, что не позволяет однозначно судить о преимуществе модификации фторсодержащими соединениями по

сравнению с кремнийсодержащими. Введение до 25,0 мас.% фторсодержащих пластинок графена позволяет увеличить значение θ с 94 до 154,9° по причине развития рельефа (Рисунок 17а). Однако, в работе [146] авторы также использовали углеродные пластинки графена, но модифицированные полиэдральнымолигосилсесквиоксаном, и введение в композицию которого до 1,0 мас.%, привело к резкому росту значения θ до 126,8°, что может указывать на аналогичный характер влияния на смачивание поверхности оксида графена кремнийорганической добавкой в сравнении с фторсодержщим модификатором. Полученные покрытия в работе [145] обладали выраженным свойством к самоочистке (Рисунок 176).



Рисунок 17 – а) СЭМ-изображения поверхности покрытий модифицированных углеродными пластинками: G0 - покрытие без пластинок графена, G25 - покрытие с 25.0 мас.% пластинок графена и GD - покрытие полученное послойным нанесением покрытия G0 и G25; б) демонстрация самоочищающихся свойств полученных покрытий: G0 (слева) и G25 (справа) [145];в) значения краевых углов смачивания в зависимости от содержания модифицированных нанотрубок: 0 мг·мл⁻¹ (верх), 4 мг·мл⁻¹ (центр), 8 мг·мл⁻¹ (низ) [147]

В работе [147] получены гидрофобные противокоррозионные покрытия из полиэфирполиола на основе соевого масла в смеси с гидроксилсодержащим силоксаном, изофорондиизоцианата И углеродных нанотрубок, перфтордецилтриэтоксиланом. Увеличение модифицированных содержания модифицированных нанотрубок привело к увеличению θ с 105 до 156,9°, что согласуется с результатами работы [145]. Угол скатывания составил 4,3°, значение Ra 7,83 мкм. Увеличение содержания модификатора больше 8 мг·мл⁻¹ приводит к увеличению значения Ra до 9,46 мкм, заполнению пространства между топографическими элементами нанотрубок и уменьшению значения θ до 151,5° (Рисунок 17в). Авторы не приводят геометрические размеры ни как нанотрубок, ни расстояния между топографическими элементами. Коррозионный потенциал у модифицированного покрытия был значительно больше в сравнении с немодифицированным полиуретаном, плотность тока была уменьшена на порядок, что авторы объясняют уменьшением площади контакта покрытия с коррозионной средой вследствие захвата воздуха в межэлементное пространство. Значение θ и угол скатывания практически не изменялись во всем диапазоне pH.

Для получения гидрофобных покрытий с эффектом самоочистки в работе [148] была использована физическая смесь полидиметилсилоксана и полиуретана в соотношении 3:7 на субстрате из олова. Для создания топографии на поверхности покрытия авторы использовали до 50,0 мас.% порошка Al₂O₃ с размером первичных частиц 20–30 мкм как отдельно, так и в смеси с SiO₂ с первичным размером частиц 30 нм в различных соотношениях (Рисунок 18а-в). При неполном отверждении покрытий при температуре отверждения до 60°C, Al₂O₃ находится внутри покрытия, в то время как с увеличением температуры до 80°C происходит более полное отверждение и формирование горизонтально ориентированного слоя. Вследствие заполнения пор, что образуются с увеличением содержания порошка Al₂O₃, значение θ не изменялось и составило характерные для силоксан модифицированных матриц 117°. При соотношении Al₂O₃:SiO₂ 5,5:4,5 значение θ составило 159°. Авторы отмечают, что при введении SiO₂ наблюдали формирование агломератов, которые наоборот уменьшались в

работах [88; 146]. Адгезия покрытий к субстрату уменьшилась с 1 до 6 баллов, но при соотношении Al_2O_3 :SiO₂ 6:4 адгезия составила 2 балла, в то время как значение θ составило 151,5°. Поверхность обладала выраженными самоочищающимися свойствами (Рисунок 18г).



Рисунок 18 – СЭМ-изображения поверхности покрытий модифицированных смесью Al₂O₃:SiO₂ в соотношении: a) 10:0, б) 7,5:2,5, в) 6:4; г) демонстрация самоочищающихся свойств полученных супергидрофобных покрытий с соотношением Al₂O₃:SiO₂ 6:4 [148]; д) СЭМ изображение поверхности покрытий и е) капли жидкости на такой поверхности [142]

Для получения гидрофобных покрытий на стеклянном или оловянном субстрате в работе [128] использовали SiO₂, модифицированный *у*-

метакрилоксипропилтриметоксисиланом, который далее вводили в синтез полиола. Полученный фторсодержащего акрилового продукт отверждали изоцианатом при соотношении NCO:OH групп 1:1. Поверхность пленок была гладкой, несмотря на наличие на поверхности частиц SiO₂ со средним размером 35 нм, что может свидетельствовать о покрытии поверхности частиц полимерной матрицей. Значение θ не превышало 116°. Распределение частиц, как и в [88; 146] вследствие модификации поверхности было равномерным, без крупных агломератов в отличии от работ [142; 148]. Полученные покрытия обладали значением твердости по карандашу 4Н, высокой адгезией к субстрату, ударной прочностью и гибкостью.

В работе [149] получили супергидрофобные покрытия на основе полиуретана с концевыми NCO-группами, полученного из изофорондиизоцианата И полибутадиена с концевыми ОН-группами, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8тридекафтороктан-1-ола триметилолпропантриметакрилата. И Фтормодифицированный полиуретан вместе с фотоинициатором наносили на субстрат и далее вторым слоем наносили композицию из винилтриэтоксилана, гидрофобного SiO₂ и фотоинициатора. Всю систему отверждали при воздействии УФ излучения. Значение θ для фторированного полиуретана не отличается от работы [128] и составило 110°. При введении SiO₂ 0,5 мас.% значение θ достигало 145°, в то время как угол скатывания равен 10°. Увеличение содержания SiO_2 до 2,0 мас.% приводит к увеличению θ до 165° и уменьшению угла скатывания до 2°. Размеры частиц SiO₂ не превышают 50 нм, а значения θ сопоставимы со значениями θ в работах [87; 127; 148], и позволяет предложить, что в работе [149] значение Ra составило несколько микрометров. Полученные покрытия остаются гидрофобными (значение в 145–155°) спустя 750 циклов истирания наждачной бумагой различной степени шероховатости. В работе [149] показано, что с увеличением времени выдержки в помещении при минус 10°C значение θ уменьшается, что было также отмечено в [89; 122].

Авторы работы [150] исследовали влияние на значение *θ* полиуретановых покрытий, модифицированных гидрофобным SiO₂ и дисперсией фторированного

43

акрилового сополимера. При увеличении содержания SiO₂ от 0 до 27,9 мас.%, в присутствии 2,5 мас.% фторированного акрилового сополимера, значение θ увеличивалось от 110 до 153°. Дальнейшее увеличение содержания SiO₂ до 34,1 мас.% приводит к формированию агломератов, которые незначительно снижают значение θ и приводят к резкому уменьшению прозрачности покрытия, что также было отмечено в работе [148]. В отличии от ранее рассмотренных работ, где средняя шероховатость не превышала нескольких микрометров, в [150] показано, что увеличение значений нанометровой шероховатости Rq с 24 до 127 нм приводит к резкому увеличению значения θ с 112,4 до 158,5°, которые характерны для микроразмерной шероховатости. Увеличение содержания фторированного сополимера до 21,6 мас.% при содержании SiO₂ 2,0 мас.% приводит к изменению значению θ до 135° вследствие утраты топографических особенностей.

супергидрофобные УФ-отверждаемые полиуретановые покрытия, модифицированные SiO₂, на поверхности которого привиты короткие цепи полидиметилсилоксана, были получены в работе [151]. Содержание SiO₂ изменяли в диапазоне от 10,0 до 60,0 мас.% и авторы утверждают, что конверсия ненасыщенных –С=С– групп уменьшилась со 100,0 до 95,0% только при содержании SiO₂ 60,0 мас.%. При содержании частиц до 30,0 мас.% на поверхности имеются области полиуретановой матрицы, которые по мере увеличения содержания SiO₂ уменьшаются в размерах и далее полностью Образование покрываются частицами. кластеров обогащенных либо либо полиуретановой матрицей, частицами SiO₂ авторы объясняют непредпочтительным взаимодействием связующего и поверхности частиц вследствие разницы поверхностных энергий. Отмечено, что при содержании 40,0 мас.% поверхность частиц до характеризуется мультимодальной шероховатостью, где представлены элементы размером от 0,5 до 1 мкм на поверхности которых присутствуют элементы от 20 до 50 нм. При содержании частиц до 50,0 мас.% значение θ увеличивалось с 55 до 155° при значении $\Delta \theta$

равно 130°. Увеличение содержания частиц до 60.0 мас.% капля жидкости переходила в состояние Касси-Бакстера и значение θ не изменялось значительно, в то время как $\Delta\theta$ составил менее 10°. К сожалению авторы не приводят физикомеханических характеристик полученных покрытий и может указывать на то, что покрытия вследствие высокой степени наполнения не обладали достаточной когезионной прочностью как и в работе [124].

1.6 Гидрофобные полиуретановые покрытия применяемые на практике

В [152] получены полиуретановые гидрофобные покрытие на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера, частиц политетрафторэтилена с диаметром 100-300 нм и отвержденного алифатическим полиизоцианатом. Несмотря на относительно невысокое содержание частиц в композиции, которое составило 20 масс%, содержание растворителя составляет около 74 масс%. То есть авторы значительно переполняют композицию частицами. Результаты измерения θ не приведены, однако $\theta_{\rm H}$ и $\theta_{\rm O}$ составили около 150°, т.е. поверхность характеризуется очень малым значением $\Delta \theta$. Ожидаемо, что из-за слишком высокого наполнения частицами политетрафторэтилена физико-механические свойства такого покрытия неудовлетворительны, хотя авторы утверждают, что покрытия успешно прошли климатические испытания и значение $\Delta \theta$ покрытия увеличивается только на 10°. Методом АСМ показано, что частицы формируют крупные агломераты, на поверхности которых представлены агломераты меньших размеров и отдельные частицы политетрафторэтилена.

Авторы [153], как и в [152] предлагают использовать частицы политетрафторэтилена с размерами от 10 нм до 500 мкм в количестве 20-40 масс% для получения наполненных полиуретановых покрытий. Значения θ составили 123–145°. Из-за схожести патентов [153] и [152] можно предложить, что значения θ и $\Delta\theta$ не будут значительно отличаться друг от друга.

В патенте [154] приведен пример получения полиуретанового покрытия из

гидролизатов гексадецилтриметоксисилана. Для этого в смесь растворителей, содержащей ксилол и н-бутиловый спирт вводили гексадецилтриметоксисилан. После чего добавляли полиуретановую основу и полиизоцианат. Полученную композицию наносили на алюминевую подложку с эпоксидным праймером. Значение θ и $\Delta\theta$ покрытия составило 93° и 25° соответственно. При добавлении 0,5 масс% гидрофобного SiO₂ значение θ увеличилось до 108° и $\Delta\theta$ уменьшлось до 15°. Полученные покрытия сокращают адгезию льда на 80% (адгезия льда уменьшается с 150 до 28 кПа), по сравнению с немодифицированным полиуретановым покрытием.

Авторы патента [155] привели результаты системного анализа влияния смеси нано- и микрочастиц на развитие гидрофобного эффекта полиуретанового покрытия со фторированным связующим. В качестве микрочастиц были использованы частицы полиамида с размером 6 и 26 мкм и полиметилметакрилата с размером частиц 28 мкм. Наноразмерные частицы представлены поверхностно-SiO₂. модифицированными полидиметилсилоксаном Ненаполнненое полиуретановое покрытие характеризуется значением θ 93°. При введении в композицию 28 масс% полиамидных частиц с размером 6 мкм и наночастиц в соотношении микрочастицы:связующее:наночастицы 3:1:0,3 значение θ резко выростало до 130° и не сильно изменялось при смене размеров и типа микрочастиц. Дальнейшие рост θ до 145° обеспечивался только в случае увеличения соотношение связующее:наночастицы до 1:1. Без гидрофобных наночастиц значение θ уменьшалось до 93°. Авторы утверждают, что без микрочастиц покрытие характеризуется хрупкостью и непригодно как ЛКМ. Твердость всех покрытий в среднем составила 2–4H. Результатов измерения $\Delta \theta$ и абразивной стойкости не приведены.

В [156] предложен метод получения супергидрофобного полиуретанового покрытия на основе фторированного полисилоксана с концевыми гидроксильными группами, акрилсодержащего силана, модифицированной смолы и наполненнного наноразмерными частицами TiO₂ в количестве 30 масс%. Значение *θ* и Δ*θ* составило 154,2° и 1,8° соответственно. Физико-механические

46

свойства кроме микротвердости, которая составила 92,04 Н·мм⁻² при толщине покрытия 300 мкм, не приведены.

Для получения гидрофобного покрытия авторы патента [157] использовали преполимер на основе амидов жирных кислот и толуилеиизоцианта. Второй компонент для модификации полиуретанового покрытия получали из смеси 3аминопропилтриэтоксисилана И полидиметилсилоксана с концевыми смешивали первый и второй гидроксильными группами. Далее авторы силикон-модифицированный компоненты И получали полиуретановый преполимер. Аминнофункционализированный полидиметилсилоксан наполняли SiC 30 обеспечивая размером частиц HM, его модификацию С силоксансодержащей смолой и смешивали с силиконмодифицированным полиуретановым преполимером в соотношении 1:2 соответственно. Значения θ составили 150–161°. Никаких физико-механических или физико-химических свойств образующегося по предложенному методу покрытия не прикреплено.

B [158] патенте предложен способ получения гидрофобного полиуретанового покрытия, наполненного смесью наноразмерных частиц для защиты лопастей ветрянных турбин. Для этого авторы предлагают использовать коммерчески доступную акрилсодержащую полиуретановую смолу, наполненную 2-3 мас.% смесью гидрофобных и гидрофильных частиц. Для получения гидрофобных SiO₂ поверхность модифицировали частиц ИХ гексаметилдисилазаном. Отвердителем может выступать любой моно- или полиизоцианат. Полученное покрытие характеризуется значением адгезии 7МПа, θ от 102 до 120° и стойкостью к абразивному воздействию песком. Значение θ значительно не изменяется при абразивном воздействии и составило 124° после испытаний. Авторы не приводят результаты измерения $\Delta \theta$.

Авторы патента [159] предлагают УФ отверждаемые композиции полиретановых покрытий, наполненных гидрофобными частицами SiO₂ в количестве от 31 до 45 масс%, что на порядок больше, чем в патенте [158]. Значения θ составили более 150° при значении угла скатывания менее 5°. При замене модификатора поверхности SiO₂ с полидиметилсилоксана на

47

гексаметилендисилазан значение θ остается таким же высоким, но угол скатывания увеличивается до 25°. Результаты, приведенные в [159] указывают на возможность достижения высоких θ без использования фтормодифицированных продуктов, как в случае [152], [153] и [155].

1.7 Выводы из литературного обзора и постановка задачи

В ходе проведенного анализа имеющейся научно-технической литературы были рассмотрены как теоретические, так и прикладные аспекты смачивания поверхности органических покрытий.

Для получения гидрофобных полиуретановых покрытий со стабильными значениями θ больше 120° и $\Delta \theta$ меньше 20° успешно применяют химическую модификацию связующего. Несмотря на список ограничений фторорганических соединений, их высокую стоимость, химическую инертность, трудности при работе с ними (необходимость использования фторированных растворителей) и потенциальную опасность, такие прекурсоры все еще активно используют при получении высокогидрофобных материалов. Значения $\Delta \theta$ и θ поверхности покрытий, модифицированных кремнийорганическими соединениями, покрытиями, модифицированными сопоставимыми с фторорганическими соединениями. В обоих случаях, покрытия, на поверхности которых не присутствует рельеф, не обладают высокогидрофобными свойствами, но уже сейчас могут находить различные сферы применения.

Для получения полиуретановых покрытий с высоко- и супергидрофобными свойствами, т.е. со значениями θ больше 150° и $\Delta\theta$ меньше 10° кроме изменения химического состава матрицы необходимо создать сложный рельеф на поверхности. Из приведенного обзора следует, что значение средней шероховатости менее 0,1 мкм не позволяет получать покрытия со значением θ больше 130°. Наноразмерные элементы не формируют гидрофобный слой устойчивый к внешним воздействиям без их закрепления в связующем или без их

использования в смеси с микроразмерными элементами. Шероховатость с размерами элементов от 0,1 до 0,3 мкм позволяет получать высокогидрофобные материалы, а объединение наноразмерных элементов с размерами от 15 нм с микроразмерными элементами сложной формы с размером до 30 мкм приводит к получению супергидрофобных поверхностей.

Все еще актуальна проблема неудовлетворительного комплекса физикохимических и механических свойств высоко- и супергидрофобных покрытий, которую можно решить за счет усиления взаимодействия между компонентами ответственными за развитие топографии и полимерного связующего, чему посвящено все еще недостаточное, но увеличивающееся количество работ. Основной проблемой является осуществление модификации компонента, ответственного за рельеф, по причине необходимости содержания на его поверхности функциональных групп. В таком случае многие фторорганические материалы и частицы, например, полиэтилентерефталат, могут быть непригодны для таких целей.

Таким образом, целью диссертационного исследования является гидрофобных полиуретановых разработка покрытий, модифицированных кремнийорганическим блок-сополимером с высокой молекулярной массой (КоБС) и частицами диоксида кремния с -NH₂ группами в структуре (SiO₂-NH₂), способные к взаимодействию с компонентатами полиуретанового связующего, и исследование структуры приповерхностных слоев, объема и комплекса физикомеханических свойств полученных пленок и покрытий.

49

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы и химические реактивы

Гидроксилсодержащий акриловый сополимер Synthalat 077a (66 мас.% раствор в о-ксилоле, ООО «АТТІКА»), гексаметилендиизоцианатоизоцианурат Basonate HI 2000NG (100 мас.%, ООО «АТТІКА»), дибутилоловодилаурат DBTDL (0.1 мас.% раствор в о-ксилоле, TIB Chemicals), кремнийорганический блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан КоБС (M_n) 38,5·10³, М_w 105,6·10³, соотношение длин последовательностей гибкого полидиметилсилоксанового и жесткого полифенилсилсесквиоксанового блоков 61 и 25 соответственно ФГУП «НИИСК») [160], TiO₂ Tiona 595 Cristal (средний размер частиц 0,26 мкм, «Tronox»), тальк Finntalc M05N (средний размер частиц 2 мкм, «Finntalc»), н-гексадекан (х.ч) (АО «Экос-1») и азотная кислота HNO₃ (65 мас.%, АО «НеваРеактив»). Перечисленные материалы использовали без дополнительной очистки и обработки. С целью очистки от возможных примесей 3-аминопропилтриэтоксисилан АПТЭОС (98,5 мас.%, ООО «РуссоИндастриал»), тетраэтоксисилан ТЭОС (98,5 мас.%, АО «НеваРеактив») были предварительно перегнаны стандартным способом при атмосферном давлении. Степень чистоты силанов контролировали методом ЯМР. Изопропиловый спирт ИПС (ч., АО «НеваРеактив») перегоняли стандартным способом при атмосферном давлении, абсолютизировали при помощи CuSO₄ (ч., ООО «ПРОФСНАБ») и вновь подвергали перегонке. Содержание изопропилового спирта после очистки составило 99,4 мас.%.

2.2 Получение модифицированных полиуретановых покрытий

Получение лаковых и пигментированных полиуретановых покрытий, модифицированных кремнийорганическим полимером. В pactbop Synthalat 077а вводили КоБС в количестве от 1,0 до 15,0 мас.% при механическом получали перемешивании при ЭТОМ опалесцирующую композицию. В полученную смесь добавляли Basonate HI 2000NG при соотношении OH:NCO 1:1,1 DBTDL И после чего. композицию дополнительно подвергали механическому перемешиванию в течение 5 мин.

Пигментированные композиции готовили добавлением в pactbop Synthalat 077а порошкообразных Finntalc M05N и TiO₂ в количестве 5,0 и 27,0 мас.% соответственно и диспергировали в бисерной мельнице в течение 30 мин. Размер самых крупных агломератов после диспергирования смеси, определенный при помощи гриндометра Клин (ООО «Константа»), составил 25±2,5 мкм. КоБС, Basonate HI 2000NG и DBTDL вводили в композицию вышеописанным способом. Полученные композиции наносили на поверхность стальных (150×75×1 мм) или стеклянных пластин (120×90×1,8 мм), подготовленных в соответствии с ГОСТ 9.402-2004 (ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей К окрашиванию) И ГОСТ 8832-76 (Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания), при помощи аппликатора КА1-21 (ООО РНПО «РусПрибор») с толщиной зазора мокрой пленки 200 мкм. Свободные пленки получали методом налива композиций на алюминиевую фольгу, подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402-2004 и последующим отслаиванием. Во всех случаях отверждение покрытий осуществляли при нормальных условиях в течение 8 суток. Толщину высохших покрытий на металлическом субстрате определяли при помощи толщиномера Mega Check FN (List-Magnetik GmbH). Толщины полученных покрытий составляли 60±15 мкм. Для определения толщины высохших свободных пленок и покрытий на стеклянном субстрате использовали микрометр Digital Micrometer Schut 908.750 (Schut Geometrical Metrology). Толщины полученных свободных пленок составляли 180±27 мкм.

Приготовление золей ТЭОС. Серию золей на основе ТЭОС получали в соответствии с измененной методикой работы [161]. H_2O , ИПС и HNO₃ перемешивали на магнитной мешалке в бюксе в течение 5–10 мин при температуре 25°С. Далее, в прозрачный раствор добавляли необходимое количество ТЭОС и оставляли перемешиваться на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 2 ч. Золь со значением pH 2–3 оставляли в плотно закрытом бюксе на созревание в течение 24 ч при 25°С. Во всех случаях были получены прозрачные золи независимо от мольного соотношения между компонентами (Таблица 1).

HNO₃

0,07

0,07

0.07

0.15

·	·	
	Мольное соотнош	ение компонентов
ТЭОС	ИПС	H ₂ O

T - C	1 <i>(</i>	۲			$\simeq \mathbf{T}^{r}$	200
гаолина	I — (состав.	композин	ии золе	зи г.	ナ ()/、)

Приготовление золей АПТЭОС/ТЭОС. Серию золей АПТЭОС/ТЭОС
готовили по измененной методике работы [162]. Изопропиловый спирт и H ₂ O
перемешивали в бюксе при помощи магнитной мешалке в течение 5-10 мин при
25°С до получения однородного раствора. Соотношение ИПС:H ₂ O для всех золей
было постоянным и составляло 40:11 мол.:мол. Далее, в бюкс добавляли ТЭОС и
АПТЭОС в мольном соотношении 0,5:0,5, 0,67:0,33 и 0,33:0,67 мол.:мол. и
перемешивали на магнитной мешалке при 25°С в течение 2 ч. Образовавшийся
непрозрачный золь с pH 11-12 оставляли на созревание в течение 48 ч в плотно
закрытом бюксе.

Отдельная серия золей АПТЭОС/ТЭОС была приготовлена по

вышепредставленной методике, но в присутствии HNO₃ при значении pH 5–6. Мольное соотношение ИПС:H₂O составило 28:1,5. Мольное содержание HNO₃ зависело от количества АПТЭОС и изменялось от 0,3 до 0,7 моль (Таблица 2). Перед нанесением на поверхность полиуретанового покрытия золь дополнительно обрабатывали на УЗ-диспергаторе в течение 20 мин.

Получение ксерогелевых покрытий из золей ТЭОС и АПТЭОС/ТЭОС на поверхности полиуретановых покрытий. Композиции для полиуретановых покрытий готовили смешением Synthalat 077a и Basonate HI 2000NG при соотношении OH:NCO групп 1:1,1, после чего добавляли 5,0 мас.% DBTDL и подвергали механическому перемешиванию в течение 5 мин. Композиции наносили аппликатором с толщиной мокрой пленки 150 мкм на предварительно подготовленный металлический (150×75×1 или 20×20×0.5 мм) или стеклянный субстрат (150×75×1 или 20×20×0.5 мм) в соответствии с ГОСТ 9.402-2004 и ГОСТ 8832-76. Нанесение золя АПТЭОС/ТЭОС на не полностью отвержденную полиуретановую подложку не обеспечивает достижения прочной адгезионной связи между полимерным субстратом и образующимся ксерогелем, вследствие чего его легко удаляли кистью с поверхности полиуретанового покрытия. Для усиления адгезии ксерогеля на основе золя АПТЭОС/ТЭОС к полимерной подложке был использован промежуточный ксерогель на основе золя ТЭОС. После достижения степени высыхания 2 (ГОСТ 19007-73) на поверхность полиуретанового покрытия наливом наносили золь ТЭОС и спустя 30-50 мин органо-неорганический золь АПТЭОС/ТЭОС. Полученную систему оставляли сушиться в течение 24 ч при 25°С, после чего переносили в термостат и сушили в течение 2 ч при температуре 110°С.

Получение частиц SiO₂–NH₂ золь-гель методом. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, приводом и капельной воронкой, загружали ИПС и H₂O, после чего перемешивали в течение 5–10 мин при 25°C до получения однородного раствора. В колбу приливали необходимое количество ТЭОС и, далее, добавляли через капельную воронку АПТЭОС при интенсивном перемешивании получаемой смеси. После загрузки всех

компонентов слегка опалесцирующий раствор продолжали перемешивать в течение 2 ч при 25°С. Образовавшийся непрозрачный золь с pH 11–12 оставляли в плотно закрытой колбе на созревание в течение 24 ч. Мольное соотношение компонентов ТЭОС:АПТЭОС:ИПС:H₂O составляло 0,7:0,3:40:11 соответственно. Твердый продукт, выделенный фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали H₂O до нейтральной реакции и сушили в термостате при 100°C в течение 12 ч, после чего подвергали измельчению и переносили в вакуумный шкаф при 70°C и остаточном давлении 0,05 атм на 24 ч.

Таблица 2 – Состав композиции золей АПТЭОС/ТЭОС, полученных при pH 11–12 и 5–6

Мольное соотношение компонентов						
ТЭОС	АПТЭОС	ИПС	H ₂ O	HNO ₃		
0,50	0,50	40	11,0			
0,67	0,33	40	11,0			
0,33	0,67	40	11,0			
0,50	0,50	28	1,5	0,4		
0,33	0,67	28	1,5	0,7		
0,67	0,33	28	1,5	0,3		

Получение полиуретановых покрытий, наполненных частицами SiO₂– NH₂. Частицы, полученные ранее, SiO₂–NH₂ вводили в Synthalat 077а и КоБС при механическом перемешивании в течение 5 мин. В суспензию добавляли о-ксилол с целью уменьшения вязкости и диспергировали на бисерной мельнице со стеклянным бисером в течение 15 мин. Бисер отделяли фильтрованием на сите. В суспензию добавляли Basonate HI 2000NG при соотношении групп OH:NCO 1,0:1,1, 5 мас.% DBTDL и механически перемешивали в течение 5 мин. Содержание частиц SiO₂–NH₂ в сухом покрытии изменялось от 0,0 до 60,6 мас.%, а КоБС — от 0,0 до 15,0 мас.%, что соответствовало изменению массового соотношения частиц SiO₂–NH₂ и КоБС от 0 до 2.

2.3 Методы исследования покрытий

Измерение краевых углов смачивания полиуретановых покрытий. Статические и динамические краевые углы смачивания дистиллированной водой всех покрытий определяли с использованием KRUSS DSA25 (KRUSS GmbH) и программного обеспечения Advance. При измерении статических краевых углов методом сидячей капли объем капли составлял 2–4 мкл. Значения θ были усреднены между 5–10 измерениями, каждое из которых было получены в различных точках поверхности не менее трех исследуемых покрытий. Поверхностную энергию покрытий рассчитывали (уравнение 12, 13) по методу Оунса-Вендта-Рабеля-Кьельбле (OBPK) при помощи встроенного програмного обеспечения Advance.

$$\frac{(1+\cos\theta)\cdot\gamma_L}{2\cdot\sqrt{\gamma_L^D}} = \frac{\sqrt{\gamma_S^P\cdot\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D}$$
(12)

$$\left(\frac{\left[1+\cos\theta\right]\cdot\gamma_L}{2\cdot\sqrt{\gamma_L^D}}\right) = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}}\right)$$
(13)

где γ_L^P – полярная составляющая поверхностной энергии дистиллированной воды;

γ^{*D*}_{*L*} – дисперсионная составляющая поверхностной энергии дийодметана;

γ^{*P*}_{*L*} – полярная составляющая поверхностной энергии дийодметана;

*γ*_L – поверхностное натяжение жидкости.

В качестве жидкости с известной выраженной дисперсионной составляющей использовали дийодметан.

Динамические углы смачивания в разных точках поверхности измеряли методом увеличения и уменьшения объема капли дистиллированной воды, находящейся в контакте с исследуемой поверхностью [25]. Первые 4 мкл аккуратно помещали на поверхность пленки, оставляя кончик иглы в капле. К полученной симметричной капле далее добавляли еще 6 мкл, фиксируя угол натекания, при котором линия контакта с исследуемой поверхностью начинала увеличиваться. Угол оттекания фиксировали в момент начала уменьшения линии контакта с пленкой при удалении жидкости из капли. Статистическую обработку результатов осуществляли по выше представленной методике.

Фурье-ИК-спектроскопия. ИК-спектры были пленок получены с использованием спектрометра IRTracer-100 (Shimadzu Europa GmbH) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения Quest (Specac). Материал кристалла — алмаз. Угол падения ИК-луча на кристалл 45°. Глубина проникновения 2 мкм. Твердые продукты золь-гель процесса из золя выделяли на фильтре Шотта, промывали до нейтральной реакции последовательно изопропиловым спиртом и H₂O, сушили в термостате при 100°C в течение 24 ч. Далее, порошкообразный продукт подвергали тонкому измельчению в агатовой ступке и оставляли досушиваться в вакуум шкафу в течение 48 ч при остаточном давлении 0,01 МПа и температуре 70°С. ИК-спектры высушенных твердых продуктов золь- гель процесса были получены в таблетках КВг на спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu Europa GmbH).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Для оценки количества прореагировавшего силана при получении золей использовали метод ЯМР. Спектры композиций золей получены на ЯМР спектрометре BrukerBioSpin AGAvance III HD 400 (Bruker Corporation) при рабочей частоте 400,17 и 79,50 МГц для ¹H и ²⁹Si ядрах соответственно. Для приготовления раствора в золь добавляли CDCl₃ (99.8%, стабилизированный, Cambridge Isotope Laboratories, Inc). Во всех случаях золь в начальный момент времени являлся прозрачным раствором. По мере протекания процесса золь-гель перехода в ЯМР ампуле образовывался нерастворимый твердый продукт.

Определение совместимости кремнийорганического полимера с полиуретановой матрицей. Совместимость КоБС с полиуретановой матрицей определяли по изменению оптической плотности отвержденных пленок на стеклянных пластинках толщиной 1,25 мм при помощи фотоколориметра КФК-2 (ООО «Западприбор»). Оптические микрофотографии получены с использованием прибора ПМТ-3 (АО «ЛОМО») и цифровой камеры Altami USB 3150R6 1/2 CMOS (ООО «Альтами»). Обработку изображения проводили в программном обеспечении Altami Studio и ImageJ.

Получение изображений и элементного состава методом сканирующей электронной микроскопии рентеноспектрального И микроанализа. Изображения поверхности пленок получены методом СЭМ на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN) при ускоряющем напряжении 5-20 кВ, фокусном расстоянии 15 мм и зондовом токе 17 пА. Образцы закрепляли на двухстороннем скотче, после чего на поверхность напыляли углеродное покрытие толщиной 5–20 нм на установке Q150RE (Quorum). Для регистрации изображения использовали детектор вторичных электронов. Элементный анализ образцов выполнен методом РСМА с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра AdvancedAztecEnergy (OxfordInstruments).

Получение изображений методом атомно-силовой микроскопии. Статистические параметры шероховатости Ra и Rq (средняя и средняя квадратическая шероховатость) ΓΟΟΤ 25142-82, геометрия элементов поверхности и линии профилей поверхности были получены с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu Europa GmbH). Сканирование проводили нормальных В поверхности при условиях. осциллирующем режиме использовали кремниевый кантилевер NCHR-20 с номинальной резонансной частотой 330 кГц. Площадь и скорость сканирования 10×10 мкм и 0,6-0,8 Гц соответственно. Постобработка составляла до изображений топографии поверхности была проведена в программе Gwyddion 2.56.

Определение размеров частиц золя. Распределение размеров частиц SiO₂ в золе определяли с использованием анализатора Shimadzu SALD-7500 nano (Shimadzu Europa GmbH) методом статического лазерного светорассеивания. Гели АПТЭОС/ТЭОС предварительно диспергировали на УЗ-диспергаторе в течение

57

20 мин. Далее, в емкостную ячейку, снабженную механической мешалкой и заполненную ИПС, добавляли диспергированный гель до значения коэффициента интенсивности пропускания 0,2, после чего определяли средний размер и распределение частиц SiO₂ в объеме.

Термический анализ продуктов золь-гель перехода. Для проведения термогравиметрического и дифференциально-термического анализа использовали дериватограф DTG-60 (Shimadzu Europa GmbH). Образец геля с массой 7–9 мг помещали в алюминиевый тигель и нагревали со скоростью 10°C·мин⁻¹ в атмосфере воздуха с 20 до 600°C. В качестве образца сравнения выступал пустой алюминиевый тигель.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии регистрировали на калориметре Shimadzu DSC-60 Plus (Shimadzu) в интервале температур от минус 100 до 110°С, в атмосфере азота, со скоростью нагрева 20°С·мин⁻¹, вес образцов составлял 5,5 мг. Обработку полученных кривых проводили в программном обеспечении OriginLab 9.1.

Определение физико-механических свойств покрытий. Физикомеханические свойства покрытий охарактеризовали по общепринятым методам испытаний лакокрасочных материалов в соответствии с ГОСТ 4765-73 (Метод определения прочности при ударе), ГОСТ 31149-2014 (Определение адгезии методом решетчатого надреза), ГОСТ Р 52740-2007 (Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня), ГОСТ Р 54586–2011 (Метод определения твердости по карандашу) и ГОСТ 5233–89 (Метод определения твердости по маятниковому прибору).

Испытания на прочность при растяжении пленок с размерами Ш×Д 10×80±0,2 мм и толщиной 0,9±0,2 мм проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81 при помощи разрывной машины Shimadzu AG-50kNXD (Shimadzu). С целью удаления пузырей воздуха, в приготовленные вышеописанным образом композиции добавляли о-ксилол, после чего дважды подвергали дегазации в вакуум шкафу при остаточном давлении в камере 0,01 МПа. Дегазированные

58

композиции наливали в алюминиевые формы и отверждали при нормальных условиях в течении 7 суток. Из полученных пленок с помощью ножа на прессе вырубали образцы. Габаритный размер и толщина образцов составили Ш×Д 10×80 и 0,9±0,2 мм соответственно. С целью предупреждения скольжения, между зажимами и образцом прокладывали наждачную бумагу. Испытания проводили при нормальных условиях со скоростью движения зажимов 1 мм·мин⁻¹.

Определение стабильности краевого угла смаичивания после абразивного воздействия на поверхность покрытий. Стабильность значений θ определяли по схожей в [26] методике. Коротко, на поверхность отвержденного покрытия помещали шлифовальную бумагу 2000 грит с грузом 200 г. После чего шлифовальной бумагой вместе с грузом вели по поверхности покрытия вдоль его длинной стороны в прямом и противоположном направлении поступательными движениями (1 цикл) не менее 30 раз. Далее, при необходимости, с поверхности покрытий удаляли отслоившиееся частицы сжатым воздухом и осуществляли измерение θ по описанной выше методике.

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Модификация композиций полиуретановых покрытий кремнийорганическим блок-сополимером

Введение кремнийорганических полимеров может приводить к уменьшению степени смачивания по причине фазового разделения компонентов внутри объема [163] полиуретанового покрытия. После такой модификации органические полимерные покрытия обладают относительной стабильностью гидрофобных свойств во времени, что позволяет их сразу применять в прикладных задачах. Таким образом, цель первой части диссертационного исследования — изучить влияние высокомолекулярного кремнийорганического блок-сополимера на свойства полиуретановых покрытий.

Исследование содержания кремнийорганического блоквлияния сополимера на степень смачивания поверхности полиуретановых покрытий. Для оценки степени смачивания полиуретановых покрытий, модифицированных КоБС, были измерены значения θ и поверхностной энергии. Предварительно были определены значения θ и поверхностной энергии пленки на основе 50,0 мас.% раствора КоБС в о-ксилоле, полученной в процессе физического высыхания, которые составляют 109,4° и 12,7 мДж·м⁻² соответственно. Введение 1,5 мас.% КоБС (Рисунок 19а) приводит к значительному росту значения θ на границе раздела пленки с воздухом с 91,8 до 107,4°. Поверхностная энергия уменьшается с 32,8 до 14,5 мДж·м⁻². Полученные результаты указывают на отсутствие образования сплошного слоя КоБС на поверхности покрытия, частичное обогащение границы раздела «покрытие-воздух» и фазовое разделение между компонентами полиуретановой матрицы и КоБС. На последнее указывали авторы работ [162–166], где методом краевых углов смачивания было показано отсутствие формирования сплошного слоя и неоднородное распределения добавки по поверхности. Дальнейшее увеличение содержания КоБС не приводит к изменению значений θ и поверхностной энергии полиуретанового покрытия. Можно ожидать, что при контакте с такой поверхностью капля жидкости находится в гомогенном режиме смачивания Касси.



Рисунок 19 – Влияние КоБС на *θ*, поверхностную энергию (а) и изменение Δ*θ* (б) полиуретановых покрытий

Известно, что динамические углы смачивания по-разному влияют на присутствие доменов с высокой и низкой степенью смачивания [34]. Так $\theta_{\rm H}$ чувствителен к присутствию домена с низкой степенью смачивания и быстро увеличивается при контакте с ним. Напротив, θ_0 чувствителен к присутствию областей с высокой степенью смачивания и при попадании на него не позволяет капле жидкости покидать такой фрагмент, вследствие увеличения работы адгезии при растекании по такой области. С увеличением содержания КоБС до 1,5 мас.% значения $\theta_{\rm H}$ и $\theta_{\rm O}$ увеличивается с 94,7 до 113,4° и с 59,0 до 90,5° (Таблица 3). Увеличение содержания КоБС в полиуретановом покрытии не приводит к увеличению $\theta_{\rm H}$, но значение $\theta_{\rm O}$ продолжает увеличиваться до 94,5°. Последнее может указывать на то, что увеличение содержания КоБС приводит ко все большей структурной однородности поверхности покрытия, за счет уменьшения гидрофильных полиуретановой количества сегментов матрицы В

приповерхностных слоях.

Содержание КоБС, мас.%	$ heta_{ m H},^{\circ}$	$ heta_{ m O}, \circ$
0,0	94,7±1,7	59,0±0,7
1,5	113,4±2,0	90,5±2,0
3,0	112,9±1,3	93,1±1,6
7,0	113,5±1,2	94,5±0,7

Таблица 3 – Изменение динамических углов смачивания от содержания КоБС

Закономерно, что с увеличением содержания КоБС до 7.0 мас.% значение $\Delta\theta$ уменьшается с 35,0 до 19,0°, по причине роста значения θ_0 , и, как следствие, сокращения алгебраической разницы между $\theta_{\rm H}$ и θ_0 (Рисунок 196).

Дополнительно было исследовано смачивание свободных пленок, полученных на алюминиевом субстрате, на границах раздела воздушного (покрытие-воздух) и зеркального (покрытие-субстрат) слоев (Рисунок 20). Разницу в 8,0° между значениями *в* немодифицированной пленки на границе раздела с воздухом (87,0°) и с субстратом (79,0°) можно объяснить различным характером распределения сегментов полиуретановой матрицы на границах раздела, а также частичным изменением состава поверхности при отслаивании пленки от алюминиевого субстрата [13, 170]. С увеличением содержания КоБС до 2,0 мас.% значение θ на границе раздела воздушного слоя увеличивается до 106,0° и только до 97,0° на границе раздела зеркального слоя. Введение КоБС более 2,0-3,0 мас.% не оказывает влияния на гидрофобность покрытия на границе раздела воздушного слоя, в то время как на межфазной границе зеркального слоя значение *в* продолжает увеличиваться. Насыщение нижних слоев покрытия КоБС и выравнивание значения θ на границах раздела воздушного и зеркального слоев происходит только при содержании модификатора 10,0 мас.%.



Рисунок 20 – Влияние КоБС на *θ* полиуретановых пленок на границах раздела «покрытие-воздух» (2) и «покрытие-субстрат» (1)

Для кремнийорганических полимеров характерно стремление к границе раздела или фазе с минимальным значением поверхностного натяжения или близкого к нему. Ожидаемо, что такое поведение приводит к быстрому накоплению КоБС на границе раздела с воздухом и постепенное его накопление в средних и нижних слоях пленок и покрытий. Последнее возможно только в случае образования отдельных фаз кремнийорганического блок-сополимера в объеме пленок. То есть КоБС может градиентно «опускаться» к границе раздела зеркального слоя. При содержании модификатора менее 2,0 мас.% происходит не только миграция КоБС в воздушный слой к границе раздела с воздухом, но и субстрата частичное смачивание поверхности зеркальном В слое, 0 принципиальной возможности чего было также показано в [171]. Следовательно, насыщение обеих границ раздела неодинаково и зависит от содержания КоБС, что подтверждает сложный характер распределения добавки. Совокупность формировании полученных результатов свидетельствует гетерофазной 0 пленок, вследствие фазового разделения, однако полного структуры саморасслаивания системы не происходит.

Исследование влияния кремнийорганического блок-сополимера на структуру объема полиуретановых покрытий. Оптические изображения и

исследование фотоколориметрии совместимости методом модифицированных полиуретановых пленок. Введение добавок способных к фазовому разделению [172] оказывает существенное влияние на структуру и свойства полимерных покрытий. Одной из движущих сил фазового разделения является разность в G или σ между компонентами [171]. В исследуемой системе значение поверхностной энергии для отвержденной полиуретановой матрицы и физически высушенного КоБС составили 32,8 и 12,7 мДж·м⁻² соотвественно, что может стать причиной фазового разделения компонентов в покрытии, косвенно наблюдаемого ранее при исследовании поверхности пленок и покрытий методом краевых углов. На оптических микрофотографиях отвержденных пленок с различным содержанием КоБС присутствуют сферические включения, которые увеличиваются в размере и количестве с ростом его содержания в композиции пленок (Рисунок 21). Немодифицированная полиуретановая пленка является однородной и не содержит включений (Рисунок 21а). При введении 1,5 мас.% КоБС на изображениях видны редкие сферические включения с размерами от 2 до 18 мкм (Рисунок 21б). С увеличением содержания КоБС до 3,0 и 7,0 мас.% (Рисунок 21в,г) появляется множество сферических включений с размерами от 2 до 36 мкм. На основе оптических изображений можно предположить, что сферические включения являются областями насыщенные КоБС, который не распределяется равномерно, а образует отдельные области внутри объема покрытия. Подобное поведение кремнийорганических полимеров наблюдали авторы работ [138, 173].

Известно, что большинство полимерных соединений плохо совмещаются друг с другом и образуют микронеоднородности в растворах их смесей, что приводит к появлению опалесценции и аномалиях физико-механических и физико-химических свойств. Совместимость полиуретановой матрицы и КоБС была исследована по изменению оптической плотности модифицированных полиуретановых пленок (Рисунок 22). Показано, что КоБС несовместим с полиуретановой матрицой, о чем свидетельствует значительное увеличение оптической плотности отвержденных пленок до 0,65 ед. по мере увеличения

64

Рисунок 21 – Микрофотографии полиуретановых пленок с 0,0 (а), 1,5 (б), 3,0 (в), 7,0 (г) мас.% КоБС



Рисунок 22 – Зависимость оптической плотности полиуретановых пленок от содержания КоБС

содержания блок-сополимера до 7,5 мас.%.

Исследование структуры модифицированных полиуретановых пленок методом сканирующей электронной микроскопии и рентегенноструктурного микроанализа. Химический состав поверхности пленок на межфазной границе с воздухом дополнительно исследовали методом СЭМ-РСМА (Рисунок 23 и Таблица 4,5).

Содержание КоБС, мас.%	С, мас.%	О, мас.%	Si, мас.%	Остальные, мас.%
•	-			
1,5	83,8	14,7	0,3	1,20
3,0	84,5	14,8	0,6	0,03
7.0	02.2	14.0	0.0	1.06
/,0	83,3	14,8	0,9	1,06

Таблица 4 – Химический состав поверхности пленок*

*Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный по площади 500×500 мкм²



Рисунок 23 – СЭМ изображение полиуретановой пленки с 1,5 (а) и 3,0 (б) мас.% КоБС

По мере увеличения количества КоБС от 1,5 до 7,0 мас.% среднее содержание Si в приповерхностном слое пленки возрастает от 0,34 до 0,88 мас.%

(Таблица 4). При анализе состава поверхности модифицированной пленки в отдельных точках (Рисунок 23а,б), содержание Si изменяется от 0,35 до 21,77 мас.% (Таблица 5). Значительные различия элементного состава в разных точках поверхности подтверждают, что в процессе формирования полиуретановой пленки происходит микрофазовое разделение между полиуретановой матрицей и КоБС, вследствие несовместимости компонентов и их разницы в значениях поверхностной энергии.

Таблица 5 – Химический состав пленок, содержащих 1,5 и 3,0 мас.% кремнийорганического блок-сополимера*

Точка на поверхности	С, мас.%	О, мас.%	Si, мас.%	Остальные, мас.%
1	75,6	7,5	15,8	1,1
2	81,7	7,6	0,5	10,3
3	73,4	10,8	15.0	0,8
4	74,9	22,3	0,9	1,9
5	70,1	8,1	21,8	0,0
6	74,9	8,7	16,4	0,0
7	89,4	10,0	0,3	0,3
8	92,7	6,1	0,4	0,8

*Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный в локальных точках поверхности (Рисунок 23)

Расчетное содержание Si в KobC составляет ~28,3 мас.%. При его введении в покрытие в количестве 1,5, 3,0 или 7,0 мас.% и допущении однородного распределения в объеме пленки, расчетное содержание Si составляло бы 0,4, 0,8 и 2,0 мас.% соответственно. Определенное экспериментально содержание Si равно 0,3, 0,6 и 0,9 мас.%. Из сравнения расчетных и экспериментальных данных следует, что при содержании КоbC в пленке 1,5 и 3,0 мас.%, его распределение в объеме пленки близко к однородному (совпадение расчетного и экспериментального значения на 79,0% и 74,0%). Однако, увеличивающееся отклонение от теоретически ожидаемого содержания Si указывает на то, что КоБС не распределяется равномерно по всему объему пленки толщиной 180±27 мкм и при содержании КоБС 7,0 мас.% происходит значительное отклонение от ожидаемого содержания. Последнее указывает на более сложный характер распределения добавки с увеличением ее содержания.

Для дальнейшего исследования внутренней структуры модифицированных полиуретановых пленок были получены их криосколы, которые изучены методом СЭМ-РСМА. При введении КоБС до 1,5 мас.% происходит его неоднородное распределение по объему пленки с образованием отдельных областей, что указывает на микрофазового разделение уже при небольшом содержании добавки (Рисунок 24).



Рисунок 24 – СЭМ изображение криосколов пленки с содержанием КоБС 1,5 мас.%

Среднее содержание Si в 1 области сканирования составляет 0,2 мас.%, в то время как в 2 области сканирования содержание Si составляет уже 0,3 мас.% (Таблица 6). Тем не менее, содержание Si больше на границе раздела с воздухом, чем в среднем по высоте пленки и больше чем на границе раздела с субстратом и

в середине пленки. Последнее подтверждает предположение, что КоБС быстро мигрирует к границе раздела с воздухом и его накопление в середине покрытия связано с образоваем отдельных фаз КоБС.

Таблица 6 – Химический состав криосколов пленки с содержанием КоБС 1,5 мас.%

Метка спектра	С, мас.%	О, мас.%	Si, мас.%	Остальные, мас.%
1, 72×12 мкм ²	85,7	10,3	0,2	3,8
2, 72×18 мкм ²	88,6	8,1	0,3	2,9
3, 72×15 мкм ²	87,5	8,8	0,1	3,6
4, 71×30 мкм ²	88,7	7,8	0,1	3,3



Рисунок 25 – СЭМ изображения криосколов пленки с содержанием КоБС 3,0 мас.%

Увеличение содержания КоБС приводит к большей неоднородности распределения модификатора по высоте и ширине пленки (Рисунок 25). При 3,0 мас.% происходит инверсия распределения КоБС и его содержание на границе

раздела с субстратом становится больше (1,0 мас.%), чем на границе раздела с воздухом (0,6 мас.%) (Таблица 7). Такое поведение добавки может быть следствием накопления КоБС вокруг его фазы в объеме пленки.

Увеличение содержания КоБС до 7,0 мас.% приводит к крайней неоднородности его распределения и значительному укрупнению его фазы (Рисунок 26, Таблица 8) и наблюдается концентрирование фазы КоБС в серединных слоях пленки, которое наблюдали авторы работы [138] при увеличении молекулярной массы полидиметилсилоксана.

Таблица 7 – Химический состав криосколов пленки с содержанием КоБС 3,0 мас.%

Метка спектра	С, мас.%	О, мас.%	Si, мас.%	Остальные, мас.%
20, 70×27 мкм ²	86,8	9,7	0,6	2,9
21, 70×138 мкм ²	87,6	9,0	0,5	2,9
22, 71×29 мкм ²	88,2	7,8	1,0	3,0
23, 70×35 мкм ²	88,9	7,6	0,5	3,0



Рисунок 26 – СЭМ изображения криосколов пленки с содержанием КоБС 7,0

мас.%

Метка спектра	С, мас.%	О, мас.%	Si, мас.%	Остальные, мас.%
28, 54×80 мкм ²	86,4	10,1	1,2	2,4
29, 54×18 мкм ²	86,7	10,1	1,1	2,0
30, 55×18 мкм ²	89,9	7,0	0,2	2,9
31, 54×16 мкм ²	89,4	9,2	1,4	0,0

Таблица 8 – Химический состав криосколов пленок с содержанием КоБС 7,0 мас.%

Таким образом, в зависимости от содержания КоБС в пленке, его присутствие на границах раздела различно. С увеличением содержания КоБС происходит его накопление в средних слоях пленки.

По внешнему виду криосколов пленки с различным содержанием КоБС можно спрогнозировать характер ее разрушения. При содержании КоБС 1,5 мас.% криосколов пленки гладкая и не содержит значительного числа дефектов, что указывает на хрупкий характер разрушения пленки после ее выдержки при температуре кипения жидкого азота. Тем не менее, на границах раздела присутствуют изломы, характерные при развитии пластической деформации. При дальнейшем увеличении содержания КоБС отчетливо видны дефекты на поверхности скола, характерные для пластичного разрушения пленки.

Исследование поверхности модифицированных полиуретановых пленок методом атомно-силовой микроскопии. С целью дальнейшего исследования структуры и топографических особенностей поверхности модифицированных полиуретановых пленок был использован метод ACM.

Ожидаемо, что на поверхности немодифицированной полиуретановой пленки топографические элементы отсутствуют (Рисунок 27а), а изображения поверхности в режиме фазового контраста свидетельствуют об ее структурной однородности (Рисунок 27б). Светлые участки обычно являются «мягкими» фрагментами, в то время как темные области свидетельствуют о наличии более «жестких» фрагментов в структуре поверхности [138].

На изображениях топографии поверхности с 1,5 мас.% КоБС отсутствуют

оформленные топографические элементы (Рисунок 28а), в то время как в режиме фазового контраста появляются области неоднородности диаметром от 0,17 до 0,32 мкм (Рисунок 28б), которые указывают на образование гетерофазы уже при малом содержании КоБС.



Рисунок 27 – АСМ изображения: а) топографии и б) фазового контраста немодифицированной пленки

С увеличением его содержания до 3,0 мас.% на топографических изображениях поверхности полиуретановых пленок появляются элементы высотой не более 10 нм и диаметром от 0,3 до 0,4 мкм (Рисунок 29а), отчетливо заметные на изображениях в режиме фазового контраста (Рисунок 29б). Увеличение содержания КоБС до 7,0 мас.% приводит к появлению заметных сферических включений диаметром от 1,9 до 8,9 мкм как на изображениях топографии, так и в режиме фазового контраста (Рисунок 30).

Уменьшение значения Ra с 3,8 до 1,7 нм (Таблица 9) при введении КоБС до 1,5 мас.% происходит вследствие известного в литературе эффекта ввода кремнийорганических полимеров, связанного с их миграцией к границе раздела с воздухом вследствие низкого поверхностного натяжения, что обуславливает «выравнивание» поверхности [132; 175].


Рисунок 28 – АСМ изображения: а) топографии и б) фазового контраста модифицированной пленки с 1,5 мас.% КоБС



Рисунок 29 – АСМ изображения: а) топографии и б) фазового контраста модифицированной пленки 3,0 мас.% КоБС



Рисунок 30 – АСМ изображения: а) топографии и б) фазового контраста модифицированной пленки с 7,0 мас.% КоБС

Содержание КоБС, мас.%	Ra, нм	Rq, нм
0,0	3,8	4,8
1,5	1,7	2,2
3,0	2,0	2,9
7,0	2,5	3,3

Таблица 9 – Значения параметров шероховатости поверхности пленок

Увеличение параметра Ra до 2,5 нм при содержании 7,0 мас.% КоБС происходит по причине формирования увеличивающихся с ростом содержания КоБС включений на поверхности полиуретановой матрицы. Последние, по видимому, являются следствием увеличения объема микрофазы кремнийорганическиого полимера и ее миграции к поверхности пленок. Полученные результаты согласуются с данными работы [132], где методом АСМ были зафиксированы сферические включения кремнийорганической фазы на поверхности полиуретановых покрытий.

субстратом Исследование границ раздела С воздухом И модифицированных полиуретановых пленок методом фурье-инфракрасной спектроскопии. Характер распределения КоБС вблизи границ раздела (глубина 0,5-5,0 мкм) был дополнительно исследован методом фурье-ИК спектроскопии. Полосы поглощения в области 1262, 1135 и 805-802 см⁻¹ характерны для колебаний связи вида –Si–C₆H₅ и –Si–CH₃ (Рисунок 31а). На Фурье-ИК спектрах полиуретановых пленок, модифицированных 5,0 мас.% КоБС (Рисунок 31б) интенсивность указанных полос поглощения на границе раздела с субстратом зеркального слоя меньше, чем на границе раздела с воздухом воздушного слоя, что говорит о большем содержании КоБС на границе раздела «покрытие-воздух». С увеличением содержания КоБС до 15,0 мас.% интенсивность полос поглощения для границы раздела «покрытие-воздух» изменяется незначительно. В то же время, интенсивность полос поглощения для границы раздела «покрытиесубстрат» приближается к значениям интенсивности полос поглощения на границе раздела «покрытие-воздух» вследствие насыщения нижних слоев пленки.



Рисунок 31 – ИК спектры границ раздела полиуретановых пленок: а) «покрытиевоздух» немодифицированной (верхний) и модифицированной 5,0 мас.% КоБС (нижний); б) «покрытие-субстрат» (верхний) и «покрытие-воздух» (нижний) пленок модифицированных 5,0 мас.% КоБС

Таким образом содержание КоБС на границах раздела различно, что согласуется с результатами, полученными при изучении поверхности пленок методом краевых углов смачивания и СЭМ, и зависит от его количества в композиции пленок.

Исследование влияния кремнийорганического блок-сополимера на плотность сшивки модифицированных полиуретановых пленок методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Модификаторы свойств полимерных покрытий неодинаково влияют на плотность сшивки полиуретановых покрытий и могут выполнять роль не только гидрофобизатора, но и пластификатора. Метод ДСК наиболее часто используют для оценки плотности сшивки характеру изменения температуры ПО стеклования. Температура стеклования КоБС и полиуретановой матрицы составила минус 49,5 49.3°C Ha кривых ЛСК И соответственно. полиуретановых пленок, модифицированных КоБС, присутствуют два отдельных эндотермических пика в области от -61 до -50°C и от 20 до 70°C, что свидетельствует как о несовместимости КоБС и полиуретановой матрицы, так и об отсутствии между ними химического взаимодействия.



Рисунок 32 – ДСК кривые полиуретановой матрицы, модифицированной 1,5, 3,0 и 7,0 мас.% КоБС а,б и в соответственно

Кроме того, увеличение содержания КоБС с 0,0 до 7,0 мас.% приводит к увеличению температуры стеклования полиуретановой матрицы с 49 до 59°С (Рисунок 32). Увеличение значения температуры стеклования без химического взаимодействия между компонентами полиуретановой матрицы и КоБС может быть следствием ограничения подвижности цепей полиуретановой матрицы вследствие стерических затруднений [175]. По мере удаления растворителя и роста вязкости «мокрой пленки», области насыщенные кремнийорганическим полимером, наблюдаемые ранее, остаются замкнутыми в полимерной матрице, приводя к уменьшению подвижности фрагментов полиуретановой матрицы и увеличивая значение температуры стеклования.

Исследование влияния содержания кремнийорганического блоксополимера на физико-механические характеристики модифицированных полиуретановых пленок. При обсуждении результатов исследований пленок методом СЭМ было отмечено, что с увеличением содержания КоБС происходит усиление пластической деформации. Методом АСМ было показано, что на поверхности увеличивается доля «мягкого» сегмента. Методом ДСК выявлено Тст увеличение модифицированных полиуретановых Можно пленок. предположить, что КоБС будет оказывать влияние и на комплекс физикомеханических и физико-химических свойств покрытия.

Твердость модифицированных полиуретановых покрытий линейно уменьшается с увеличением содержания КоБС (Таблица 10), что может являться следствием пластифицирующего эффекта, из-за формирования отдельных областей насыщенных КоБС как внутри объема, так и на поверхности покрытия. Предел прочности на разрыв модифицированных полиуретановых пленок увеличивается с 0,9 до 4,0 МПа с увеличением содержания КоБС с 0,0 до 7,0 мас.%. Вместе с пределом прочности растет и относительная деформация пленок с 30,7 до 127,8%. Несмотря на низкое значение предела прочности пленки КоБС (0,5 МПа), полученной при физическом высыхании, и ее незначительную деформацию (17,7%), происходит увеличение прочности и относительного удлинения полиуретановых пленок, модифицированных КоБС (Рисунок 33).

Содержание	Твердость	Предел	Деформация,	Адгезия,	Прочность при
КоБС, мас.%	карандаша	прочности,	%	балл	прямом и
		МПа			обратном ударе,
					СМ
0,0	HB	0,9±0,2	30,7±2,9	0	100
1,5	В	1,1±0,2	36,7±7,3	0	100
3,0	В	1,8±0,4	77,4±19,4	0	100
7,0	2B	4,0±0,3	127,8±15,0	0	100

Таблица 10 – Физико-механические характеристики полиуретановых покрытий модифицированных КоБС

немодифицированных полиуретановых 33a) Для пленок (Рисунок характерно разрушение пленки при 0,9 МПа и относительной деформации 30.7%. КоБС Можно предположить, что с включением В структуру объема полиуретановой пленки происходит передача нагрузки от полиуретановой матрицы к фазе кремнийорганического блок-сополимера и скольжение о нее цепей между узлами сшивки [176] в результате чего развивается течение материала. Рост предела прочности до 1,1 МПа и относительной деформации до 36,7% при содержании КоБС до 1,5 мас.% свидетельствуют о его малом вкладе в увеличение прочности пленки. Однако, показанная ранее фаза КоБС с диаметром от 2 до 18 мкм и от 0,18 до 0,32 мкм на поверхности полиуретановой матрицы приводит к изменению физико-механических свойств пленок. При увеличении содержания добавки до 3,0 мас.% (Рисунок 33в) резко растет предел прочности до 1,8 МПа и относительная деформация до 77,4%. При содержании КоБС 7,0 мас.% (Рисунок 33г) происходит значительный рост предела прочности и относительной деформации модифицированных полиуретановых пленок. Относительная деформация скачкообразно увеличивается с ростом содержания и объема кремнийорганической фазы, что подтверждает предположение о том, что увеличение эластичности связано со скольжением сетки полиуретановой матрицы и фазы КоБС и передачи нагрузки с него жесткую на матрицу [177].



Рисунок 33 – Кривые напряжение/деформация для модифицированных полиуретановых пленок с 0,0, 1,5, 3,0 и 7,0 мас.% КоБС (а–г соответственно)

Одним из недостатков многих гидрофобных покрытий является их малая прочность к внешнему воздействию и низкая адгезия к субстрату [69, 178]. С увеличением содержания КоБС, прочность покрытий при изгибе сохраняется высокой, но значительно ухудшается адгезия и прочность при ударе (Таблица 11), что можно объяснить накоплением КоБС на границе раздела зеркального слоя, показанным ранее.

С целью усиления адгезии модифицированных полиуретановых покрытий, в их композиции были введена смесь TiO_2 (27 мас.%) и талька (5 мас.%), которая не оказывает влияния на степень смачивания покрытий (θ составляет 107°), в то время как адгезия и прочность при ударе увеличиваются (Таблица 12).

Таблица 11 – Физико-механические характеристики полиуретановых лаковых покрытий, модифицированных КоБС

Содержание КоБС,	Прочность при изгибе,	Адгезия,	Прочность при ударе,
мас.%	ММ	балл	СМ
0	1	0	50
1	1	2	10
2	1	3	10
5	1	5	10
10	1	5	10
15	1	5	10

Таблица 12 – Физико-механические характеристики пигментированных полиуретановых покрытий, модифицированных КоБС

Содержание КоБС,	Прочность при изгибе,	Адгезия,	Прочность при ударе,
мас.%	ММ	балл	СМ
0	1	0	50
2	2	0	50
5	2	0	50
10	3	0	50
15	4	0	50

В сравнении с лаковым покрытием (Таблица 11), с увеличением содержания КоБС в пигментированном покрытии (Таблица 12), прочность при изгибе уменьшается, т.е. модуль упругости покрытия увеличивается и покрытие становится более жестким, в то время как адгезия не изменяется и остается высокой. Увеличение модуля образцов в пигментированных покрытиях может быть связано с формированием физических связей между поверхностью наполнителя и матрицы и образованием более тонких агломератов, по причине упрощением диспергирования смеси наполнителей вследствие их частичного смачивания КоБС [179, 180]. Усиление адгезии к субстрату может быть следствием частичного связыванием КоБС поверхностью наполнителя, что приводит к уменьшению его миграции к зеркальному слою.

3.2 Модификация поверхности полиуретановых покрытий ксерогелевыми пленками

Известно, что высоко- и супергидрофобные покрытия возможно получить только при совмещении развитого рельефа поверхности с размерами элементов 100 топографии более [31] И особого HM химического строения приповерхностного слоя или всего объема покрытия [181]. В первой части было исследовано влияние КоБС на свойства объема и приповерхностных слоев модифицированных покрытий. полиуретановых Размеры выступающих элементов на поверхности достигали значений около 10 нм, что недостаточно для высокогидрофобных свойств И развития поверхность характеризовалась значением θ равно 107° и $\Delta \theta$ равно 19°. Во второй части рассмотрен метод создания высокогидрофобных полиуретановых покрытий, где основной вклад в развитие рельефа вносит нанесенный на их поверхность слой ксерогелевого покрытия. Исследуемые ксерогели на основе смеси силанов АПТЭОС/ТЭОС необходимо закрепить на промежуточный слой ксерогеля на основе золя ТЭОС, который имеет удовлетворительную адгезию с полиуретановой подложкой со степенью высыхания 2. Таким образом, изначально стояла задача получить золь ТЭОС, переход в гель которого обеспечивал бы связывание ксерогелевой пленки на основе силанов АПТЭОС/ТЭОС и полиуретановой подложки.

Исследование влияния соотношения исходных компонентов на структуру продукта золь-гель перехода на основе ТЭОС методом фурьеинфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. На ИКспектре силана ТЭОС (Рисунок 34а) присутствуют характерные полосы поглощения –СН₃ (2974 $\sigma_{\rm асимм}$ (СН), 2889 $\sigma_{\rm симм}$ (СН), 1441 $\delta_{\rm асимм}$ (СН), 1368 $\delta_{\rm симм}$ (СН), 953 δ (СН)), –СН₂– (1485 $\delta_{\rm as}$ (СН), 1296 δ (СН)) и –С–О– групп (1170 *σ*_{асимм}(С–О)) [182; 183].

В области 1073, 786 и 475 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения -Si-Oсвязи. При введении H₂O в мольном соотношении H₂O:TЭOC 3:1 (Рисунок 34б) появляются полосы поглощения –Si–OH групп в области 3442 и 1633 см⁻¹, что свидетельствует о протекании гидролиза эфирных -Si-O-C- групп. Однако, в области 1174 и 1108 см⁻¹ видны полосы остаточных –С–О– из чего следует, что заданное мольное соотношение не обеспечивает достаточной степени гидролиза прекурсора. Увеличение мольного соотношения Н2О:ТЭОС с 3:1 до 11:1 приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения –СН₃ и –СН₂– групп в области 2983–2942 см⁻¹, в то время как интенсивность полос поглощения –ОН групп в области 3613-3417 увеличивается (Рисунок 35а). Полоса поглощения -С-О- групп при 1170 см⁻¹ исчезает как вследствие полного гидролиза ТЭОС, так и вследствие перекрывания полосой поглощения –Si–O–Si– связи (1164–1079 см⁻¹). Увеличивается интенсивность и полностью разрешается полоса поглощения -ОН групп в области 944–941 см⁻¹. В области 3665–3613 см⁻¹ усиливается интенсивность дополнительной полосы поглощения -- ОН групп, что может указывать на наличие изолированных –ОН групп в силикатной матрице.



Рисунок 34 – ИК-спектры силана ТЭОС (а) и геля, полученного при мольном соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:3:0.07 (б)



Рисунок 35 – ИК-спектры гелей, полученных при мольном соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:11:0.07 (а), 1:7:11:0.07 (б), 1:40:11:0.15 (в)

Из полученных результатов следует, что с увеличением мольного соотношения H₂O:TЭOC до 11:1 происходит закономерная интенсификация гидролиза прекурсора. Тем не менее, в геле полученном из золя при мольном соотношении компонентов ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:11:0,07 остаются этоксильные группы (полоса поглощения –CH₃ и –CH₂– групп в области 2986–2942 см⁻¹), которые в процессе конденсации образующихся моно-, ди-, три- и тетрафункциональных силанолов могут быть изолированы в неорганической матрице, вследствие чего не могут быть гидролизованы до конца [184; 185]. Уменьшение содержания ИПС в композиции золя, полученного при соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:7:11:0,07, приводит к увеличению интенсивности полос

поглощения в области 3624–3445 см⁻¹ (Рисунок 35б) вследствие интенсификации гидролиза ТЭОС из-за увеличения концентрации молекул H_2O и ТЭОС в объеме [186]. Значительно не изменяется интенсивность полос поглощения на ИК-спектре геля, полученного из золя, где мольное соотношение HNO₃:ТЭОС увеличено с 0,07:1 до 0,15:1 (Рисунок 35в). Таким образом, в рассмотренных композициях золей определяющее влияние на структуру их гелей оказывает мольное содержание H_2O и многократное превышение стехиометрического соотношения H_2O :ТЭОС (более 2) не приводит к полному гидролизу ТЭОС.

Процесс золь-гель превращения был изучен ЯМР с помошью спектроскопии. Около 50% ТЭОС вступает в реакцию гидролиза через 30 мин после приготовления золя, полученного при мольном соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:11:0,07 (соотношение интегральных интенсивностей квартетов – CH₂– групп ТЭОС и – CH₂– групп в образующемся этаноле при 3,69 и 3,49 соответственно составляет ~2:1 (Рисунок 36а)). Через 2 ч после смешения квартет при 3,69 исчезает и соотношение интегральных интенсивностей квартета метиновой группы изопропилового спирта при 3,83 к метиленовой группе этанола при 3,49 составило ~40:8, что свидетельствует о протекании гидролиза ТЭОС на 95–96% (Рисунок 36б). По мере гидролиза алкоксисиланов и образования силоксанолов происходит увеличение протонакцепторной способности последних, что может приводить к разделению сигналов протонов алкоксильной – СН₂–О– группировки для силоксанолов с различной степенью конденсации. На ¹Н ЯМР спектрах рассматриваемого золя отсутствуют химические сдвиги, характерные для протонов алкоксильной группировки растворимых ди-, три- и олигомеристых силоксанолов. Можно предположить, что образующиеся ТЭОС становятся центрами для быстрого растворимые силоксанолы из образования преимущественно нерастворимых циклических продуктов в боковой цепи, которые в соответствии с работами Илера [187] далее формируют линейные и разветвленные макроцепи (Рисунок 37).



Рисунок 36 – ¹Н ЯМР спектр золя, полученного при мольном соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:11:0,07 через: а) 30 мин, б) 120 мин



Рисунок 37 – Схема золь-гель перехода в кислых условиях

Исследование влияния соотношения исходных компонентов на структуру продукта золь-гель перехода на основе АПТЭОС/ТЭОС методом фурье-инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. На ИК-спектре гелей, полученных при значении рН 11-12 из золей АПТЭОС/ТЭОС в различных соотношениях, в областях при 3368–3351, 3301–3264 и 1601–1600 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения –NH₂ групп, адсорбированной воды и остаточных --CH₃ групп ТЭОС и АПТЭОС в области 2979-2973 см⁻¹ и --CH₂групп алифатического радикала АПТЭОС при 2936 и 2880–2874 см⁻¹ (Рисунок 38). Отсутствуют полосы поглощения эфирных С-О групп при 1164 см⁻¹, что свидетельствует о достаточно полной степени гидролиза силанов. Ο формировании силоксановых связей можно судить по наличию полос поглощения при 1127–1118 и 1062–1056 см⁻¹, а также при 866–584 см⁻¹ [188]. О протекании процесса гидролиза свидетельствует наличие широких полос поглощения –Si–OH групп в области 3600–2400 и неразрешенные полосы при 960–950 см⁻¹ [189].

Малая интенсивность этих полос при соотношении АПТЭОС:ТЭОС 0,5:0,5 (Рисунок 38б) и 0,33:0,67 (Рисунок 38в) свидетельствует о более полной конденсации –Si–OH групп. При соотношении АПТЭОС:ТЭОС 0,67:0,33 (Рисунок 38г) происходит как закономерное увеличение интенсивности полос поглощения метиленовых и аминогрупп, так и полос поглощения в области 3600– 2400 см⁻¹ вследствие увеличения содержания –Si–OH групп или адсорбированной воды в геле. Увеличение количества адсорбированной воды может быть следствием роста содержания –NH₂ групп, которые участвуют в образовании множества физических связей с молекулами H₂O и их аккумулировании в продукте. Можно ожидать, что увеличение содержания АПТЭОС в композиции золей оказывает влияние не только на структуру полученных гелей, но и на способность к сорбции полярных соединений вследствие увеличения содержания как силанольных, так и аминогрупп.



Рисунок 38 – ИК-спектры силана АПТЭОС (а) и гелей, полученных из золей при мольном соотношении ТЭОС:АПТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11 (б), 0,67:0,33:40:11 (в), 0,33:0,67:40:11 (г)

Методом ЯМР спектроскопии показано, что в изученных условиях во всех золях АПТЭОС:ТЭОС не достигается полная конверсия силанов: соотношение теоретически ожидаемой и реальной интегральной интенсивности сигнала протонов метиленовой группы этилового спирта соответствует 93–94% конверсии (Рисунок 39). Как в случае гидролиза ТЭОС в кислой среде, так и в случае гидролиза смеси силанов АПТЭОС:ТЭОС в щелочной среде выраженные сигналы протонов алкоксильных заместителей силоксанолов отсутствуют, что указывает на образование нерастворимых циклических структур.



Рисунок 39 – ¹Н ЯМР спектр золя, полученного при мольном соотношении ТЭОС:АПТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11, через 2 ч

ИК-спектры продуктов, полученных при значении pH 5–6 (с включением в состав композиций золей HNO₃) значительно отличаются от ИК-спектров, полученных при pH 11–12 (Рисунок 40). В области 3400–2400 см⁻¹ присутствует интенсивная полоса поглощения колебаний –OH и –NH₂·HNO₃ групп. При любых соотношениях силанов на спектрах присутствовали валентные и деформационные колебания –CH₃ групп в области 2979, 2898 и 1502 см⁻¹. Это свидетельствует о наличии в структуре продукта высокого содержания исходных прекурсоров, а также об относительно высоком содержании несконденсированных силанолов, на что указывает присутствие сильных полос поглощения при 3600–2800 и 1600, 941 см⁻¹.



Рисунок 40 – ИК-спектр геля, полученного при мольном соотношении ТЭОС:АПТЭОС:ИПС:H₂O 0,67:0,33:40:11:0,3

В кислой среде и в присутствии свободных –NH₂ групп в структуре силана формирование силоксанов в результате протекания процесса конденсации образующихся силанолов происходит значительно медленнее в сравнении с щелочной средой. При введении растворов кислот с целью достижения необходимого значения pH среды происходит солеобразование между –NH₂ группами и HNO₃. Таким образом можно предложить схемы процессов золь-гель перехода смеси силанов АПТЭОС:ТЭОС в щелочных (Рисунок 41а) и кислых условиях (Рисунок 41б).



Рисунок 41 – Схема золь-гель перехода смеси силанов АПТЭОС:ТЭОС в щелочной (а) и кислой среде (б)

тэос Исследование состава композиций золей влияния И АПТЭОС/ТЭОС на поверхностные свойства их ксерогелевых пленок методом краевых углов смачивания. Ожидаемо, что по причине наличия -Si-ОН групп в структуре гелей, поверхность ксерогелей на основе золей ТЭОС обладает гидрофильными свойствами и значения θ во всех случаях не превышают 90° (Таблица 13). На поверхности ксерогеля, полученного из золя с мольным соотношением ИПС:ТЭОС 7:1, присутствует множество трещин, в результате чего поверхность характеризуется высоким значением $\Delta \theta$. Увеличение соотношения ИПС:ТЭОС с 7:1 до 40:1 и уменьшение мольного соотношения Н₂О:ТЭОС до 3:1 приводит к уменьшению дефектности поверхности ксерогеля, но и к увеличению значения θ с 44,4 до 82,5°, что может быть следствием уменьшения интенсивности гидролиза силана в сильно разбавленной композиции, что было показано ранее. Увеличение мольного соотношения H₂O:TЭОС до 11:1 и сохранении мольного соотношения ИПС:ТЭОС 40:1 позволяет получить почти бездефектные ксерогелевые покрытия. Значение θ уменьшается до 60,7°, но не достигает 44,4°, как в случае ксерогеля, полученного при соотношении ИПС:ТЭОС 7:1, что подтверждает предположение об уменьшении интенсивности

гидролиза ТЭОС при разбавлении золя.

Мольное соотношение	$ heta,\circ$	$ heta_{ ext{H}},\circ$	$ heta_{ m O},$ °	$\Delta \theta$, °
1:40:3:0,07	82,5±1,7	80,2±1,0	39,1±2,1	41,1±3,1
1:40:11:0,07	60,7±2,1	61,5±1,2	44,3±1,8	17,2±3,0
1:7:11:0,07	44,4±1,9	45,2±1,3	0*	45,2±1,3
1:40:11:0,15	60,9±0,5	64,5±1,0	50,9±0,9	13,6±1,9

Таблица 13 – Значения *θ* и Δ*θ* полиуретановых покрытий, модифицированных золями, полученными при различном соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃

*поверхность ксерогеля обладала сильной адгезией к капле жидкости, что не позволяет определить средние значения

На основании полученных данных в качестве промежуточного слоя для дальнейшего исследования свойств ксерогелевых пленок на поверхности полиуретановой подложки, был выбран золь с соотношением ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:11:0,07, по причине минимального количества дефектов, образующейся ксерогелевой пленки, и достижения золем достаточно полной степени гидролиза в выбранных условиях.

Степень смачивания ксерогелевых пленок на основе золей АПТЭОС:ТЭОС, закрепленных на полиуретановой подложке с нанесенным ксерогелем ТЭОС, представлена в таблице 14. С уменьшением содержания АПТЭОС в композиции золей закономерно увеличивается гидрофобность ксерогелевых пленок. вследствие уменьшения содержания на поверхности полярных –NH₂ групп. Более того, уменьшается значение $\Delta \theta$, что указывает на большую структурную однородность поверхности покрытий. Интересно, что несмотря на общий гидрофильный характер силанов ксерогели из их смеси при определенном соотношении характеризуются высокогидрофобными свойствами. Похожее наблюдали авторы работы [190] при исследовании свойств пленок из смеси АПТЭОС и (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана, где при соотношении АПТЭОС:(3-глицидилоксипропил)триметоксисилан 2:1 авторы получили покрытия со значением *θ* 109,7°.

Таблица 14 – Характеристики смачивания поверхности полиуретановых покрытий, модифицированных ксерогелями на основе золей, полученных при различных соотношениях АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:Н₂О

Мольное соотношение	$ heta,\circ$	$\Delta heta, \circ$
0,66:0,33:40:11	90,6±1,3	113,5±2,4
0,5:0,5:40:11	138,7±1,4	68,9±5,4
0,33:0,66:40:11	157,3±2,6	16,3±4,1

Исследование поверхности ксерогелевых пленок АПТЭОС/ТЭОС методом атомно-силовой микроскопии. С целью выявления причин высоких значений θ и низкого $\Delta \theta$, поверхность ксерогелевых пленок, полученных из смеси АПТЭОС и ТЭОС в щелочной среде, на полиуретановой подложке была исследована методом АСМ (Таблица 15). Поверхность ксерогеля, полученного из золя при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11 (Рисунок 42а), характеризовалась выраженными гидрофобными свойствами. С одной стороны, это может являться следствием включения алифатического радикала АПТЭОС в развитие гидрофобного эффекта, где аминогруппа участвует в образовании физической связи [191] с гидроксильной группой под ним лежащим ксерогелем ТЭОС, что приводит к «выведению» на поверхность пропильного заместителя при атоме Si и увеличению контакта капли жидкости с ним. С другой стороны, резкое усиление гидрофобных свойств может быть следствием формирования на поверхности ксерогеля развитого рельефа (Рисунок 426), с множеством агломератов с размерами от 0,4 мкм (Рисунок 42в). Значение Ra и Rq на площади 5×5 мкм² (Рисунок 42г) уменьшается на 17% и можно считать поверхность однородной без развитой мультимодальной шероховатости, т.к. перепад высоты составил около 0,5 мкм (Рисунок 42д).

Усиливаются гидрофобные свойства ксерогелевого покрытия, полученного

из золя при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,33:0,67:40:11. Значение $\Delta \theta$ уменьшается с 68,9 до 16,3°, что может являться следствием уменьшения адгезии капли жидкости, по причине уменьшения содержания полярных –Si–OH и –NH₂ групп на поверхности ксерогеля, показанного ранее методом ИКС, и перехода поверхности в композиционное состояние (Рисунок 43а). Поверхность ксерогеля, как и в предыдущем случае, состоит из агломератов с размерами от 0,5 мкм (Рисунок 43в). Несмотря на то, что перепад высот на поверхности ксерогеля, полученного при соотношении АПТЭОС:ТЭОС 0,33:0,66 (Рисунок 43б) не сильно отличается от поверхности ксерогеля, полученного из золя при соотношении АПТЭОС:ТЭОС 0,5:0,5 (Рисунок 426), в случае поверхности ксерогеля, полученного из соотношении АПТЭОС:ТЭОС 0,33:0,66 значения шероховатости в области 5×5 мкм² отклоняются почти на 60%, что говорить 0 формировании мультимодальной шероховатости позволяет поверхности этого ксерогеля. Можно предположить, что резкое уменьшение $\Delta \theta$ и усиление гидрофобных свойств, является следствием развития шероховатости и образования пористой структуры, в которой в соответствии с моделью Касси-Бакстера может быть заперт воздух [192].

Увеличение содержания АПТЭОС в золе, полученного при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,67:0,33:40:11, приводит к потере высокогидрофобных свойств ксерогелевого покрытия и резкому росту значения $\Delta\theta$ до 113,5°. Последнее свидетельствует о сильной адгезии капли жидкости к поверхности и переходу к модели Вензела или Касси, где капля жидкости смачивает элементы рельефа поверхности.

Структура поверхности этого ксерогеля значительно отличается от полученных ранее (Рисунок 44а) и состоит из крупных сферических агломератов с размерами в более чем 2 мкм (Рисунок 44б). Значения Ra и Rq для области 5×5 мкм² не сильно отличаются, следовательно, агломераты равномерно распределены по поверхности пленки.

Таблица 15 – Характеристики смачивания и топографии полиуретановых покрытий, модифицированных ксерогелями на основе золей, полученных при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:Н₂О

Мольное	$ heta,\circ$	Общее	Общее	Значение Ra	Значение Rq
соотношение		значение	значение	для области	для области
		Ra, нм	Rq, нм	5×5 мкм ² , нм	5×5 мкм ² , нм
0,67:0,33:40:11	90,6±1,3	379,2	472,4	324,7	398,4
0,5:0,5:40:11	138,7±1,4	167,8	214,0	139,7	178,5
0,33:0,67:40:11	157,3±2,6	244,9	296,7	114,3	142,0



Рисунок 42 – АСМ изображение ксерогеля на основе золя, полученного при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11 (а) и линии профиля 1 (б) и 2 (в) поверхности; АСМ изображение (г) и линия профиля (д) той же поверхности ксерогеля площадью 5×5 мкм² (выделена рамкой)



Рисунок 43 – АСМ изображение пленки ксерогеля на основе золя, полученного при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,33:0,67:40:11 (а), линия профиля ее поверхности (б); АСМ изображение (в) и линия профиля (г) той же поверхности ксерогеля площадью 5×5 мкм² (выделена рамкой)



Рисунок 44 – АСМ изображение ксерогеля на основе золя, полученного при мольном соотношении компонентов АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,67:0,33:40:11 (а) и линии профиля поверхности 1(б)

Таким образом, при соотношении силанов АПТЭОС:ТЭОС 0,33:0,66 можно получить высокогидрофобные ксерогели с низким значением $\Delta \theta$. До некоторого максимального значения Ra и Rq значение $\Delta \theta$ тесно коррелирует с ним: чем выше параметры Ra и Rq, тем меньше значение $\Delta \theta$ и выше значение θ . Продолжение увеличение параметров шероховатости приводит К увеличению степени смачивания, что наблюдали авторы работы [193]. Авторы работы [181] отмечали, что при уменьшении или увеличения значения шероховатости до некоторого предельного значения смачивание увеличивалось. Следовательно, полученные результаты согласуются с данными работ [193] и [181]. В нашем случае область высокой гидрофобности обусловленной рельефом поверхности лежит в узком диапазоне значений Ra и Rq и составляет до 244,9 нм.

ΑΠΤЭΟС:ΤЭΟС Исследование структуры ксерогелевых пленок методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенноструктурного микроанализа. Поперечный срез полиуретанового покрытия, модифицированного системой ксерогелей (Рисунок 45 и Таблица 16), состоит из трех слоев: слой с меткой спектр 1 является слоем ксерогеля (повышенное содержание элемента Si), слой с меткой спектр 2 является полиуретановой матрицей (содержание элементов С и О характерное для органических соединений) и слой с меткой спектр 3 является алюминиевой подложкой (повышенное содержание элемента Al). На СЭМ изображении поперечного среза покрытий слой ксерогеля, полученного из золя при мольном соотношении ТЭОС:ИПС:H₂O:HNO₃ 1:40:11:0,07, визуально не отличается от ксерогеля на АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:Н₂О основе золя, полученного при соотношении 0,5:0,5:40:11, что свидетельствует об отсутствии формирования двухслойной структуры. Следовательно, слои ксерогелей на основе ТЭОС и АПТЭС:ТЭОС образуют единую систему из двух ксерогелей с толщиной не более 10 мкм.



Рисунок 45 – СЭМ изображение поперечного среза полиуретанового покрытия, поверхность которого была модифицирована ксерогелем, полученным из золя при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11

Таблица 16 – Химический состав слоев полиуретанового покрытия, модифицированного ксерогелем, полученным из золя при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11

Метка спектра	С, мас.%	О, мас.%	Si, мас.%	N, мас.%	Аl, мас.%
1	43,0	31,0	18,0	8,0	0,0
2	92,0	8,0	0,0	0,0	0,0
3	27,0	0,0	0,0	0,0	73,0

Граница раздела между ксерогелями, полученными из ранее упомянутых золей, и полиуретанового покрытия нечеткая, что может указывать на частичное проникновение ксерогеля, полученного из золя при мольном соотношении ТЭОС:ИПС:H2O:HNO3 1:40:11:0,07, в дефекты приповерхностного слоя полиуретановой подложки, вследствие чего происходит усиление адгезии этого ксерогеля к полимерной матрице и размытие границы между этими слоями. На похожий механизм адгезии ксерогеля к полимерной матрице указывают авторы работы [194].



Рисунок 46 – СЭМ изображения поверхности ксерогелей на основе золей, полученных при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O a) 0,5:0,5:40:11, б) 0,33:0,67:40:11, в) 0,67:0,33:40:11

На поверхности ксерогелевой пленки, полученной из золя при мольном соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:H₂O 0,5:0,5:40:11, присутствуют как крупные сферические включения, так и на них находящихся наноразмерные частицы, что свидетельствует о двухразмерной топографии поверхности ксерогеля (Рисунок 46а). Из золя при соотношении АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:Н₂О 0,33:0,67:40:11. была получена ксерогелевая пленка с крупными агломератами, на поверхности которой также расположены агломераты меньших размеров (Рисунок 46б). Ксерогель, при соотношении 0,67:0,33:40:11, характеризовался полученный ИЗ золя пластинчатой морфологией со множеством микрометровых частиц (Рисунок 46в). СЭМ изображения поверхности ксерогелей не только подтверждают ранее полученные изображения поверхности методом АСМ, но и дополнительно свидетельствуют о том, что частицы SiO₂ соединены в единую матрицу, где наноразмерные частицы находятся на поверхности микроразмерных агломератов.

3.3 Объемная модификация полиуретанового связующего частицами аминофункционализированного диоксида кремния

В двух предыдущих частях были исследованы полиуретановые покрытия, модифицированные КоБС и продуктами золь-гель перехода по отдельности. Показано, что введение КоБС приводит к образованию микрогетерофазной структуры и появлению насыщенных им фаз, что привело к росту значений θ и уменьшению значения $\Delta \theta$. Одновременно с этим на поверхности могут находиться фрагменты кремнийорганической фазы, однако образующийся рельеф недостаточен для развития высокогидрофобного эффекта. Продукты золь-гель перехода способны формировать на поверхности полиуретановых пленок и покрытий развитый рельеф поверхности с множеством топографических элементов, что позволяет резко увеличить значение θ и уменьшить $\Delta \theta$, но физикомеханические свойства таких покрытий неудовлетворительны. Синтез этих двух методов мог бы позволить получить полиуретановые покрытия с высоким θ , низким значением $\Delta \theta$ и удовлетворительным спектром физико-механических

Исследование строения, структуры поверхности и распределения размеров частиц SiO₂–NH₂. Для получения высокогидрофобных полиуретановых покрытий их композиции были модифицированы частицами SiO₂, на поверхности которых имеются аминогруппы, полученными ИЗ АПТЭОС:ТЭОС:ИПС:Н₂О соотношении композиции золя при мольном 0,33:0,67:40:11.

На ИК-спектре (Рисунок 47а) выделенных частиц SiO₂–NH₂ в области 3361– 3283 и 1630–1562 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения первичных аминогрупп [195]. Однако, полоса поглощения при 1630 см⁻¹ может перекрываться полосами поглощения –ОН групп адсорбированной воды [196], изопропилового спирта или силанолов [197]. Дополнительно о присутствии –NH₂ групп в частицах SiO₂ свидетельствуют полосы поглощения –CH₃ и –CH₂– групп в области 2970–2874 и 1490–1313 см⁻¹ алифатического фрагмента при атоме Si в АПТЭОС. Таким образом, в структуре частиц SiO₂–NH₂ присутствуют –NH₂, –OH и не полностью гидролизованные этоксильные группы.

Масса образца при нагреве значительно изменяется дважды: в интервале температур 50-250°С и выше 250°С (Рисунок 47б). Потеря массы в интервале температур 50-200°С обусловлена удалением легколетучих компонентов, тогда как при 250°С начинается деструкция образца, о чем свидетельствуют эндо- и экзотермические пики соответственно. Дополнительно протекании 0 окислительной деструкции органического заместителя свидетельствуют ИКспектры частиц SiO₂–NH₂, полученных после их нагревания в дериватографе до 200 и 600°С (Рисунок 47в, г). При нагреве частиц SiO₂-NH₂ до 200°С (Рисунок 47в) все ранее указанные полосы поглощения алифатических и аминогрупп присутствуют на ИК-спектре При нагреве частиц SiO₂-NH₂ до 600°С (Рисунок 47г) полосы поглощения алифатических и аминогрупп отсутствуют. Полосы поглощения – ОН групп при 3647–3411, 1630 см⁻¹, которые можно отнести к – Si– ОН группам остаются в структуре продукта даже после нагрева образца до 600°С и указывает на то что в случае невозможности конденсации силанолов они стабильны при высоких температурах.

Методом лазерного светорассеивания показано, что частицы SiO₂-NH₂ обладают сложным распределением и около 35% частиц характеризуются размером менее 0,1 мкм, 45% частиц с размером от 0,1 до 1 мкм и 20% более 1 47д). Таким образом, (Рисунок частицы SiO₂ содержат –NH₂, МКМ несконденсированные – ОН группы и алифатические группы. Последние могут принимать участие в развитии гидрофобного эффекта [198]. Также частицы содержат около 8 мас.% легколетучих компонентов, удаление которых происходит при температуре близкой к температуре разложения органических групп частиц SiO₂–NH₂.



Рисунок 47 – ИК-спектр (а) и ТГ-ДТА кривые (б) частиц SiO₂–NH₂; ИК-спектр частиц SiO₂–NH₂ после нагрева до 200°С (в) и 600°С; д) Распределение по размерам частиц SiO₂–NH₂ в золе

Исследование характера распределения размеров частиц SiO_2-NH_2 в растворе акрилового сополимера. Сложное распределение частиц SiO_2-NH_2 в растворе акрилового сополимера сохраняется после редиспергирования в любых количествах. Однако, при введении частиц SiO_2-NH_2 в раствор акрилового сополимера (SiO_2-NH_2 :Syntalat077a 1:1 мас.:мас.) происходит укрупнение размера частиц SiO_2-NH_2 (Рисунок 48) по сравнению с исходным золем (Рисунок 47д).



Рисунок 48 — Распределение размеров частиц SiO_2 —NH₂ в Synthalat077а

Изменение распределения размеров частиц может быть следствием образования физической сетки между –NH₂ группами частиц SiO₂–NH₂ и – OH/– C=O группами акрилового сополимера [199]. Последнее также приводит к нарастанию вязкости дисперсной среды и увеличению сдвиговых усилий необходимых для разрушения крупных агломератов в процессе диспергирования, что также может приводить к увеличению доли фракции свыше 1 мкм. Таким образом, добавление частиц SiO₂–NH₂ в раствор Syntalat077а приводит к интенсификации их агломерации.

Введение 2,5 мас.% КоБС в немодифицированную полимерную суспензию (SiO₂-NH₂:Synthalat077a 1:1 мас.:мас.) приводит к увеличению доли фракции от 1 до 40 мкм с 30 до 55% (Рисунок 49а). Вместе с тем увеличивается доля частиц менее 50 HM. что свидетельствует 0 диспергирующей способности кремнийорганической добавки, вероятно, по причине образования адсорбционных слоев. После введения 5,0 мас.% КоБС в немодифицированную полимерную суспензию (SiO₂-NH₂:Synthalat077a 1:1 мас.:мас.) распределение приходит к изначальному виду (Рисунок 49б), однако происходит общее укрупнение частиц суспензии, что может указывать достижение достаточной на толшины адсорбционного слоя и начало включения частиц в фазу кремнийорганического полимера. Дальнейшее увеличение содержания КоБС до 10,0 мас.% при том же соотношении приводит к резкому увеличению размера частиц диаметром 0,3–15,0 мкм (Рисунок 49в), что может быть следствием агломерации малых частиц SiO₂-NH₂ и также наблюдали авторы работы, но на примере водных дисперсий [200].



Рисунок 49 – Распределение размеров частиц SiO₂–NH₂ в полимерной суспензии содержащей КоБС: а) 2,5 мас.%, б) 5,0 мас.%, в) 10,0 мас.%

С увеличением массового соотношения частиц SiO₂–NH₂:Synthalat077a до 2:1 при содержании КобС 10,0 мас.% распределение размеров частиц приходит к виду, характерному для композиции, содержащей 5,0 мас.% КоБС и соотношением SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1 (Рисунок 50). Таким образом, с увеличением содержания частиц SiO₂–NH₂, все больше КоБС способно сорбироваться на поверхности, не оказывая существенного влияния на их размеры и распределение. При недостатке частиц КоБС формирует отдельную фазу «захватывая» в нее частицы SiO₂–NH₂, что и приводит к увеличению фракции частиц размером более 0,5 мкм. Похожее поведение частиц в полимерной смеси, наполненной углеродными нанотрубками, наблюдали авторы работы [201].



Рисунок 50 – Распределение размеров частиц в полимерной суспензии, содержащей 10,0 мас.% КоБС, при соотношении SiO₂–NH₂:Synthalat077a 2:1

Исследование влияния содержания частиц SiO₂–NH₂ на смачивание поверхности полиуретановых покрытий. Введение частиц SiO₂–NH₂ в композицию полиуретанового покрытия, не содержащую КоБС, приводит к увеличению значения θ и $\Delta \theta$ с 82,9 до 120,1° и с 34,7 до 113,5° (Таблица 17).

Рост значения θ и резкое увеличение гистерезиса свидетельствует о развитии шероховатости на поверхности покрытий. Значение относительной твердости поверхности полиуретановых покрытий, модифицированных частицами SiO₂–NH₂, уменьшилось с 0,72 до 0,23. Снижение твердости является следствием увеличения трения между поверхностью покрытия и опорными шариками маятника, что приводит к быстрому затуханию амплитуды колебания маятника и дополнительно свидетельствует о развитии шероховатости [202].

Методом ACM показано, что частицы с размерами от нескольких нм до нескольких мкм появляются на поверхности покрытия с увеличением массового соотношения SiO₂–NH₂:Synthalat077a с 0,5:1 до 2:1 (Рисунок 51а,в,д). О смачивании частиц полиуретановым связующем свидетельствует появление светлых участков на изображениях (Рисунок 516,г,е).

105



Рисунок 51 – АСМ Изображения топографии и фазового контраста поверхности полиуретановых покрытий, полученных из композиции SiO₂–NH₂:Synthalat077a 0,5:1 (а, б); 1:1 (в, г); 2:1 (д, е) мас.:мас

На поверхности покрытий присутствуют как мелкие, так и крупные агломераты и значение Ra увеличивалось с ростом содержания SiO_2-NH_2 , что подтверждает развитие шероховатости на поверхности покрытия. Увеличение шероховатости поверхности особенно выражено в случае покрытий, полученных из композиций SiO_2-NH_2 :Synthalat077a 1:1 и 2:1. Уменьшение доступного связующего приводит к тому, что частицы могут быть не полностью смочены,

что, однако, не приводит к формированию крупных агломератов на поверхности (Рисунок 51д). Отсутствие крупных агломератов, по-видимому, связано с поверхностной модификацией частиц SiO₂–NH₂ группами, что приводит к более равномерному распределению частиц по поверхности и уменьшению значения средней шероховатости. Частицы SiO₂–NH₂ в покрытии, полученном из композиции SiO₂–NH₂:Synthalat077a 0,5:1, расположены внутри полиуретановой матрицы (Рисунок 51а,б) и не оказывают значительного влияния на $\Delta\theta$. Таким образом, введение частиц SiO₂–NH₂ приводит к росту значения θ вследствие развития шероховатости.

Таблица 17 – Характеристики покрытий на композиции с различным соотношением компонентов

SiO ₂ -NH ₂ :Synthalat077a	$ heta,\circ$	$\Delta \theta$, °	Твердость	Ra, нм
			покрытий, отн. ед.	
0:1	82,9±0,8	34,7±4,1	0,72	0,6
0,5:1	96,0±0,7	39,2±0,8		3,5
1:1	117,7±1,8	105,9±2,6	0,23	152,1
2:1	120,1±1,6	113,5±2,8		118,2

Исследование влияния КоБС на степень смачивания полиуретановых покрытий, содержащих SiO₂–NH₂. Ранее было показано, что КоБС образует отдельную фазу в объеме полиуретанового покрытия и вследствие миграции к поверхности происходит увеличение значения θ [203]. Закономерно, что с увеличением содержания КоБС в покрытии происходит уменьшение $\Delta\theta$, по причине увеличения площади контакта капли жидкости с низкоэнергетическим доменом КоБС (Рисунок 28–30). Для усиления гидрофобных свойств покрытий в полиуретановые композиции, содержащие SiO₂–NH₂ вводили КоБС. Значения параметров Ra, θ и $\Delta\theta$ приведены в таблице 18.

Введение 5,0 мас.% КоБС в композицию полиуретанового покрытия с массовым соотношением SiO₂–NH₂:Synthalat077a 0,5:1 привело к росту значения θ

относительно немодифицированного покрытия на 24° (Таблица 18), что можно объяснить отсутствием развитого рельефа на поверхности покрытия (Рисунок 52а) и указывает на преимущественную физическую модификацию связующего КоБС. Значение $\Delta\theta$ характерно для немодифицированного полиуретанового покрытия и свидетельствует об адсорбции КоБС поверхностью частиц SiO₂–NH₂, что приводит к уменьшению подвижности его макромолекул и затруднению его миграции к поверхности покрытия.

Таблица 18 – Параметры смачиваемости и шероховатости поверхности покрытий с различным соотношением компонентов

SiO ₂ -NH ₂ :Synthalat077a:КоБС	$ heta,\circ$	$\Delta \theta$, °	Ra, нм
0:1:0	82,5	35,7	0,6
0:1:0,02	107,4	22,9	0,2
0:1:0,04	107,4	19,8	0,6
0:1:0,10	107,1	19,0	2,3
0.5:1:0,09	107,0	32,0	134,0
1:1:0,06	146,3	29,9	
1:1:0,12	158,2	23,7	194,0
1:1:0,25	142,7	74,5	284,0
2:1:0,17	156,5	34,1	187,0
2:1:0,37	166,2	11,9	289,0
2:1:0,58	139,8	64,6	281,0

Так как не весь КоБС сорбируется на поверхности частиц SiO₂–NH₂, то его часть может участвовать в развитии гидрофобного эффекта, что выражается в появлении светлых участков на АСМ изображениях в режиме фазового контраста (Рисунок 52б). С увеличением массового соотношения SiO₂–NH₂:Synthalat077a с 1:1 до 2:1 значение θ увеличивается до 158,2° вследствие появления частиц с адсорбированным на них КоБС на поверхности покрытия и формировании развитого рельефа (Рисунок 52в,г). При соотношении SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1

значение $\Delta\theta$ приближается к случаю, когда в полиуретановом покрытии содержится 1,.5 мас.% КоБС и дополнительно указывает на затруднение его миграции к поверхности. Для покрытий, полученных из композиций при соотношении SiO₂–NH₂:Synthalat077a 2:1 с 5,0 мас.% КоБС, характерен рост $\Delta\theta$ до 34,1°, без значительных изменений в топографии поверхности покрытий (Рисунок 52д,е). Закономерно, что при уменьшении содержания КоБС до 2,5 мас.% в покрытии, полученном из композиции SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1, происходит уменьшение значения θ без значительного изменения $\Delta\theta$. Таким образом, усиление гидрофобных свойств может происходить вследствие образования на поверхности покрытий частиц SiO₂–NH₂ с адсорбированным на них КоБС, что приводит к увеличению шероховатости. При недостаточном содержании SiO₂– NH₂ КоБС формирует отдельные области на гладкой поверхности покрытия, что объясняет более низкие значения θ .

Увеличение содержания КоБС до 10 мас.% (SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1) приводит к уменьшению значения θ с 158,2 до 142,7° и увеличению $\Delta\theta$ с 27,7 до 74,5°. Ранее [203] было показано, что в объеме покрытия образуется микрогетерофазная структура при введении КоБС. Подобное поведение КоБС может осложнять его адсорбцию на поверхности частиц SiO₂–NH₂, в результате чего только часть частиц будет смочена КоБС. Оставшаяся часть частиц SiO₂–NH₂ может быть смочена полиуретановой матрицей, что приводит к резкому росту $\Delta\theta$.
109



Рисунок 52 – АСМ изображения топографии и фазового контраста поверхности полиуретановых покрытий, полученных из композиций SiO₂– NH₂:Synthalat077a:KobC a, 6 — 0,5:1:0,09; в, г — 1:1:0,12; д, е — 2:1:0,17



Рисунок 53 – Полиуретановое покрытие с 10 мас.% КоБС и при соотношении SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1

Это предположение подтверждается АСМ изображениями (Рисунок 53), где видно укрупнение светлых областей со значительным сдвигом фазы колебания кантилевера от основной части поверхности (Рисунок 53б), что может указывать на присутствие КоБС, тогда как оставшаяся часть поверхности покрыта полиуретановым связующим. Значение Ra увеличивается с 194 до 284 нм и свидетельствует о дальнейшем развитии шероховатости на поверхности.

При увеличении массового соотношения SiO₂–NH₂:Synthalat077a до 2:1 в присутствии 10 мас.% КоБС (Рисунок 54) значение θ продолжает расти с 156,5 до 166,2°, в то время как значение $\Delta\theta$ уменьшается с 34,1 до 11,9°, а значение Ra практически не изменяется. На АСМ изображениях поверхности видны агломераты от 1 до 4 мкм (Рисунок 54а) и практически отсутствуют светлые области со значительным сдвигом фазы (Рисунок 54б). Можно ожидать, что с увеличением содержания SiO₂–NH₂ все большее количество КоБС способно сорбироваться на их поверхности, что затрудняет образование отдельных фаз КоБС внутри объема покрытия, способствуя его «равномерному» распределению по частицам. В результате чего происходит увеличение значения θ и шероховатости вследствие увеличения количества частиц SiO₂–NH₂, но без уменьшения $\Delta\theta$.



Рисунок 54 – Полиуретановое покрытие, полученное из композиции при соотношении SiO₂–NH₂:Synthalat077a 2:1 и с 10,0 мас.% КоБС

Дальнейшее увеличение содержания КоБС до 15,0 мас.% (SiO₂– NH₂:Synthalat077a 2:1) приводит к уменьшению θ с 166,2 до 139,8° и росту $\Delta \theta$ с 11,9 до 64,6°, что наблюдали ранее при содержании КоБС 10,0 мас.% и соотношении 1:1. На АСМ изоражениях в режиме фазового контраста появляются значительные отклонения в фазе колебания кантилевера (Рисунок 55б), в то время как топография значительно не изменяется (Рисунок 55а) и значение Ra составило 281 нм.



Рисунок 55 – Полиуретановое покрытие, полученное из композиции с соотношением SiO₂–NH₂:Synthalat077a 2:1 и 15,0 мас.% КоБС

Исследование модифицированных полиуретановых пленок методом топография сканирующей электронной микроскопии. Ранее показанная ACM, поверхности полиуретановых пленок, исследованная методом подтверждается СЭМ изображениями (Рисунок 56). Во всех случаях частицы SiO₂-NH₂ частично смочены полиуретановым связующим и образуют единую наполненную матрицу. В случае пленок с 5 мас.% КоБС, полученных из композиций при массовом соотношении SiO₂-NH₂:Synthalat077a 0,5:1, на поверхности присутствуют частицы с размерами 49-103 нм и отдельные агломераты частиц с размерами 256–1000 нм (Рисунок 56а,б).



Рисунок 56 – СЭМ изображения поверхности полиуретановых покрытий содержащих 5,0 мас.% КоБС и полученных при соотношении SiO₂– NH₂:Synthalat077a a,б) 0,5:1 и в,г) 2:1



Рисунок 57 – СЭМ изображения поверхности полиуретановых покрытий, полученных из композиций, содержащих 5 мас.% КоБС при соотношении SiO₂– NH₂:Synthalat077a 1:1

Такие агломераты все чаще выступают на поверхности с увеличением соотношения до 1:1 (Рисунок 57) и 2:1 (Рисунок 56в, г). Наноразмерные частицы SiO₂-NH₂ образуют агломераты с размерами до 1 мкм, которые находятся на более 20 размерами агломератах мкм, что подтверждает наличие мультимодальной шероховатости на поверхности полиуретановых покрытий. При СЭМ изображений поверхности полиуретановых покрытий с сравнении различным соотношением SiO₂–NH₂:Synthalat077a И увеличивающимся содержанием КоБС (Рисунок 58) видно, что его избыток, который не сорбировался на поверхности частиц SiO₂-NH₂, является частью связующего, что приводит к «сглаживанию» поверхности, утрате развитого рельефа и, как следствие, уменьшению значения θ [204].



Рисунок 58 – СЭМ изображения поверхности полиуретановых пленок, полученных при соотношении SiO₂–NH₂:Synthalat077a и KoEC a) 1:1 и 5,0 мас.% б) 1:1 и 10,0 мас.% в) 2:1 и 10,0 мас.% г) 2:1 и 15,0 мас.% соответственно

На срезе полиуретановой пленки (Рисунок 59), модифицированной частицами SiO₂–NH₂ и КоБС, видны как мелкие, так и крупные агломераты. Распределение наполнителя по полимерной матрице равномерно, что может являться следствием упрощения диспергирования наполнителя в связующем, показанном ранее.



Рисунок 59 – Срез полиуретановой пленки, полученной при соотношении SiO₂– NH₂:Synthalat077a 1:1 и 5,0 мас.% КоБС

Исследование влияния частиц SiO₂-NH₂ на физико-механические и физикохимические свойства покрытий, полученных модифицированных ИЗ полиуретановых композиций. Немодифицированные полиуретановые покрытия характеризовались значением адгезии, прочности к удару, изгибом и твердостью 0 баллов, 50 см, 1 мм и 2В соответственно. Прочность к удару однослойных покрытий, полученных из композиций с массовым соотноешением SiO₂- NH_2 :Synthalat 077a 0,5:1 И 1:1 меньше, чем у немодифицированного полиуретанового покрытия (Таблица 19), в то время как твердость покрытий увеличивается с ростом содержания частиц.

Содержание	SiO_2-NH_2 :	Твердость по	Прочность к	Адгезия,	Прочность
КоБС,	Synthalat	карандашу	удару, см	балл	при изгибе,
мас.%	077a				MM
0,0	0	2B	50,0	0	1
5,0	0,5:1	2Н	25,0	0	1
5,0	1:1	HB	25,0	0	1
5,0	2:1	7B	25,0	1	10

Таблица 19 – Физико-механические и физико-химические свойства однослойных модифицированных полиуретановых покрытий

Резкое уменьшение твердости и прочности к изгибу покрытия, полученного из композиции SiO₂–NH₂:Synthalat077a 2:1, является следствием недостаточного контакта частиц с полимерной матрицей вследствие недостатка связующего, что провоцирует разрушение покрытия. С увеличением соотношения SiO₂–NH₂:Synthalat 077a поверхность становилась более хрупкой вследствие наличия в объеме полиуретанового покрытия агломератов (Рисунок 59), которые могут быть не прочно связаны с полимерной матрицей (Рисунок 59). Увеличение содержания КоБС до 10 мас.% (SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1) не привело к значительному изменению твердости покрытий. В случае покрытий, полученных из композиции SiO₂–NH₂:Synthalat077a 2:1 и 10 мас.% КоБС твердость покрытия сопоставима с твердостью немодифицированного полиуретанового покрытия.

Увеличение твердости модифицированных покрытий до 2H и HB может являться следствием образования первичных и вторичных связей между компонентами полиуретана и SiO₂–NH₂. На возможность образования химических связей между –NH₂ группами на поверхности SiO₂–NH₂ и –NCO группами гексаметилдизоцианат-изоцианоурата указывает слабая амидная полоса поглощения в области 1689 см⁻¹ и увеличение интенсивности поглощения –NH– группы в области 1562 см⁻¹ продукта (Рисунок 60), полученного их прямым взаимодействием в растворе о-ксилола и инертной среде.

С целью увеличения прочности к удару полиуретановых покрытий,

модифицированных частицами SiO₂–NH₂ и КоБС, на металлический субстрат предварительно наносили немодифицированное полиуретановое покрытие.



Рисунок 60 – ИК-спектр продукта взаимодействия частиц SiO₂–NH₂ и Basonate HI 2000NG

Двухслойные покрытия, полученные композиции SiO₂-ИЗ NH₂:Synthalat077a 0,5:1, 1:1 и 2:1 с 5,0 мас.% КоБС, характеризуются высокой адгезией (0 баллов), прочностью при ударе (50 см), изгибе (1 мм) и твердостью по карандашу (HB). Не изменялись значения прочности к удару и изгибу покрытий, полученных из композиции SiO₂-NH₂:Synthalat077a 2:1 с 10 мас.% КоБС, но твердость составила ЗВ. Значение θ поверхности покрытия, полученного из SiO₂–NH₂:Synthalat077a 1:1 мас.% В присутствии 5 КоБС. композиции значительно не изменялось и составило 152° после 30 циклов истирания с нагрузкой 200 г. Однако, при дальнейшем увеличении соотношения SiO₂-NH₂:Synthalat077а до 2:1 значение θ уменьшалось до 135°. Следовательно при определенном соотношении SiO₂-NH₂:Synthalat 077а и КоБС возможно получение физико-механическими покрытий с удовлетворительными полиуретановых свойствами, высоким значением θ и его стабильностью при механическом и абразивном воздействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Показана гетерофазной возможность управления 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° 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.

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 SiO₂–NH₂ 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° и $\Delta\theta$ до 16,3°. Рост θ и уменьшение $\Delta\theta$ является совместным вкладом как алифатического заместителя от АПТЭОС, так и микрошероховатости на

поверхности покрытия. При значении pH 5–6 на основе частиц SiO₂–NH₂, несмотря на появление микрорельефа, образуются гидрофильные ксерогели, что является следствием солеобразования между аминогруппой SiO₂–NH₂ и азотной кислотой. Тем не менее, физико-механические свойства полученных ксерогелевых покрытий неудовлетворительны.

Доказано, что изменяя соотношение между КоБС и частицами SiO₂-NH₂ относительно Synthalat077а на поверхности достигаются значения θ и $\Delta \theta$ характерные для высокогидрофобных покрытий. При совместном введении КоБС и частиц SiO₂-NH₂ в Synthalat077а на поверхности полиуретанового покрытия формируются агломераты от 49 нм до 20 мкм и более. Увеличение соотношения между SiO₂–NH₂ и Synthalat077а приводит к появлению рельефа, на поверхности которого представлен КоБС, вследствие чего значение θ увеличивается до 158,2° и значение $\Delta \theta$ составляет 27,7°. Наличие аминогруппы на поверхности частиц SiO₂-NH₂ обуславливает возможность их взаимодействия с изоциантаным двухслойное отвердителем И позволяет получить полиуретановое высокогидрофобное покрытие с высокой адгезией, прочностью к удару, изгибу и стойкостью к абразивному воздействию на поверхность.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- θ краевой угол смачивания.
- $\Delta \theta$ гистерезис краевого угла смачивания.
- $\theta_{\rm H}$ краевой угол натекания.
- *θ*₀ краевой угол оттекания.
- ЛТК линия трехфазного контакта.
- *п*_е давление растекания.
- σ поверхностное натяжение.
- *у* удельная поверхностная энергия.
- G общая свободная энергия.
- *G*_s свободная поверхностная энергия.
- *θ*_Ю краевой угол смачивания по модели Юнга.
- $\sigma_{\rm T\Gamma}$ поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-газ.
- σ_{TK} поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-жидкость.
- $\sigma_{\text{ЖГ}}$ поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-газ.
- W_{АДГ} работа адгезии жидкости к твердому телу.
- *W*_{КОГ} работа когезии жидкости.
- *θ*_в краевой угол смачивания по модели Вензела.
- *у*_{ТГ} удельная поверхностная энергия на границе раздела твердое тело-газ.
- утж удельная поверхностная энергия на границе раздела твердое тело-

жидкость.

- *у*_{ЖГ} удельная поверхностная энергия на границе раздела жидкость-газ.
- *г* параметр шероховатости.
- *А*_Р реальная площадь контакта жидкости с поверхностью.

Ап — проекция реальной площади контакта жидкости на поверхность ее контакта.

*W*_{АДГО} — работа адгезии жидкости к твердому телу при оттекании с нее

жидкости.

W_{АДГН} — работа адгезии жидкости к твердому телу при натекании на нее жидкости.

*θ*_К — краевой угол смачивания по модели Касси.

 $\Phi_{\rm n}$ — площадь контакта жидкости с
 n доменом на поверхности твердого тела.

*θ*_{КБ} — краевой угол смачивания по модели Касси-Бакстера.

*r*₁ — параметр шероховатости, зависящий от глубины проникновения жидкости между топографическими элементами.

Ф_т — относительная площадь контакта капли жидкости с твердой гладкой поверхностью.

КС — композиционное состояние капли жидкости на поверхности твердого тела.

НКС — некомпозиционное состояние капли жидкости на поверхности твердого тела.

Ф — граничный угол топографического элемента.

*θ*_{ЮК} — критический краевой угол смачивания по модели Юнга.

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия.

СЭМ-РСМА — сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгеноспектральным микроанализом.

АСМ — атомно-силовая микроскопия.

ИКС — фурье-инфракрасная спектроскопия.

ЯМР — спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

ТГ-ДТА — совмещенный термогравиметрический и дифференциальнотермический анализ.

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия.

КоБС — кремнийорганический блок-сополимер.

ТЭОС — тетраэтоксисилан.

АПТЭОС — 3-аминопропилтриэтоксисилан.

SiO₂–NH₂ — аминофункционализированный диоксид кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Li, D-W. Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance / D-W. Li, H-Y. Wang, Y. Liu, D-S. Wei, Z-X. Zhao // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 367. – P. 169–179.

 Zhang, X. Robust superhydrophobic epoxy composite coating prepared by dual interfacial enhancement / X. Zhang, Z. Liu, Y. Li, C. Wang, Y. Zhu, H. Wang, J. Wang // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 371. – P. 276–285.

3. Celik, N. Fabrication of robust superhydrophobic surfaces by one-step spray coating: Evaporation driven self-assembly of wax and nanoparticles into hierarchical structures / N. Celik, I. Torun, M. Ruzi, A. Esidir, M.S. Onses // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 396. – ID 125230.

4. Ponnupandian, S. Poss and fluorine containing nanostructured block copolymer; synthesis via raft polymerization and its application as hydrophobic coating material / S. Ponnupandian, A. Chakrabarty, P. Mondal, R. Hoogenboom, A.B. Lowe, N.K. Singha // European Polymer Journal. – 2020. – Vol. 131. – ID 109679.

5. Gao, J. Facile preparation of hybrid microspheres for super-hydrophobic coating and oil- water separation / J. Gao, X. Huang, H. Xue, L. Tang, R.K.Y. Li // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 326. – P. 443–453.

Li, C. Fabrication and characterization of a TiO₂/polysiloxane resin composite coating with full-thickness super-hydrophobicity / C. Li, Y. Sun, M. Cheng, S. Sun, S. Hu // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 333. – P. 361–369.

Das, A. A brief discussion on advances in polyurethane applications / A.
 Das, P. Mahanwar. - 2020. - Vol. 3. - № 3. - P. 93-101.

8. Agnol, L.D. UV-curable waterborne polyurethane coatings: A state-ofthe-art and recent advances review / L.D. Agnol, F.T.G. Dias, H.L. Ornaghi Jr, M. Sangermano, O. Bianchi // Progress in Organic Coatings. – 2021. – Vol. 154. – ID 106156. 9. Akindoyoa, J.O. Polyurethane types, synthesis and applications-a / J.O. Akindoyoa, M.D.H. Bega, S. Ghazalia, M.R. Islamb, N. Jeyaratnama, A.R. Yuvarajc // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 115. – P. 114453–114482.

10. Panda, S.S. A review on waterborne thermosetting polyurethane coatings based on castor oil: synthesis, characterization, and application / S.S. Panda, B.P. Panda, S.K. Nayak, S. Mohanty // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2018. – Vol. 57. – N_{2} 6. – P. 500–522.

11. Noreen, A. Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review / A. Noreen, K.M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, M.J. Saif // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 33. – № 2. – P. 388–400.

12. Farshchi, N. Polyurethane powder coatings: A review of composition and characterization / N. Farshchi, M. Gedan-Smolka // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59. – № 34. – P. 15121–15132.

13. Chattopadhyay, D.K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications / D.K. Chattopadhyay, KVSN Raju // Progress in polymer science. $-2007. - Vol. 32. - N_{\odot} 3. - P. 352-418.$

14. Sethi, S.K. Recent progress in super hydrophobic/hydrophilic selfcleaning surfaces for various industrial applications: a review / S.K. Sethi, Manik G // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2018. – Vol. 57. – № 18. – P. 1932– 1952.

15. Das, S. A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: recent development and applications / S. Das, S. Kumar, S.K. Samal, S. Mohant, S.K Nayak // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – № 8. P. 2727–2745.

16. Drelich, J. W. Contact angles: History of over 200 years of open questions
/ J.W. Drelich, L. Boinovich, E. Chibowski, C.D. Volpe, L. Hołysz, A. Marmur, S. Siboni // Surface Innovations. – Vol. 8. – № 1–2. – P. 3–27.

17. Marmur, A. Super-hydrophobic surfaces: Methodological considerations for physical design / A. Marmur, S. Kojevnikova // Journal of colloid and interface

science. - 2020. - Vol. 568. - P. 148-154.

18. Gao, L. An attempt to correct the faulty intuition perpetuated by the wenzel and cassie «laws»/ L. Gao, T.J. McCarthy // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – N_{\odot} 13. – P. 7249–7255.

Marmur, A. Surface tension of an ideal solid: What does it mean? / A.
 Marmur // Current Opinion in Colloid Interface Science. – 2021. – Vol. 51. – ID.
 101388.

20. Erbil, H.Y. Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: problems and perspectives / H.Y. Erbil // Langmuir. – 2020. – Vol. 36. – № 10. – P. 2493–2509.

21. Gang, W. Nonflammable superhydrophobic paper with biomimetic layered structure exhibiting boiling-water resistance and repairable properties for emulsion separation / W. Gang, G. ZhiGuang // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6. – N_{2} 16. – P. 7042–7052.

22. Cao, M. Hot water-repellent and mechanically durable superhydrophobic mesh for oil/water separation / M. Cao, X. Luo, H. Ren, J. Feng // Journal of colloid and interface science. – 2018. – Vol. 512. – P. 567–574.

23. Wang, Z. Mechanically durable and self-healing super-hydrophobic coating with hierarchically structured kh570 modified SiO₂-decorated aligned carbon nanotube bundles / Z. Wang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 408. – ID. 127263.

24. Drelich, J. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique / J. Drelich // Surface innovations. -2013. - Vol. 1. - No. 4. - P. 248-254.

25. Huhtamäki, T. Surface- wetting characterization using contact-angle measurements / T. Huhtamäki, X. Tian, J.T. Korhonen, H.A.R. Robin // Nature protocols. – 2018. – Vol. 13. – № 7. – P. 1521–1538.

26. Li, M. A robust and versatile superhydrophobic coating: Wear-resistance study upon sandpaper abrasion / M. Li, Y. Li, F. Xue, X. Jing // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 480. – P. 738–748.

27. Osterhof, H.J. Three fundamental types of wetting. adhesion tension as the measure of the degree of wetting / H.J. Osterhof, F.E. Bartell // The Journal of Physical Chemistry. -2002. - Vol. 34. $- N_{2}$ 7. - P. 1399–1411.

28. Melrose, J.C. On the thermodynamic relations between immersional and adhesional wetting / J.C. Melrose // Journal of colloid science. $-1965. - Vol. 20. - N_{\odot}$ 8. -P. 801-821.

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

30. Liu, J. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review / J. Liu, X. Fang, C. Zhu, X. Xing, G. Cui, Z. Li // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 607. – ID. 125498.

31. Eick, J.D. Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces. /
J.D Eick, R.J. Good, A.W. Neumann // Journal of Colloid and Interface Science. –
1975. – Vol. 53. – № 2. – P. 235–248.

32. De Souza, E. J. Effect of contact angle hysteresis on the measurement of capillary forces / E.J. De Souza, L. Gao, T.J. McCarthy, E. Arzt, A.J. Crosby // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – № 4. – P. 1391–1396.

33. Kwok, D. Y. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension / D.Y. Kwok, A.W. Neumann // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2000. - Vol. 161. - N $_{2}$ 1. - P. 31–48.

34. Morra, M. Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements / M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi // Advances in Colloid and Interface Science. – 1990. – Vol. 32. – № 1. – P. 79–116.

35. Jiang, Y. Thermodynamic analysis on wetting states and wetting state transitions of rough surfaces / Y. Jiang, J. Lian, Z. Jiang, Y. Li, C. Wen // Advances in Colloid and Interface Science. – 2020. – Vol. 278. – ID. 102136.

36. Pease, D.C. The significance of the contact angle in relation to the solid surface / D.C. Pease // The Journal of Physical Chemistry. – 1945. – Vol. 49. – № 2. – P. 107–110.

37. Johnson, Jr R.E. Conflicts between gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor / Jr R.E. Johnson // The Journal of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 63. – № 10. – P. 1655–1658.

38. Schwartz, A.M. Capillarity-theory and practice / A.M. Schwartz // Industrial and Engineering Chemistry. – 1969. – Vol. 61. – P. 10–21.

39. Marmur, A. Line tension and the intrinsic contact angle in solid–liquid– fluid systems / A. Marmur // Journal of colloid and interface science. – 1997. – Vol. $186. - N_{\odot} 2. - P. 462-466.$

40. Gaydos, J. The dependence of contact angles on drop size and line tension
/ J. Gaydos, A.W. Neumann // Journal of colloid and interface science. – 1987. – Vol.
120. – № 1. – P. 76–86.

41. Pethica, B. The contact angle equilibrium / B. Pethica // Journal Colloid Interface Science. – 1977. – Vol. 62. – № 3. – P. 567–569.

42. Drelich, J.W. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements / J.W. Drelich // Advances in colloid and interface science. -2019. - Vol. 267. - P. 1-14.

43. Erbil, H.Y. Determination of spreading pressure and its effect on polymer surface tension from contact angle data. Combination of the two-liquid contact angle method with the one-liquid contact angle method / H.Y. Erbil // Journal of Adhesion Science and Technology. – 1989. – Vol. 3. – N_{2} 1. – P. 29–38.

44. Rodríguez-Valverde, M.A. A new model to estimate the young contact angle from contact angle hysteresis measurements / M.A. Rodríguez-Valverde, F.J.M. Ruiz-Cabello, P.M. Gea-Jódar, H. Kamusewitz, M.A. Cabrerizo-Vílchez // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 365. – \mathbb{N}° 1–3. – P. 21–27.

45. Dorris, G.M. Adsorption, spreading pressure, and london force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces / G.M. Dorris, D.G.

Gray // Journal of colloid and interface science. – 1979. – Vol. 71. – № 1. – P. 93–106.

46. Chen, Y.L. Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces / Y.L. Chen, C.A. Helm, J.N. Israelachvili // The journal of physical chemistry. – 1991. – Vol. 95. – № 26. – P. 10736–10747.

47. Wolansky, G. Apparent contact angles on rough surfaces: the wenzel equation revisited / G. Wolansky, A. Marmur // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – Vol. 156. – № 1–3. – P. 381–388.

48. Meiron, T.S. Contact angle measurement on rough surfaces / T.S. Meiron, A. Marmur, I.S. Saguy // Journal of colloid and interface science. -2004. - Vol. 274. - No 2. - P. 637–644.

49. Marmur, A. Contact angle equilibrium: the intrinsic contact angle / A. Marmur // Journal of adhesion science and technology. – 1992. – Vol. 6. – N $_{0}$ 6. – P. 689–701.

50. Gao, L. How wenzel and cassie were wrong / L. Gao, T.J. McCarthy // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – № 7. – P. 3762–3765.

51. Shardt, N. Gibbsian thermodynamics of wenzel wetting (Was wenzel wrong? Revisited) / N. Shardt, J.A.W. Elliott // Langmuir. – 2019. – Vol. 36. – № 1. – P. 435–446.

52. Wenzel, R.N. Surface roughness and contact angle / R.N. Wenzel // The Journal of Physical Chemistry. – 1949. – Vol. 53. – № 9. – P. 1466–1467.

53. Egorov, S.A. When does wenzel's extension of young's equation for the contact angle of droplets apply? A density functional study / S.A. Egorov, K. Binder // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152. – N_{2} 19. – ID. 194707.

54. Sánchez-Balderas, G. On the usefulness of the equation of state approach for contact angles on rough surfaces / G. Sánchez-Balderas, E. Pérez // Applied Physics A. -2020. – Vol. 126. – No 1. – P. 1–5.

55. Good, R.J. A thermodynamic derivation of wenzel's modification of young's equation for contact angles; together with a theory of hysteresis / R.J. Good // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74. – N_{2} 20. – P. 5041–

5042.

56. Erbil, H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review / H.Y. Erbil // Surface Science Reports. -2014. - Vol. 69. - No 4. - P. 325–365.

57. Marmur, A. When wenzel and cassie are right: reconciling local and global considerations / A. Marmur, E. Bittoun // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – № 3. – P. 1277–1281.

58. Panchagnula M.V. Comment on how wenzel and cassie were wrong by
Gao and McCarthy / M.V. Panchagnula, S. Vedantam // Langmuir. – 2007. – Vol. 23.
– № 26. – P. 13242–13242.

59. McHale, G. Contact-angle hysteresis on super-hydrophobic surfaces / G. McHale, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – № 23. – 10146–10149.

60. Gao, L. «Artificial lotus leaf» prepared using a 1945 patent and a commercial textile / L. Gao, T.J. McCarthy // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – № 14. – P. 5998–6000.

61. Lam, C.N. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis / C.N Lam, R. Wu, D. Li, M. Hair, A. Neumann // Advances in Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 96. – № 1–3. – P. 169–191.

62. Eral, H.B Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications / H.B. Eral, D.J.C.M.T. Mannetje, J.M. Oh // Colloid and polymer science. – 2013. – Vol. 291. – № 2. – P. 247–260.

63. Lu, G. A critical review of dynamic wetting by complex fluids: from newtonian fluids to non-newtonian fluids and nanofluids / G. Lu, X-D. Wang, Y-Y. Duan // Advances in colloid and interface science. – 2016. – Vol. 236. – P. 43–62.

64. Neumann, A.W. Thermodynamics of contact angles. I. Heterogeneous solid surfaces / A.W. Neumann, R.J. Good // Journal of Colloid and Interface Science.
– 1972. – Vol. 38. – № 2. – P. 341–358.

65. Li, W. A thermodynamic approach for determining the contact angle

hysteresis for superhydrophobic surfaces / W. Li, A. Amirfazli // Journal of colloid and interface science. – 2005. – Vol. 292. – № 1. – P. 195–201.

66. Gao, L. Contact angle hysteresis explained / L. Gao, T.J. McCarthy // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – № 14. – P. 6234–6237.

67. Dettre R.H. Contact angle hysteresis: II. Contact angle measurements on rough surfaces / R.H. Dettre, R.E. Jr. Johnson // Advances in Chemistry. – 1964. – Vol. 43. – P. 136–144.

68. Murakami, D. Wetting transition from the cassie-baxter state to the wenzel state on textured polymer surfaces / D. Murakami, J. Hiroshi, A. Takahara // Langmuir. -2014. -Vol. 30. $-N_{2}$ 8. -P. 2061–2067.

69. Ellinas, K. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review / K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides // Advances in colloid and interface science. – 2017. – Vol. 250. – P. 132–157.

70. Milne, A.J.B. The cassie equation: How it is meant to be used / A.J.B. Milne, A. Amirfazli // Advances in colloid and interface science. -2012. - Vol. 170. - No 1-2. - P. 48-55.

71. Cassie, A.B.D. Contact angles / A.B.D. Cassie // Discussions of the Faraday society. - 1948. - Vol. 3. - P. 11-16.

72. Whyman, G. The rigorous derivation of young, cassie-baxter and wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon / G. Whyman,
E. Bormashenko, T. Stein // Chemical Physics Letters. – 2008. – Vol. 450. – № 4–6. –
P. 355–359.

73. Cassie, A.B.D. Wettability of porous surfaces / A.B.D. Cassie, SJ.To.T.F.S. Baxter // Transactions of the Faraday society. – 1944. – Vol. 40. – P. 546–551.

74. David, R. Computation of the wetting properties of randomly structured superhydrophobic surfaces / R. David, A.W. Neumann // The Journal of Physical Chemistry C. -2012. -Vol. 116. $-N_{2}$ 31. -P. 16601–16608.

75. Marmur, A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability / A. Marmur // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – № 9. – P. 3517–3519.

76. Choi, W. A modified cassie-baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces / W. Choi, A. Tuteja, J.M. Mabry, R.E. Cohen, G.H. McKinley // Journal of colloid and interface science. – 2009. – Vol. 339. – № 1. – P. 208–216.

77. Erbil, H.Y. and C Elif Cansoy. Range of applicability of the wenzel and cassie- baxter equations for superhydrophobic surfaces / H.Y. Erbil, C.E. Cansoy // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – № 24. – P. 14135–14145.

78. Fang, G. Understanding the edge effect in wetting: a thermodynamic approach / G. Fang, A. Amirfazli // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – № 25. – P. 9421–9430.

79. Fihri, A. Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A review / A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi, G. Alabedi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 520. – P. 378–390.

80. Mozumder, M.S. Abdel-Hamid I Mourad, Hifsa Pervez, and Riham Surkatti. Recent developments in multifunctional coatings for solar panel applications: A review / M.S. Mozumder, A.H.I. Mourad, H.Pervez, R.Surkatti // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2019. – Vol. 189. – P. 75–102.

81. Ghosh, U.U. Replicating and resolving wetting and adhesion characteristics of a rose petal / U.U. Ghosh, S. Nair, A. Das, R. Mukherjee, S. DasGupta // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Vol. 561. – P. 9–17.

82. Chakraborty, M. The wetting state of water on a rose petal / M. Chakraborty, J.A. Weibel, J.A. Schaber, S.V. Garimella // Advanced Materials Interfaces. -2019. -Vol. 6. $-N_{2} 17$. -ID. 1900652.

83. Ou, J. Wetting transition on textured surfaces: A thermodynamic approach
/ J. Ou, G. Fang, W. Li, A. Amirfazli // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. –
Vol. 123. – № 39. – P. 23976–23986.

84. Patankar, N.A Transition between superhydrophobic states on rough surfaces / N.A. Patankar // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – № 17. – P. 7097–7102.

85. Quéré, D. Wetting and roughness / D. Quéré // Annual review of materials
research. - 2008. - Vol. 38. - № 1. - P. 71-99.

86. Antonini, C. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems / C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo, A. Amirfazli // Cold regions science and technology. – 2011. – Vol. 67. – № 1-2. – P. 58–67.

87. Piscitelli, F On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications / F. Piscitelli, F. Tescione, L. Mazzola, G. Bruno, M. Lavorgna // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 472. – P. 71–81.

88. Qi, Y. Robust superhydrophobic surface for anti-icing and cooling performance: Application of fluorine-modified TiO₂ and fumed SiO₂ / Y. Qi, Z. Yang,
W. Huang, J. Zhang // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 538. – ID. 148131.

89. Pan, S. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion / S. Pan, N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 389. – P. 547–553.

90. Kim, M-H. Frosting characteristics on hydrophobic and superhydrophobic surfaces: A review / M-H. Kim, H. Kim, K-S. Lee, D.R. Kim // Energy Conversion and Management. – 2017. – Vol. 138. – P. 1–11.

91. Eykens, L. Membrane synthesis for membrane distillation: A review / L. Eykens, K. de Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, B.V. der Bruggen // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 182. – P. 36–51.

92. Yuan, H. Simple water tunable polyurethane microsphere for superhydrophobic dip-coating and oil- water separation / H. Yuan, Y. Pan, X. Wang, Q. Chen, Q. Hu, C. Shao, Z. Guo, C. Liu, C. Shen, X. Liu // Polymer. – 2020. – Vol. 204. – ID. 122833.

93. Lin, B. Superhydrophobic modification of polyurethane sponge for the oil-water separation // B. Lin, J. Chen, Z-T. Li, F-A. He, D-H. Li // Surface and coatings technology. – 2019. – Vol. 359. – P. 216–226.

94. Yu, T. Preparation of magnetic, superhydrophobic/superoleophilic polyurethane sponge: Separation of oil/water mixture and demulsification / T. Yu, F.

Halouane, D. Mathias, A. Barras, Z. Wang, A. Lv, S. Lu, W. Xu, D. Meziane, N. Tiercelin // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 384. – ID. 123339.

95. Eduok, U. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of pdms functional materials / U. Eduok, O. Faye, J. Szpunar // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 111. – P. 124–163.

96. Montemor, M.D.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances / M.D.F. Montemor // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 258. – P. 17–37.

97. He, Z. Inhibition of acid undercutting of inorganic/organic hybrid polyurethane coatings / Z. He, X. Li, M.D. Soucek, H. Castaneda // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 134. – P. 169–176.

98. Cheng, Y. Preparation and performance test of the super-hydrophobic polyurethane coating based on waste cooking oil / Y. Cheng, D. Miao, L. Kong, J. Jiang, Z. Guo // Coatings. – 2019. – Vol. 9. – № 12. – ID. 861.

99. Shen, Y. Superhydrophobic f-sio2@ pdms composite coatings prepared by a two- step spraying method for the interface erosion mechanism and anti-corrosive applications / Y. Shen, K. Li, H. Chen, Z. Wu, Z. Wang // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 413. – ID. 127455.

100. Pourhashem, S. Polymer/inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review / S. Pourhashem, F. Saba, J. Duan, A. Rashidi, F. Guan, E.G. Nezhad, B. Hou // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – Vol. 88. – P. 29–57.

101. Townsin, R.L. The ship hull fouling penalty / R.L. Townsin // Biofouling.
-2003. - Vol. 19. - № S1. - P. 9-15.

102. Buskens, P. A brief review of environmentally benign antifouling and foul-release coatings for marine applications / P. Buskens, M. Wouters, C. Rentrop, Z. Vroon // Journal of Coatings Technology and Research. – 2013. – Vol. 10. – \mathbb{N} 1. – P. 29–36.

103. Verma, S. A review on protective polymeric coatings for marine applications / S. Verma, S. Mohanty, S.K. Nayak // Journal of Coatings Technology

and Research. – 2019. – Vol. 16. – № 2. – P. 307–338.

104. Ganesh, V.A. A review on self-cleaning coatings / V.A. Ganesh, H.K.
Raut, A.S. Nair, S. Ramakrishna // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21.
– № 41. – P. 16304–16322.

105. Vazirinasab, E. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review / E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 341. – P. 40–56.

106. Cheng, Y. Facile preparation of high density polyethylene superhydrophobic/superoleophilic coatings on glass, copper and polyurethane sponge for self-cleaning, corrosion resistance and efficient oil/water separation / Y. Cheng, B. Wu, X. Ma, S. Lu, W. Xu, S. Szunerits, R. Boukherroub // Journal of colloid and interface science. – 2018. – Vol. 525. – P. 76–85.

107. Yesudass, S.A. Facile synthesis of bio-sourced polyurethane-fluorosilane modified tio2 hybrid coatings for high- performance self-cleaning application / S.A. Yesudass, S. Mohanty, S.K. Nayak // Journal of Polymer Research. – 2018. – Vol. 25. – $N_{2} 2. - P. 1-10.$

108. Mohamed, A.M.A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review / A.M.A Mohamed, A.M. Abdullah, N.A. Younan // Arabian journal of chemistry. -2015. - Vol. 8. - N $_{2}$ 6. - P. 749–765.

109. Noreen, A. Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review / A. Noreen, S. Tabasum, A.F. Zahoor // Progress in Organic Coatings. – 2016. – Vol. 91. – P. 25–32.

110. Selim, M.S. Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings / M.S. Selim, M.A Shenashen, S.A. El-Safty, S.A Higazy, M.M. Selim, H. Isago // Progress in Materials Science. – 2017. – Vol. 87. – P. 1–32.

111. Zhao, X. Environmentally benign and durable superhydrophobic coatings based on SiO₂ nanoparticles and silanes / X. Zhao, Y. Li, B. Li, T. Hu, Y. Yang, L. Li, J. Zhang // Journal of colloid and interface science. – 2019. – Vol. 542. – P. 8–14.

112. Pedna, A. Obtaining SiO_2 -fluorinated pla bionanocomposites with application as reversible and highly-hydrophobic coatings of buildings // Progress in

Organic Coatings. - 2016. - Vol. 90. - P. 91-100.

113. Zhu, K. Fabrication of durable superhydrophobic coatings based on a novel branched fluorinated epoxy / K. Zhu, J. Zhang, H. Zhang, H. Tan, W. Zhang, Y. Liu, H. Zhang, Q. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 351. – P. 569–578.

114. Jeong, K-M. Highly transparent, organic- inorganic hybrid uv-curable coating materials with amphiphobic characteristics / K-M. Jeong, S.S. Park, S. Nagappan, G. Min, Y. Zhang, M. Qu, Y. Zhang, C-S. Ha // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 134. – P. 323–332.

115. Zha, J. Superhydrophobicity of polymer films via fluorine atoms covalent attachment and surface nano-texturing / J. Zha, S.S. Ali, J. Peyroux, N. Batisse, D. Claves, M. Dubois, A.P. Kharitonov, G. Monier, T. Darmanin, F. Guittard // Journal of Fluorine Chemistry. – 2017. – Vol. 200. – P. 123–132.

116. Peng, H. Synthesis and application of fluorine-containing polymers with low surface energy / H. Peng // Polymer Reviews. – 2019. – Vol. 59. – № 4. – P. 739–757.

117. Zhao, H. Preparation and characterization of polyurethanes with crosslinked siloxane in the side chain by sol-gel reactions / H. Zhao, T-H. Hao, G-H. Hu, D. Shi, D. Huang, T. Jiang, Q-C. Zhang // Materials. -2017. - Vol. 10. - No 3. - ID. 247.

118. Jena, K.K. Highly branched graphene siloxane- polyurethane-urea (puurea) hybrid coatings / K.K Jena, R. Narayan, S.M. Alhassan // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 111. – P. 343–353.

119. Wu, G. Preparation and properties of super hydrophobic films from siloxane-modified two-component waterborne polyurethane and hydrophobic nano SiO_2 / G. Wu, D. Liu, J. Chen, G. Liu, Z. Kong. // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 127. – P. 80–87.

120. Barroso, G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings-a review / G. Barroso, Q. Li, R.K. Bordia, G. Motz // Journal of materials chemistry A. -2019. - Vol. 7. $- N_{2} 5$. - P. 1936–1963.

121. Nguyen, H.H. Rendering hydrophilic glass-ceramic enamel surfaces

hydrophobic by acid etching and surface silanization for heat transfer applications / H.H. Nguyen, S. Wan, K.A. Tieu, H. Zhu, S.T. Pham // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 370. – P. 82–96.

122. Yu, E. Extreme wettability of nanostructured glass fabricated by nonlithographic, anisotropic etching / E. Yu, S-C. Kim, H.J. Lee, K.H. Oh, M-W. Moon // Scientific reports. -2015. -Vol. 5. $-N_{2}$ 1. -P. 1–6.

123. Barthwal, S. Fabrication of robust and durable slippery anti-icing coating on textured superhydrophobic aluminum surfaces with infused silicone oil / S. Barthwal, B. Lee, S-H. Lim // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 496. – ID. 143677.

124. Arukalam, I.O. Nanostructured superhydrophobic polysiloxane coating for high barrier and anticorrosion applications in marine environment / I.O. Arukalam, E.E. Oguzie, Y.Li // Journal of colloid and interface science. – 2018. – Vol. 512. – P. 674–685.

125. Wu, Y-L. An extremely chemical and mechanically durable siloxane bearing copolymer coating with self-crosslinkable and anti- icing properties / Y-L Wu, W. She, D. Shi, T. Jiang, T-H. Hao, J. Liu, Q-C. Zhang, J. You, R.K.Y. Li // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 195. – ID. 108031.

126. Vidal, K. The synthesis of a superhydrophobic and thermal stable silica coating via sol-gel process / K. Vidal, E. Gómez, A.M. Goitandia, A. Angulo- Ibáñez, E. Aranzabe // Coatings. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 627.

127. Xu, J. Superhydrophobic silica antireflective coatings with high transmittance via one-step sol-gel process / J. Xu, Y. Liu, W. Du, W. Lei, X. Si, T. Zhou, J. Lin, L. Peng // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 631. – P. 193–199.

128. Yu, F. Preparation and uv aging of nano- SiO₂/fluorinated polyacrylate polyurethane hydrophobic composite coating / F. Yu, J. Gao, C. Liu, Y. Chen, G. Zhong, C. Hodges, M. Chen, H. Zhang // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 141. – ID. 105556.

129. 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.

130. Wang, X. The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings / X. Wang, J. Hu, Y. Li, J. Zhang, Y. Ding // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – Vol. 176. – P. 14–19.

131. Zeng, T. Facile fabrication of durable superhydrophobic and oleophobic surface on cellulose substrate via thiol-ene click modification / T. Zeng, P. Zhang, X. Li, Y. Yin, K. Chen, C. Wang // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 493. – P. 1004–1012.

132. Zhang, Z-P. Synthesis of polydimethylsiloxane-modified polyurethane and the structure and properties of its antifouling coatings / Z-P. Zhang, X-F. Song, L-Y. Cui, Y-H. Qi // Coatings. – 2018. – Vol. 8. – N_{2} 5. – ID. 157.

133. Akuzov, D. Sharply reduced biofilm formation from cobetia marina and in black sea water on modified siloxane coatings / D. Akuzov, L. Franca, I. Grunwald, T. Vladkova // Coatings. – 2018. – Vol. 8. – № 4. – ID. 136.

134. Sebastin, A.Y. Synthesis and characterization of eco-friendly siloxanesemifluorinated polyurethane coatings for underwater application / A.Y. Sebastin, S. Mohanty, S.K. Nayak // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – Vol. 136. – $\mathbb{N}_{27.}$ – ID. 47720.

135. Khan, A. Self-healing and self-cleaning clear coating / A. Khan, K. Huang, M.G. Sarwar, K. Cheng, Z. Li, M.O. Tuhin, M. Rabnawaz // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – Vol. 577. – P. 311–318.

136. Lei, L. Transparent omniphobic polyurethane coatings containing partially acetylated β - cyclodextrin as the polyol / L. Lei, J. Buddingh, J. Wang, G. Liu // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 380. – ID. 122554.

137. Mihelčič, M. Influence of silsesquioxane addition on polyurethane-based protective coatings for bronze surfaces / M. Mihelčič, M. Gaberšček, G.D. Carlo, C. Giuliani, M.S. de Luna, M. Lavorgna, A.K. Surca // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 467. – P. 912–925.

Rahimi, A. Amphiphilic zwitterionic-pdms-based surface- modifying additives to tune fouling-release of siloxane-polyurethane marine coatings / A. Rahimi, S.J. Stafslien, L. Vanderwal, J.A. Finlay, A.S. Clare, D.C. Webster // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 149. – ID. 105931.

139. Ueda, Y. Hybrid polyurethanes composed of isobutyl-substituted opencage silsesquioxane in the main chains: synthesis, properties and surface segregation in a polymer matrix / Y. Ueda, H. Imoto, A. Okada, H. Xu, H. Yamane, K. Naka // Polymer Chemistry. – 2021. – Vol. 12. – N_{2} 19. – P. 2914–2922.

140. Gu, J. Robust hydrophobic polyurethane fibrous membranes with tunable porous structure for waterproof and breathable application / J. Gu, H. Gu, J. Cao, S. Chen, N. Li, J. Xiong // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 589– 597.

141. Nguyen, B.Q.H. Realizing the flexible and transparent highlyhydrophobic film through siloxane functionalized polyurethane-acrylate micro-pattern / B.Q.H. Nguyen, A. Shanmugasundaram, T-F. Hou, J. Park, D-W. Lee // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 373. – P. 68–77.

142. C. Xie. Zno/acrylic polyurethane nanocomposite superhydrophobic coating on aluminum substrate obtained via spraying and co-curing for the control of marine biofouling / C. Xie, C. Li, Y. Xie, Z. Cao, S. Li, J. Zhao, M. Wang // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 22. – ID. 100833.

143. Guo, J. Preparation of a wear- resistant, superhydrophobic SiO₂/silicone-modified polyurethane composite coating through a two-step spraying method / J. Guo,
C. Wang, H. Yu, X. Li // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 146. – ID.
105710.

144. Carreño, F. Synthesis and characterization of superhydrophobic surfaces prepared from silica and alumina nanoparticles on a polyurethane polymer matrix / F. Carreño, M.R. Gude, S. Calvo, O.R.D.L. Fuente, N. Carmona // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 135. – P. 205–212.

145. Uzoma, P.C. Superhydrophobicity, conductivity and anticorrosion of robust siloxane-acrylic coatings modified with graphene nanosheets / P.C. Uzoma, F. Liu, L. Xu, Z. Zhang, E-H. Han, W. Ke, I.O. Arukalam // Progress in Organic

Coatings. - 2019. - Vol. 127. - P. 239-251.

146. Ye, Y. Improvement of anticorrosion ability of epoxy matrix in simulate marine environment by filled with superhydrophobic poss-go nanosheets / Y. Ye, D. Zhang, T. Liu, Z. Liu, W. Liu, J. Pu, H. Chen, H. Zhao, X. Li // Journal of hazardous materials. – 2019. – Vol. 364. – P. 244–255.

147. Shen, Y. Spraying preparation of eco- friendly superhydrophobic coatings with ultralow water adhesion for effective anticorrosion and antipollution / Y. Shen, Z. Wu, J. Tao, Z. Jia, H. Chen, S. Liu, J. Jiang, Z. Wang // ACS applied materials and interfaces. -2020. - Vol. 12. - No 22. - P. 25484–25493.

148. Zhang, W. Fabrication and characterization of a pdms modified polyurethane/al composite coating with super-hydrophobicity and low infrared emissivity / W. Zhang, S. Jiang, D. Lv // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 143. – ID. 105622.

149. Lv, L. Facile uv-curable fabrication of robust, anti-icing superhydrophobic coatings based on polyurethane / L. Lv, H. Liu, W. Zhang, J. Chen, Z. Liu // Materials Letters. – 2020. – Vol. 258. – ID. 126653.

150. Ke, C. Investigation of the effects of component ratios on the properties of superhydrophobic polyurethane/fluorinated acrylic co- polymer/SiO₂ nanocomposite coatings / C. Ke, Z. Li, C. Zhang, X. Wu, Z. Zhu, Y. Jiang // Coatings. – 2021. – Vol. $11. - N_{2} 2. - ID. 174.$

151. Fourmentin, A. Bioinspired silica-containing polyurethane-acrylate films: Towards superhydrophobicity with tunable water adhesion / A. Fourmentin, J. Galy, A. Charlot, J-F. Gérard // Polymer. – 2018. – Vol. 155. – P. 1–12.

152. Пат. 3790915 Европа, МПК С08G 18/50, C08L 75/08, C09D 175/08, C08G 18/75, C08G 18/62. (Super)hydrophobic material and coating / Tiwari M.K., Wright G.L., Maitra T. заявитель и патентообладатель Mewburn Ellis LLP (GB) – 19723406.5; заявл. 10.05.2019; опубл. 21.02.2024.

153. Пат. 10563354 США, МПК D21F 3/08, D216 1/02. Hydrophobic and/or amphiphobic roll cover / Tyson C., Hunter C. Xu. J. заявитель и патентообладтель Stowe Woodward Licensco LLC (US) – 13/234,356; заявл. 15.03.2013; опубл.

10.10.2013.

154. Пат. 20240132753 США, МПК С09D 183/06, B05D 5/08, C09D 4/00, C09D 7/20, C09D 7/61. Hydrophobic-icephobic organosilane compositions, coatings and methods. Ijery V., Gaydos P.S., Seebergh E.J. Dhirde G.P., Khana S.A. заявитель и патентообладатель The Boeing Company (US) – 18/401,087; заявл. 29.12.2023; опубл. 25.04.2024.

155. Пат. 20240166887 США, МПК С09D 5/16, С09D 5/18, С09D 7/40, С09D 7/62, С09D 7/65, С09D 129/10. Self-cleaning coating composition. Chong B.Y., Chew C.K., Hah W., Christabel М. заявитель и патентообладатель Evonik Operations Gmbh (DE) – 18/510,441; заявл. 15.11.2023; опубл. 23.05.2024.

156. Пат. 11254838 США, МПК С09D 183/04, С09D 133/08, С09D 133/10, С09D 175/04, С08К 3/22, С08К 3/36. Single component hydrophobic coating. Walters N.D., Reinhardt S.E., Kutchko C. заявитель и патентообладтель PPG Industries Ohio, Inc. (US) – 16/370,217; заявл. 29.03.2019; опубл. 22.02.2022.

157. Пат. 2020186579 КНР, МПК С09D 175/04, С09D 7/62, С08G 18/61, C08G 18/32, C08G 18/10. Preparation method for environmentally friendly superhydrophobic coating with high mechanical durability. Miao D., Cheng Y., Kong L., Xu Y. заявитель и патентообладатель Shandong University of Science and Technology (CN) – 201910205616.5; заявл. 11.04.2019; опубл. 24.09.2020

158. Пат. 2987824 Европа, МПК C08К 3/36, F03D 13/00, C09D 175/04. Iceresistant paint for wind turvine blades, procedur for its preparation and use. Almudena B.M., Maria S.Y., Olatz M.G. заявитель и патентообладатель SIEMENS GAMESA RENEWABLE ENERGY INNOVATION & TECHNOLOGY, S.L. (ES) – 15001950.3; заявл. 01.07.2015; опубл. 24.02.2016.

159. Пат. 3298080 Европа, МПК C08L 33/08, C09D 11/101, C09D 11/03, C09D 5/16, C09D 4/00, C09D 133/08, C09D 11/38 SUPERHYDROPHOBIC UV CURABLE COATING. Zhang Y., Schotland P., Webster G. заявитель и патентообладатель Sun Chemical Corporation (US) – 16797402.1; заявл. 20.05.2016; опубл. 28.03.2018.

160. Voznyakovskii, A.P. Self-organization processes in polysiloxane block

copolymers, initiated by modifying fullerene additives / A.P. Voznyakovskii, V.K. Kudoyarova, F.M. Kudoyarov, Y. Patrova // M. Phys. Solid State. – 2017. –Vol. 59. – № 8. – P. 1656–1661.

161. Ye, L. A simple sol-gel method to prepare superhydrophilic silica coatings / L. Ye, Y. Zhang, C. Song, Y. Li, B. Jiang // Materials Letters. – 2017. – Vol. 188. – P. 316–318.

162. Chen, S. Sol-gel synthesis and microstructure analysis of amino-modified hybrid silica nanoparticles from aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane / S. Chen, S. Hayakawa, Y. Shirosaki, E. Fujii, K. Kawabata, K. Tsuru, A. Osaka // Journal of the American Ceramic Sociecty. -2009. - Vol. 92. - No 9. - P. 2074–2082.

163. Dai, T. The influence of microphase separation structure of siliconcontaining polyurethane on its wear resistance / T. Dai, C. Yi, S. Dong, M. Zhang, C. Long, Z. Li, H. Tan // Polymer. – 2024. – Vol. 299. – ID. 126944.

164. Yagci, M.B. Self-stratifying antimicrobial polyurethane coatings / M.B. Yagci, S. Bolca, J.P.A. Heuts, W. Ming, G.D. With // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol. 72. – № 3. – P. 305–314.

165. James, C.D. Modifying polyester surfaces with incompatible polymer additives / C.D. James, C. Jeynes, N.P. Barradas, L. Clifton, R.M. Dalgliesh, R.F. Smith, S.W. Sankey, L.R. Hutchings, R.L. Thompson // Reactive and Functional Polymers. – 2015. – Vol. 89. – P. 40–48.

166. Bodkhe, R.B. Polyurethanes with amphiphilic surfaces made using telechelic functional pdms having orthogonal acid functional groups / R.B. Bodkhe, S.J. Stafslien, N. Cilz, J. Daniels, S.E.M. Thompson, M.E. Callow, J.A. Callow, D.C. Webster // Progress in Organic Coatings. – 2012. – Vol. 75. – No 1-2. – P. 38–48.

167. Ba, M. Fouling release coatings based on polydimethylsiloxane with the incorporation of phenylmethylsilicone oil / M. Ba, Z. Zhang, Y. Qi // Coatings. – 2018. – Vol. $8. - N_{0} 5. - ID. 153.$

168. Galhenage, T.P. Fouling-release performance of silicone oil- modified siloxane-polyurethane coatings / T.P. Galhenage, D. Hoffman, S.D. Silbert, S.J. Stafslien, J. Daniels, T. Miljkovic, J.A. Finlay, S.C. Franco, A.S. Clare, B.T. Nedved //

ACS applied materials and interfaces. – 2016. – Vol. 8. – № 42. – P. 29025–29036.

169. Sommer, S. A preliminary study on the properties and fouling-release performance of siloxane–polyurethane coatings prepared from poly (dimethylsiloxane)(pdms) macromers / S. Sommer, A. Ekin, D.C. Webster, S.J. Stafslien, J. Daniels, L.J. Vander Wal, S.E.M. Thompson, M.E. Callow, J.A. Callow // Biofouling. – 2010. – Vol. 26. – N_{\odot} 8. – P. 961–972.

170. Mashlyakovskii, L.N. Epoxy coatings with low surface energy from powdered compounds modified with finely dispersed polytetrafluoroethylene particles / L.N. Mashlyakovskii, N.S. Koz'mina, N.A. Egorova, E.V. Khomko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91. – N_{2} 4. – P. 629–640.

171. Beaugendre, A. Self-stratifying coatings: A review / A. Beaugendre, S. Degoutin, S. Bellayer, C. Pierlot, S. Duquesne, M. Casetta, M. Jimenez // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 110. – P. 210–241.

172. Tian, W. Polyurethane coatings modified by oh-pdms for anti-cavitation, antifouling and anticorrosion applications / W. Tian, H. Xu, Z. Guo, H. Yu, Y. Shang, L. Tian // Progress in Organic Coatings. – 2023. – Vol. 179. – ID. 107515.

173. Zhang, W. More fluorous surface modifier makes it less oleophobic:
fluorinated siloxane copolymer/pdms coatings / W. Zhang, Y. Zheng, L. Orsini, A.
Morelli, G. Galli, E. Chiellini, E.E. Carpenter, K.J. Wynne // Langmuir. – 2010. – Vol.
26. – № 8. – P. 5848–5855.

174. Liang, Z. Transparent and robust SiO₂/pdms composite coatings with self-cleaning / Z. Liang, M. Geng, B. Dong, L. Zhao, S. Wang // Surface Engineering. –
2019. – Vol. 36. – № 6. – Р. 1–8.

175. Qi, Y. Effects of small molecular weight silicon-containing acrylate on kinetics, morphologies, and properties of free-radical/cationic hybrid uv-cured coatings / Y. Qi, L. Li, Z. Fang, J. Zhong, Q. Dong // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131. – ID. 16.

176. Men, Y. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers / Y. Men, J. Rieger, G. Strobl // Physical review letters. – 2003. – Vol. 91. – N_{2} 9. – ID. 095502-1.

177. Shi, L. Polyether-polyester and hmdi based polyurethanes: effect of plla content on structure and property / L. Shi, R-Y. Zhang, W-B. Ying, H. Hu, Y-B. Wang, Y-Q. Guo, W-Q. Wang, Z-B. Tang, J. Zhu // Chinese Journal of Polymer Science. – 2019. – Vol. 37. – № 11. – P. 1152–1161.

178. Verho, T. Mechanically durable superhydrophobic surfaces / T. Verho, C.
Bower, P. Andrew, S. Franssila, O. Ikkala, R.H.A. Ras // Advanced materials. – 2011.
– Vol. 23. – № 5. – P. 673–678.

179. Malik, M. Mechanical and thermal properties of castor oil-based polyurethane adhesive: effect of TiO₂ filler/ M. Malik, R. Kaur // Advances in Polymer Technology. -2018. - Vol. 37. - N $_{2}$ 1. - P. 24–30.

180. Vaimakis-Tsogkas, D.T. Effect of TiO₂ addition/coating on the performance of polydimethylsiloxane-based silicone elastomers for outdoor applications / D.T. Vaimakis-Tsogkas, D.G. Bekas, T. Giannakopoulou, N. Todorova, A.S. Paipetis, N-M. Barkoula // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 223. – P. 366–373.

181. Edachery, V. Influence of surface texture directionality and roughness on wettability, sliding angle, contact angle hysteresis, and lubricant entrapment capability
/ V. Edachery, R. Shashank, S.V. Kailas // Tribology International. – 2021. – Vol. 158.
– ID. 106932.

182. Van der Vis, M.G.M. The vibrational spectra of gaseous and liquid tetraethoxysilane / M.G.M. Van der Vis, R.J.M. Konings, A. Oskam, T.L. Snoeck // Journal of molecular structure. – 1992. – Vol. 274. – P. 47–57.

183. Pena-Alonso, R. Study of the hydrolysis and condensation of γ -aminopropyltriethoxysilane by ft-ir spectroscopy / R. Pena-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo // Journal of materials science. – 2007. – Vol. 42. – No 2. – P. 595–603.

184. Zhang, Y. Sol–gel synthesis of methyl modified optical silica coatings and gels from dds and teos / Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun, S. Peng // Journal of sol-gel science and technology. -2005. - Vol. 33. - No 1. - P. 19–24.

185. Dong, H. Methyltrimethoxysilane sol-gel polymerization in acidic ethanol solutions studied by ²⁹Si NMR spectroscopy / H. Dong, M. Lee, R.D. Thomas, Z.

Zhang, R.F. Reidy, D.W. Mueller // Journal of sol-gel science and technology. – 2003. – Vol. 28. – № 1. – P. 5–14.

186. Ren, Z. Facile and green preparation of novel adsorption materials by combining sol-gel with ion imprinting technology for selective removal of Cu (II) ions from aqueous solution / Z. Ren, X. Zhu, J. Du, D. Kong, N. Wang, Z. Wang, Q. Wang, W. Liu, Q. Li, Z. Zhou // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 435. – P. 574–584.

187. Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C Jeffrey Brinker and George W Scherer. – Academic Press. – 2013. – 881 P.

188. Yoshino, H. Ir study on the structural evolution of sol-gel derived SiO_2 gels in the early stage of conversion to glasses / H. Yoshino, K. Kamiya, H. Nasu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – Vol. 126. – Nº 1-2. – P. 68–78.

189. Bruni, S. Ir and nmr study of nanoparticle-support interactions in a Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposite prepared by a sol-gel method / S. Bruni, F. Cariati, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Solinas // Nanostructured Materials. – 1999. – Vol. $11. - N_{2} 5. - P. 573-586$.

190. Souza, K.G.d.S. Study of the wettability and the corrosion protection of the hybrid silane (3-aminopropyl) triethoxysilane (aptes) and (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (gptms) film on galvannealed steel / K.G.d.S. Souza, F. Cotting, I.V. Aoki, F.D.R. Amado, V.R. Capelossi // Matéria (Rio de Janeiro). – 2020. – Vol. 25. – ID. 12663.

191. Hamidon, T.S. Enhanced corrosion inhibition of low carbon steel in aqueous sodium chloride employing sol-gel-based hybrid silanol coatings / T.S. Hamidon, N.A. Ishak, M.H. Hussin // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. –Vol. 97. – N_{2} 3. – P. 556–571.

192. Savio, L. Correlating hydrophobicity to surface chemistry of microstructured aluminium surfaces / L. Savio, K.B. Bhavitha, G. Bracco, G. Luciano, D. Cavallo, G. Paolini, S. Passaglia, G. Carraro, L. Vattuone, R. Masini // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 542. – ID. 148574.

193. Sajid, H.U. Influence of corrosion and surface roughness on wettability of

astm a36 steels / H.U. Sajid, R. Kiran // Journal of Constructional Steel Research. – 2018. – Vol. 144. – P. 310–326.

194. Ashrafi-Shahri, S.M. Smart organic/inorganic sol- gel nanocomposite containing functionalized mesoporous silica for corrosion protection / S.M. Ashrafi-Shahri, F. Ravari, D. Seifzadeh // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 133. – P. 44–54.

195. Shi, S. Yang J., Liang S., Li M., Gan Q., Xiao K., and Hu J. Enhanced cr(vi) removal from acidic solutions using biochar modified by fe3o4@ sio2-nh2 particles / S. Shi, J. Yang, S. Liang, M. Li, Q. Gan, K. Xiao, J. Hu J // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 628. – P. 499–508.

196. Pavlenko, V.I. Influence of hydrothermal treatment on crystalline form of sio2 synthesized by sol-gel method / V.I. Pavlenko, N.I. Cherkashina, L.N. Demkina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Vol. 327. – № 5. – ID. 052026.

197. Couble, J. Acidity of SiO₂-supported metal oxides in the presence of H₂O using the adsorption equilibrium infrared spectroscopy method: 1. adsorption and coadsorption of NH₃ and H₂O on SiO₂ / J. Couble, Z. Buniazet, S. Loridant, D. Bianchi // Langmuir. -2020. - Vol. 36. - N $_{2}$ 45. - P. 13371–13382.

198. Ерофеев, Д.А. Высокогидрофобные полиуретановые покрытия, поверхностно-модифицированные золями аминосиланов / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2022. – № 61(87). – С. 44–50.

199. Tianyi, S. Dispersibility and rheological behavior of functionalized silica nanoparticles as lubricant additives / S. Tianyi, D. Mei, J. Chunhui, Y. Shuai, W. Jinhua, W. Anying, Z. Feifei, F. Jixiong // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – $N_{\rm 2}$ 15. – P. 18438–18443.

200. Jiang, W. Hybrid polysiloxane/polyacrylate/nano-SiO₂ emulsion for waterborne polyurethane coatings/ W. Jiang, A. Dai, T. Zhou, H. Xie // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 80. – ID. 106110.

201. Jalali, D.E. Interface bridging of multiwalled carbon nanotubes in polylactic acid/poly (butylene adipate-co-terephthalate): morphology, rheology, and

electrical conductivity / D.E. Jalali, M. Arjmand, N.I. Otero, U. Sundararaj, B.D. Favis // Macromolecules. – 2020. – Vol. 53. – № 22. – P. 10267–10277.

202. Darani, M. K. Down- conversion particles as internal uv-source assist in uv-curing systems: Physical and mechanical properties of uv-curable micro-composites / M.K. Darani, S. Bastani, M. Ghahari, P. Kardar, E. Mohajerani // Progress in Organic Coatings. – 2018. – Vol. 122. – P. 263–269.

203. Ерофеев, Д.А. Полиуретановые покрытия с низкой поверхностной энергией на основе акрилового сополимера и полиизоцианата, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковсвкий, Е.В. Хомко, Г.Э. Литосов // 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, L.N. Mashlyakovskii, E.V. Khomko, G.E. Litosov // Russian Journal of Applied Chemistry. $-2021. - Vol. 94. - N_{\odot} 5. - P. 647-655.$]

204. Ерофеев, Д.А. Высокогидрофобные полиуретановые покрытия, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером и аминофункционализированным нано-/микродисперсным SiO₂–NH₂ // 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 SiO_2-NH_2 // D.A. Erofeev, L.N. Mashlyakovskii // Russian journal of Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 95. – N_2 10. – P. 1539–1549.
Приложение А 1.1

	Утверждаю			
	Заместитель		генералы	ного
	директора	по	науке	И
600	развитно			
нерное	AO «ГК «ХЕ	МИ К	К» узнецов В	.C.
onima	19/1	2.20	24	
Nº C	BHAT-Dereport			

г. Санкт-Петербург

Акт

выпуска опытной партии непигментированного полиуретанового покрытия с гидрофобными свойствами

На предприятии АО ГК Химик в г. Луга была выпущена опытная партия гидрофобного полиуретанового покрытия, содержащего в качестве гидрофобной добавки блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан и частицы аминофункционализированного диоксида кремния, изготовленные в лабораторных условиях в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете). Композицию покрытия наносили методом воздушного распыления на стальные пластины с размерами 150х75х3 мм с нанесенным на их поверхность полиуретановым грунтом. Отверждение покрытия осуществляли при 23°С в течение 7 дней. Свойства полученных покрытий представлены в таблице.

Наименование показателя	Результаты испытания	Метод испытания Визуальный Методика СПбГТИ(ТУ)	
Внешний вид покрытия	Рельефная матовая поверхность		
Краевой угол смачивания, °	149-155		
Гистерезис краевого угла смачивания, °	15-23	Методика СПбГТИ(ТУ)	
Прочность покрытия при ударе, см	45	ГОСТ 53007-2008 (ISO 6272-1:2002) ГОСТ 54586-2011 (ISO 15184:1998)	
Твердость покрытия	HB		
Адгезия, балл	1	ГОСТ 31149-2014	
Изменение краевого угла смачивания после п циклов истирания, %	2,5	Методика СПбГТИ(ТУ)	

Таблица - Свойства гидрофобного полиуретанового покрытия

Приложение А 1.2

Результаты испытаний показывают, что полученные полиуретановые покрытия обладают достаточными физико-механическими свойствами и высокой гидрофобностью и их композиции могут быть использованы для дальнейшей разработки промышленных покрытий

От АО ГК Химик:

Заместитель генерального директора по науке

(подпись)

Кузнецов В.С.

От СПбГТИ(ТУ) Профессор

(подпись)

(подпись)

Машляковский Л.Н.

Аспирант кафедры ХТП

Ерофеев Д.А.