

ВЫСОКОГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ И АМИНОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ НАНО-/МИКРОДИСПЕРСНЫМ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

© Д. А. Ерофеев, Л. Н. Машляковский

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: mz.erofeev96@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 ноября 2022 г.
После доработки 6 февраля 2023 г.
Принята к публикации 24 февраля 2023 г.

Исследовано совместное влияние частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, полученных методом золь-гель перехода из тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана, и кремнийорганического блок-сополимера на гидрофобные свойства двухкомпонентных полиуретановых покрытий. Структура и распределение размеров частиц были установлены методами Фурье-инфракрасной спектроскопии, дифференциально-термического анализа и лазерного светорассеяния. Введение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ приводит к росту шероховатости и изменению топографии поверхности полиуретанового покрытия, что было показано методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Изменение содержания кремнийорганического блок-сополимера оказывает влияние на характер распределения по размерам частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в композиции, на топографию поверхности, степень смачивания покрытий и позволяет получать высокогидрофобные полиуретановые покрытия со значением краевого угла смачивания и гистерезиса 166.2° и 11.9° соответственно.

Ключевые слова: структура поверхности покрытий; высокогидрофобные полиуретановые покрытия; аминифункционализированный SiO_2 ; кремнийорганический блок-сополимер
DOI: 10.31857/S0044461822100048; EDN: ACOAXA

Полиуретаны применяют во многих отраслях промышленности в качестве материала для изготовления полимерных изделий: клеев, герметиков, эластомеров и покрытий [1]. Широкое распространение как однокомпонентных, так и двухкомпонентных полиуретановых покрытий обусловлено высокой адгезией к различным субстратам, прочностью, эластичностью и износостойкостью. Тем не менее полиуретановые покрытия являются гидрофильными вследствие наличия как на их поверхности, так и в составе макроцепи полярных (уретановых, мочевиновых, аллофанатных, биуретных) групп, что ограничивает возможность их применения в условиях высокой влажности и постоянного или частичного контакта с водой. Гидрофобизация связующего или поверхности таких покрытий может стать решением этой проблемы.

Из литературы известно [2], что если на гидрофобной поверхности покрытий отсутствует достаточно крупная шероховатость, то значение краевого угла смачивания не превышает $120^\circ\text{--}130^\circ$. Наличие рельефа поверхности позволяет сделать гидрофобные гладкие поверхности высоко- и супергидрофобными со значением краевых углов более 150° . Пигменты и наполнители с разной степенью дисперсности изменяют рельеф поверхности и позволяют получать покрытия с мультимодальной шероховатостью. Получить гидрофобную поверхность можно за счет введения модификаторов с низкой поверхностной энергией. В качестве таких модификаторов обычно используют фтор- или кремнийорганические соединения.

Массовое внедрение высоко- и супергидрофобных покрытий в различные сферы промышленности сопряжено с рядом трудностей: неудовлетворитель-

ными физико-механическими и физико-химическими свойствами таких покрытий, необходимостью использования труднодоступных материалов и многостадийных методов. В работе [3] было получено высокогидрофобное полиуретановое покрытие двустадийным методом: на субстрат наносили немодифицированное полиуретановое покрытие, на поверхность которого напыляли суспензию частиц SiO_2 , которые содержат гидрофобные $-\text{CH}_3$ -группы. Частицы SiO_2 были получены методом золь-гель перехода в две стадии: гидролизом прекурсора в кислой среде и последующей конденсацией продукта гидролиза в щелочной среде. Значение краевого угла смачивания составило 158.1° , но после 30 циклов абразивного воздействия уменьшилось до 137.8° . Для получения супергидрофобных покрытий в работе [4] также использовали двустадийный метод нанесения покрытий с последовательным распылением силоксан-модифицированной полиуретановой композиции и гидрофобизированного SiO_2 . Значение краевого угла смачивания составило около 160° , которое уменьшалось до 140° после абразивного воздействия. В работе [5] описаны гидрофобные полиуретановые покрытия, полученные одностадийным методом из смесей термопластичного полиуретана и фторированного акрилового сополимера, в который вводили гидрофобизированный SiO_2 . Покрытие характеризовалось значением краевого угла смачивания 154° , которое уменьшалось до 110° вследствие разрушения рельефа при абразивном воздействии на поверхность покрытия. Необходимо отметить, что помимо уменьшения значения краевого угла смачивания поверхности покрытия после абразивного износа фторированные акриловые сополимеры являются труднодоступными материалами, из-за чего не получили широкого внедрения в промышленности, и их применение в композиции покрытия работы [5] может ограничить его использование.

Цель работы — изучение возможности получения высокогидрофобных покрытий путем модификации полиуретанового связующего кремнийорганическим блок-сополимером и нано-/микродисперсными частицами аминофункционализованного SiO_2 для обеспечения создания микрорельефа поверхности.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали гидроксилсодержащий акриловый сополимер (Synthalat 077a, 66 мас%-ный раствор в *o*-ксилоле, ООО «АТТИКА»), гексаметилендиизоцианат-изоцианурат (Basonate HI 2000NG, 100 мас%, ООО

«АТТИКА»), катализатор уретанообразования дибутиловодилаурат (0.1 мас%-ный раствор в *o*-ксилоле, TIB Chemicals AG), кремнийорганический блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан ($M_n = 38.5 \cdot 10^3$, $M_w = 105.6 \cdot 10^3$, по данным работы [6] соотношение длин последовательностей гибкого полидиметилсилоксанового и жесткого полифенилсилсесквиоксанового блоков 61 и 25 соответственно, ФГУП «НИИСК»). Перечисленные материалы использовали без дополнительной очистки и обработки. 3-Аминопропилтриэтоксисилан (100 мас%, ООО «РуссоИндастриал») и тетраэтоксисилан (100 мас%, ООО «НеваРеактив») были предварительно перегнаны стандартным способом при атмосферном давлении. Степень чистоты силанов контролировали методами ^1H и ^{29}Si ЯМР [растворы готовили в CDCl_3 (99.8% стабилизированный, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)]. *o*-Ксилол (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») использовали без предварительной подготовки. Изопропиловый спирт (ч., ООО «НеваРеактив») перед использованием перегоняли стандартным способом при атмосферном давлении, абсолютизировали при помощи CuSO_4 (ч., ООО «ПРОФНАБ») и вновь подвергали перегонке. Содержание изопропилового спирта после очистки составило 99.4 мас%. Дистиллированную воду получали методом однократной дистилляции при помощи автоматического аквадистиллятора LOIP LD-104 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы»).

Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ получали золь-гель методом. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, приводом и капельной воронкой, загружали изопропиловый спирт и H_2O , после чего перемешивали в течение 5–10 мин при комнатной температуре до получения однородного раствора. В колбу приливали необходимое количество тетраэтоксисилана и по каплям добавляли 3-аминопропилтриэтоксисилан при интенсивном перемешивании. После загрузки всех компонентов слегка опалесцирующий раствор продолжали перемешивать в течение 2 ч при 25°C . Образовавшийся непрозрачный золь с pH 11–12 оставляли в плотно закрытой колбе на созревание в течение 24 ч. Мольное соотношение компонентов тетраэтоксисилан:3-аминопропилтриэтоксисилан:изопропиловый спирт: H_2O составляло 0.7:0.3:40:11 соответственно. Твердый продукт, выделенный фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали H_2O 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.

Полученные таким образом частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ вводили в раствор акрилового сополимера и кремнийорганического блок-сополимера при механическом перемешивании в течение 5 мин. В полученную суспензию добавляли *o*-ксилол с целью уменьшения вязкости и диспергировали на бисерной мельнице со стеклянным бисером в течение 15 мин, после чего бисер отделяли фильтрованием на сите. Далее в суспензию добавляли гексаметилендиизоцианат-изоцианурат при соотношении групп $\text{OH:NCO} = 1:1.1$, катализатор уретанообразования дибутилловодилаурат и механически перемешивали в течение 5 мин. Содержание частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в сухом покрытии изменялось от 0 до 60.6 мас%, а кремнийорганического блок-сополимера — от 0 до 15 мас%, что соответствовало изменению массового соотношения частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и кремнийорганического блок-сополимера от 0 до 2.

Однослойные покрытия формировали из композиций, полученных вышеописанным способом, которые наносили на металлический (сталь, размер 70×150 мм, ООО НПЦ НК «Кропус») или стеклянный субстраты (фотографическая пластинка, размер $90 \times 120 \times 1.8$ мм, ООО «Профприбор»), подготовленные в соответствии с методикой,* при помощи аппликатора КА1-21 (ООО РНПО «РусПрибор») или краскораспылителя (Pegas pneumatic 2709). Отверждение нанесенных в один слой композиций происходило при комнатной температуре в течение 24 ч. Толщина однослойного покрытия составила 26 мкм. Кроме однослойных покрытий были получены двухслойные покрытия. Нижний слой двухслойного покрытия состоял из немодифицированного полиуретанового покрытия, верхний слой — из отвержденной композиции, модифицированной частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и кремнийорганическим блок-сополимером. Общая толщина покрытия составила 55 мкм. Отверждение полученной системы покрытий осуществляли аналогично однослойному покрытию. Физико-механические и физико-химические свойства как однослойных, так и двухслойных полиуретановых покрытий оценивали по общепринятым методам испытаний лакокрасочных материалов в соответствии с методиками.**

* ГОСТ 8832–76. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания.

** 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; ГОСТ 5233–89.

Распределение невыделенных частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ по размерам в золе определяли на анализаторе Shimadzu SALD-7500 nano (Shimadzu Europa GmbH) методом статического лазерного светорассеяния. Перед проведением исследования золь предварительно диспергировали в УЗ диспергаторе Ферропласт ВУ-09-Я-ФП-02 (ООО «НВ-Лаб») в течение 20 мин. В емкостную кварцевую ячейку объемом 5 см^3 , снабженную лопастной мешалкой и заполненную изопропиловым спиртом, добавляли диспергированный золь до значения коэффициента интенсивности пропускания 0.2. Распределение по размерам частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, выделенных из золя и диспергированных в полимерной суспензии, состоящей из акрилового сополимера, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, кремнийорганического блок-сополимера, *o*-ксилола и не содержащей гексаметилендиизоцианат-изоцианурат, исследовали аналогичным образом.

Для проведения ИК-исследования [ИК-спектрометр IRTracer-100 (Shimadzu Europa GmbH)] твердые частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ были выделены из золя вышеописанным способом, подвергнуты тонкому измельчению в агатовой ступке и запресованы в таблетке КВг.

Кривые дифференциально-термического и термogravиметрического анализа частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ были записаны при помощи дериватографа DTG-60 (Shimadzu Europa GmbH). Образец массой 7–9 мг помещали в алюминиевый тигель и нагревали со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в токе воздуха в интервале $20\text{--}600^\circ\text{C}$. В качестве образца сравнения выступал пустой алюминиевый тигель.

Статические и динамические углы смачивания дистиллированной водой полиуретановых покрытий, модифицированных частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, определяли при помощи гониометра KRUSS DSA25 (KRUSS GmbH) с программным обеспечением Advance. При измерении статических краевых углов использовали метод сидячей капли, объем которой составил 2–4 мкл. Значения краевых углов смачивания были усреднены между 5–10 измерениями, каждое из которых получено в различных точках поверхности исследуемого покрытия. Для измерения динамических углов смачивания в разных точках поверхности использовали метод увеличения и уменьшения объема капли тестовой жидкости, находящейся в контакте с исследуемой поверхностью. На поверхность покрытия аккуратно помещали 4 мкл H_2O , оставляя кончик иглы в капле. При добавлении еще 6 мкл H_2O со ско-

Метод определения твердости покрытия по маятниковому прибору.

ростью $0.1 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$ фиксировали угол натекания, при котором линия контакта с исследуемой поверхностью начинала увеличиваться с постоянным значением краевого угла смачивания. Угол оттекания фиксировали в процессе удаления жидкости из объема капли в момент начала уменьшения линии контакта H_2O и поверхности покрытия с постоянным значением краевого угла смачивания.

Изображения поверхности полиуретановых покрытий, модифицированных частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, были получены методом сканирующей электронной микроскопии при помощи растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN) при ускоряющем напряжении 5–20 кВ, фокусном расстоянии 8–16 мм и зондовом токе 17 пА. Образцы закрепляли на двухстороннем электропроводящем скотче (Ted Pella Inc), после чего на поверхность напыляли углеродное покрытие толщиной 5–20 нм на установке Q150RE (Quorum). Элементный анализ с поверхности или среза образцов был получен методом рентгено-спектрального микроанализа с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments).

Метод атомно-силовой микроскопии был использован для определения средней шероховатости и геометрии элементов поверхности полиуретановых покрытий, модифицированных частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Исследования проводили при помощи сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu Europa GmbH) с кремниевым кантилевером NCHR-20 и номинальной резонансной частотой 330 кГц. Сканирование поверхности осуществляли в осциллирующем режиме при стандартных условиях. Площадь сканирования составляла $10 \times 10 \text{ мкм}$. Постобработка изображений топографии поверхности была проведена в программе Gwyddion 2.56.

Обсуждение результатов

На ИК-спектре выделенных частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (рис. 1, а) кроме характерной полосы поглощения —Si—O—Si— связи в области $1250\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения первичных аминогрупп при $3361\text{--}3283$ и $1630\text{--}1562 \text{ см}^{-1}$ [7]. Однако полоса при 1630 см^{-1} может перекрываться полосами поглощения —OH- групп адсорбированной воды [8], изопропилового спирта или остаточных —OH- групп силанолов в области $3600\text{--}2500$ и $1630\text{--}1562 \text{ см}^{-1}$ [9]. Дополнительно о присутствии —NH_2 -групп в частицах SiO_2 свидетельствуют полосы поглощения групп —CH_3 и $\text{—CH}_2\text{—}$ в 3-аминопропильном заместителе при атоме Si в 3-аминопропилтриэтоксисилане в об-

ласти $2970\text{--}2874$ и $1490\text{--}1313 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, в структуре частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ присутствуют —NH_2 , —OH и не полностью гидролизованные этоксильные группы.

Масса образца при нагреве значительно изменяется дважды: в интервале температур $50\text{--}250$ и выше 250°C (рис. 1, б). Потеря массы в интервале температур $50\text{--}200^\circ\text{C}$ обусловлена удалением легколетучих компонентов, тогда как при 250°C начинается деструкция образца, о чем свидетельствуют эндо- и экзотермические пики соответственно. Дополнительно о протекании окислительной деструкции органического заместителя свидетельствуют ИК-спектры частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, полученных после их нагревания в дериватографе до 200 и 600°C (рис. 1, в, г). При нагреве частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ до 200°C (рис. 1, в) все ранее указанные полосы поглощения алифатических и аминогрупп присутствуют на ИК-спектре. При нагреве частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ до 600°C (рис. 1, г) полосы поглощения алифатических и аминогрупп отсутствуют. Следует отметить, что полосы поглощения —OH- групп при $3647\text{--}3411$, 1630 см^{-1} , которые можно отнести к —Si—OH- группам, остаются в структуре продукта даже после нагрева образца до 600°C .

Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в золе характеризуются сложным распределением по размерам (рис. 1, д): 35% частиц представлены фракцией с размерами менее 0.1 мкм , 45% — с размером от 0.1 до 1 мкм и 20% — с размерами более 1 мкм . Таким образом, полученные золь-гель методом частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ содержат —NH_2 , несконденсированные —OH и алифатические группы. Последние могут принимать участие в развитии гидрофобного эффекта [10]. Частицы содержат около 8 мас% легколетучих компонентов, удаление которых происходит при температуре, близкой к температуре разложения органических групп частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

При редиспергировании частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в растворе акрилового сополимера ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас.) происходит укрупнение размеров частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (рис. 2, а) по сравнению с исходным золем (рис. 1, д). Это может быть следствием образования физической сетки между группами —NH_2 и —Si—OH частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и —OH/—C=O группами акрилового сополимера [11, 12]. Таким образом, добавление частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в раствор акрилового сополимера приводит к интенсификации агломерации.

Введение 5 мас% кремнийорганического блок-сополимера в немодифицированную полимерную суспензию ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас.) (рис. 2, а) не оказывает существен-

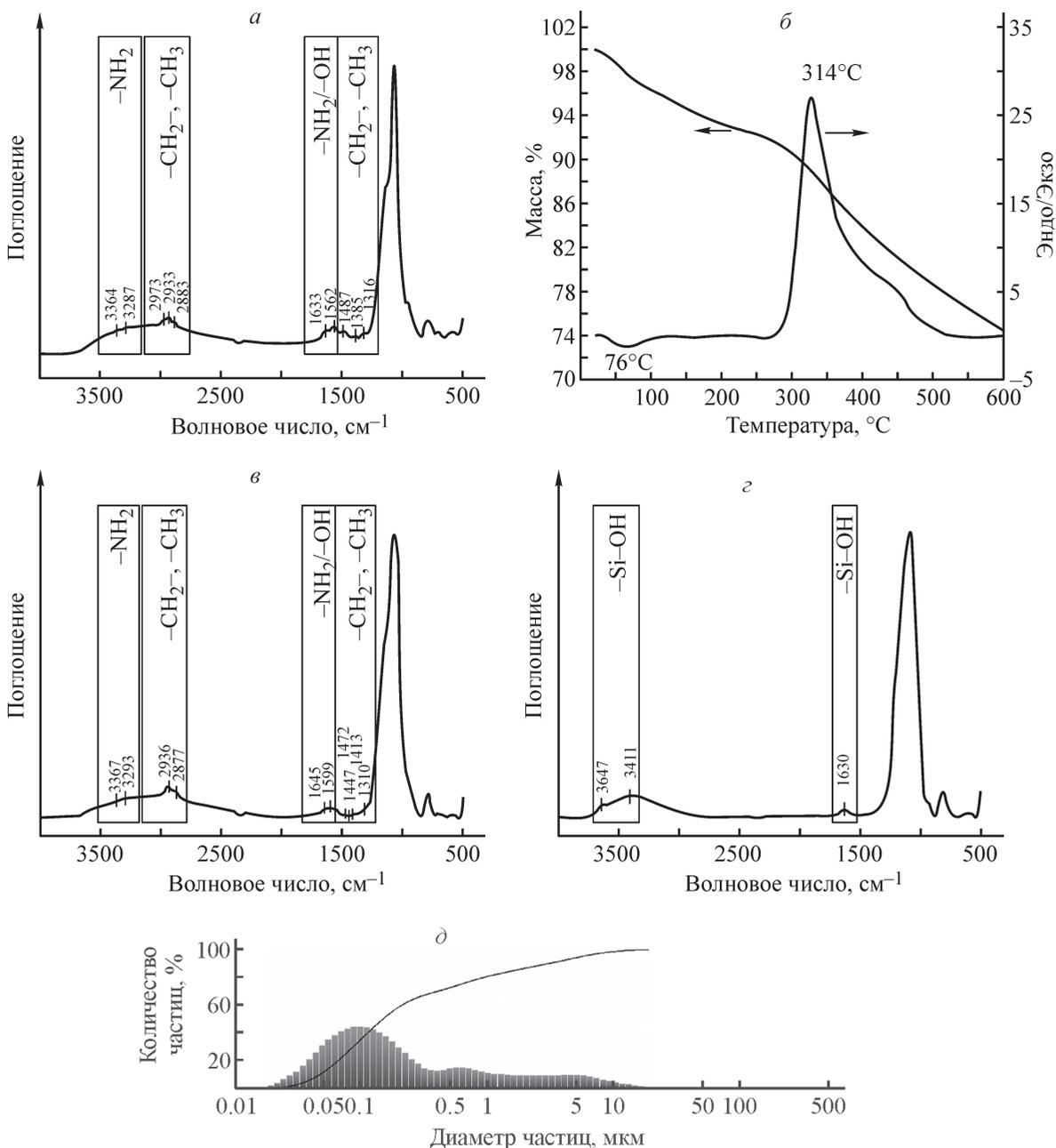


Рис. 1. ИК-спектр частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (а); кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализа частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (б); ИК-спектр частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ после нагрева до 200 (в), 600°C (г); распределение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ по размерам в золе (д).

ного влияния на распределение частиц по размерам (рис. 2, б). Однако при содержании кремнийорганического блок-сополимера 10 мас% и $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 масс.:масс. происходит значительное увеличение количества частиц диаметром 0.3–15 мкм (рис. 2, в) вследствие агломерации малых частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (менее 0.5 мкм).

Распределение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ по размерам в суспензии, содержащей $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сопо-

лимер = 2:1 масс.:масс. с добавкой 10 мас% кремнийорганического блок-сополимера, приходит к виду (Доп. материалы, приложение 1), характерному для композиции, содержащей 5 мас% кремнийорганического блок-сополимера и $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 масс.:масс. (рис. 2, б). Таким образом, с увеличением содержания $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ все больше кремнийорганического блок-сополимера способно сорбироваться на поверхности частиц, не приводя к агломерации последних. При недостатке $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

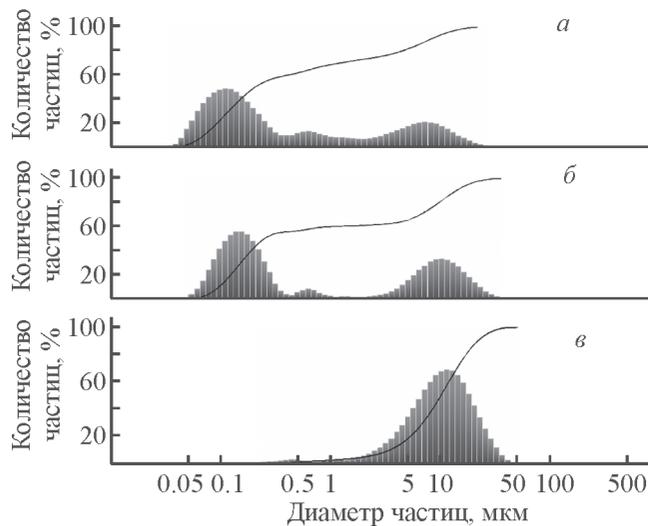


Рис. 2. Распределение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ по размерам в полимерной суспензии, содержащей $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер:кремнийорганический блок-сополимер (мас.:мас.:мас.): *a* — 1:1:0, *b* — 1:1:0.12, *c* — 1:1:0.25.

кремнийорганический блок-сополимер формирует отдельную фазу, захватывая в нее частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, что и приводит к увеличению фракции частиц размером более 0.5 мкм. Похожее поведение частиц углеродных нанотрубок в смеси полилактоновой кислоты и сополимера полибутилена-политерефталата наблюдали авторы работы [13].

Введение частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в композицию полиуретанового покрытия, не содержащую кремнийорганический блок-сополимер, приводит к увеличению гидрофобности и гистерезиса краевого угла смачивания с 82.9° до 120.1° и с 34.7° до 113.5° (табл. 1). Рост значения краевого угла смачивания может быть следствием развития шероховатости поверхности покрытий, что подтверждается уменьшением значения относительной твердости покрытий 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 [14].

При увеличении содержания $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ на поверхности покрытий образуются частицы размером от нескольких нанометров до 8 мкм (рис. 3, *a, в, д*), смоченные полиуретановым связующим, о чем свидетельствует появление светлых участков на изображениях, полученных в режиме фазового контраста (рис. 3, *б, з, e*). Наличие таких частиц приводит к закономерному росту значения средней шероховатости. Увеличение шероховатости поверхности особенно выражено в случае покрытий, полученных из составов $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 и 2:1 мас.:мас. Значение шероховатости поверхности образцов, полученных из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 2:1 мас.:мас. меньше вследствие уменьшения количества связующего, доступного для смачивания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (рис. 3, *e*), по сравнению с покрытием, полученным из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас. (рис. 3, *з*). Уменьшение доступного связующего приводит к тому, что частицы могут быть не полностью смочены, что не приводит к формированию крупных агломератов на поверхности (рис. 3, *д*). Отсутствие крупных агломератов приводит к более равномерному распределению частиц по поверхности и уменьшению значения средней шероховатости. Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в покрытии, полученном из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 0.5:1 мас.:мас., расположены внутри полиуретановой матрицы (рис. 3, *a, б*) и не оказывают значительного влияния на гистерезис краевого угла. Таким образом, введение $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ приводит к росту значения краевых углов смачивания и шероховатости поверхности.

Для усиления гидрофобных свойств полиуретановых покрытий в их композиции вводили кремнийорганический блок-сополимер. Ранее нами было показано [15], что высокомолекулярный кремнийорганический блок-сополимер в полиуретановых покрытиях склонен к образованию отдельной фазы в объеме полимерной матрицы и способен к миграции на поверхность покрытия, в результате чего происходит увеличение значения краевых углов сма-

Таблица 1

Характеристики покрытий на основе состава с различным соотношением $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер

$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер, мас.:мас.	Значение краевого угла смачивания, град	Гистерезис краевого угла смачивания, град	Твердость покрытий, отн. ед.	Средняя шероховатость, нм
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

Таблица 2

Параметры смачиваемости и шероховатости поверхности покрытий с различным составом SiO₂-NH₂:акриловый сополимер:кремнийорганический блок-сополимер

SiO ₂ -NH ₂ :акриловый сополимер: :кремнийорганический блок-сополимер, мас.:мас.:мас.	Значение краевого угла смачивания, град	Гистерезис краевого угла смачивания, град	Средняя шероховатость, 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
1:1:0.06	146.3	29.9	—
1:1:0.12	158.2	23.7	194
1:1:0.25	142.7	74.5	284
2:1:0.17	156.5	34.1	187
2:1:0.37	166.2	11.9	289
2:1:0.58	139.8	64.6	281

чивания. Увеличение содержания кремнийорганического блок-сополимера в покрытии приводит к уменьшению гистерезиса краевого угла смачивания (табл. 2).

Введение 5 мас% кремнийорганического блок-сополимера в композицию полиуретанового покрытия SiO₂-NH₂:акриловый сополимер = 0.5:1 мас.:мас. приводит к росту значения краевого угла смачивания относительно немодифицированного покрытия на 24° (табл. 2). Значение гистерезиса краевого угла характерно для немодифицированного полиуретанового покрытия, что дополнительно свидетельствует об адсорбции кремнийорганического блок-сополимера на поверхности частиц. По причине того, что не весь кремнийорганический блок-сополимер сорбируется на поверхности частиц SiO₂-NH₂, часть его может участвовать в развитии гидрофобного эффекта, что объясняет рост значения краевого угла смачивания и появление светлых участков на изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии в режиме фазового контраста (рис. 4, а, б).

Значение краевого угла смачивания образцов покрытий, полученных из состава SiO₂-NH₂:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас. с добавкой 5 мас% кремнийорганического блок-сополимера, увеличивается до 158.2° вследствие образования частиц с адсорбированным кремнийорганическим блок-сополимером на поверхности покрытия и формирования развитого рельефа (рис. 4 в, г). Покрытия, полученные из такой композиции, характеризуются значением гистерезиса 23.7°, которое близко к значению, полученному на

образцах с добавкой 1.5 мас% кремнийорганического блок-сополимера. Для образцов покрытий, полученных из состава SiO₂-NH₂:акриловый сополимер = 2:1 мас.:мас. с добавкой 5 мас% кремнийорганического блок-сополимера, характерен только рост гистерезиса до 34.1°, без значительных изменений в топографии поверхности покрытий (рис. 4, д, е). Значение краевого угла смачивания образцов, полученных из состава SiO₂-NH₂:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас. с добавкой 2.5 мас% кремнийорганического блок-сополимера, уменьшается до 146.3°, в то время как значение гистерезиса краевого угла смачивания составило 29.9°. Следовательно, увеличение значения гистерезиса краевого угла является следствием смачивания частиц SiO₂-NH₂ полиуретановым связующим. Таким образом, усиление гидрофобных свойств может происходить вследствие образования на поверхности покрытий частиц SiO₂-NH₂ с адсорбированным кремнийорганическим блок-сополимером, что приводит к увеличению шероховатости. При недостаточном содержании SiO₂-NH₂ кремнийорганический блок-сополимер формирует отдельные области на гладкой поверхности покрытия, что объясняет более низкие значения краевого угла смачивания.

Увеличение содержания кремнийорганического блок-сополимера до 10 мас% (SiO₂-NH₂:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас.) приводит к уменьшению значения краевого угла смачивания и увеличению гистерезиса с 158.2° до 142.7° и с 23.7° до 74.5° соответственно. Ранее нами было показано [15], что в объеме покрытия образуется микрогетерофазная структура

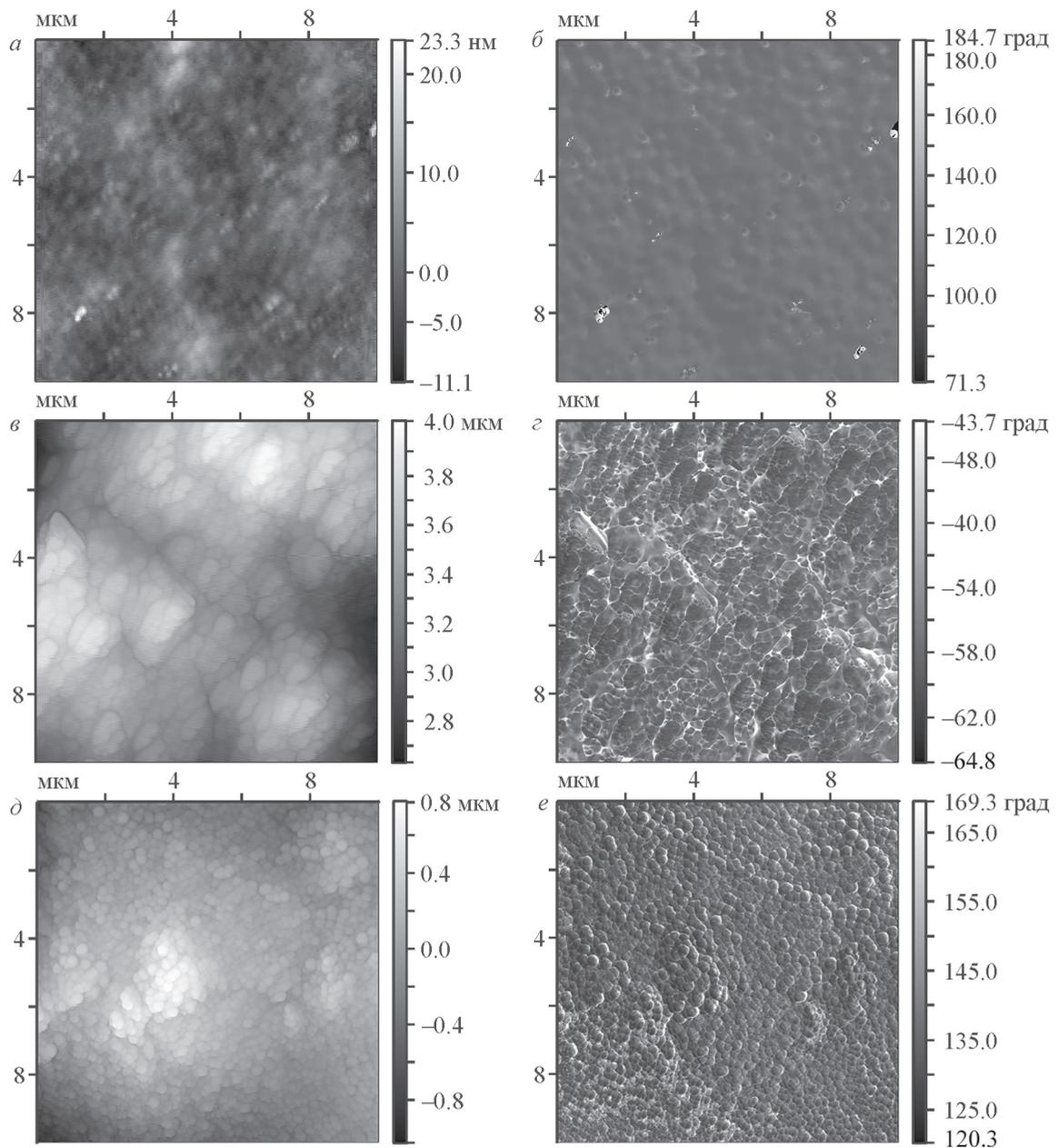


Рис. 3. Изображения топографии и фазового контраста поверхности полиуретановых покрытий, полученных из составов $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер (мас.:мас.): а, б — 0.5:1; в, з — 1:1; д, е — 2:1.

при введении кремнийорганического блок-сополимера вследствие его несовместимости с полиуретановой матрицей. Подобное поведение кремнийорганического блок-сополимера может осложнять его адсорбцию на поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, в результате чего только часть частиц будет покрыта кремнийорганическим блок-сополимером, что объясняет высокое значение краевого угла смачивания. Оставшаяся часть частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ может быть смочена полиуретановой матрицей, что приводит к резкому росту гистерезиса. Это предположение подтверждается

изображениями, полученными в режиме фазового контраста (Доп. материалы, приложение 2, б), где было зафиксировано укрупнение светлых областей со значительным сдвигом фазы колебания относительно основной части поверхности, что может указывать на наличие кремнийорганического блок-сополимера, тогда как оставшаяся часть поверхности покрыта полиуретановым связующим. Значение средней шероховатости увеличивается с 194 до 284 нм, что свидетельствует о дальнейшем развитии шероховатости поверхности.

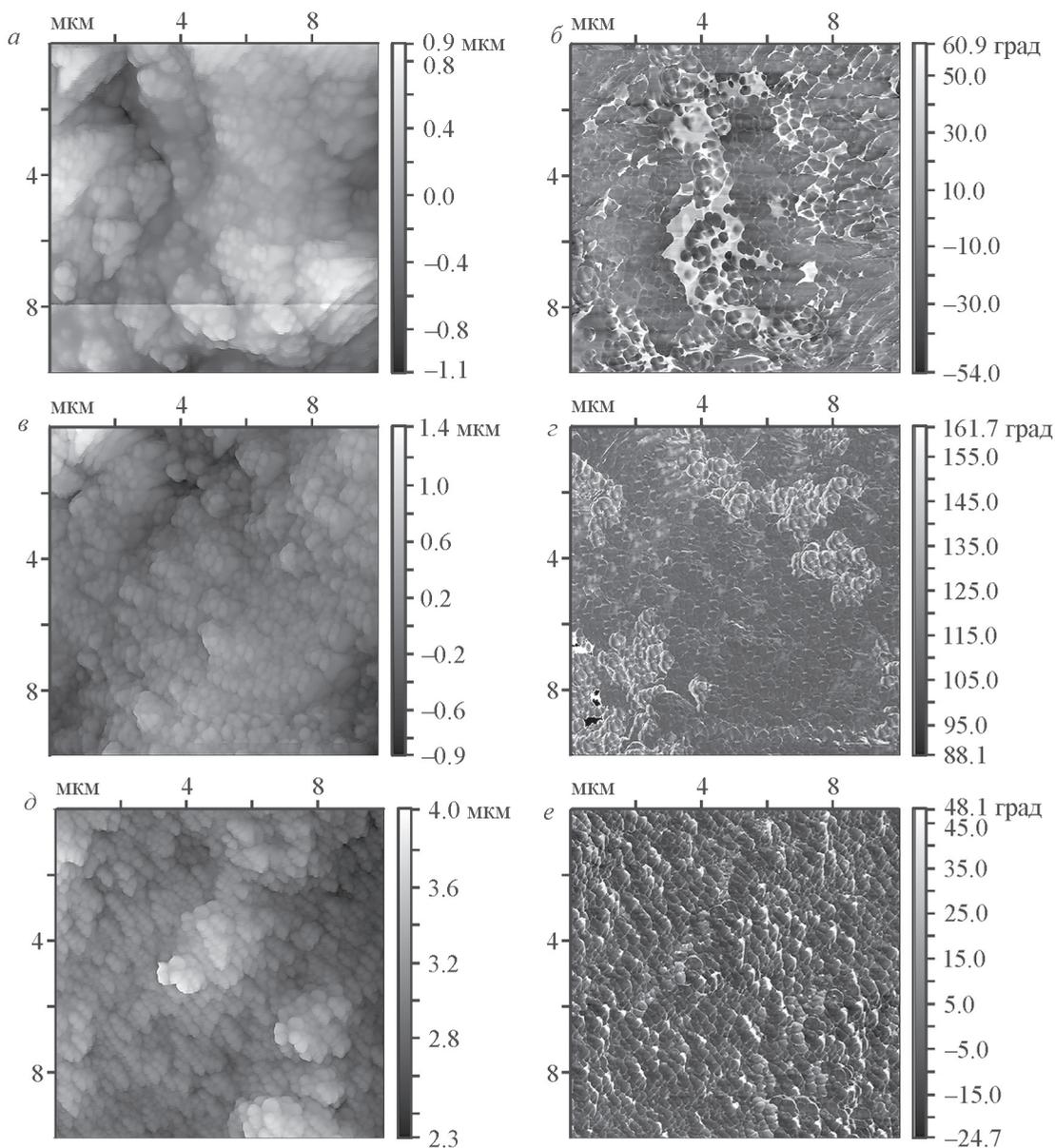


Рис. 4. Изображения топографии и фазового контраста поверхности полиуретановых покрытий, полученных из составов $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер:кремнийорганический блок-сополимер (мас.:мас.:мас.): а, б — 0.5:1:0.09; в, г — 1:1:0.12; д, е — 2:1:0.17.

При дальнейшем увеличении содержания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ значение краевого угла смачивания образцов, полученных из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 2:1 мас.:мас. с добавкой 10 мас% кремнийорганического блок-сополимера, продолжает расти с 156.5° до 166.2° . При этом значение гистерезиса уменьшается с 34.1° до 11.9° , а значение средней шероховатости практически не изменяется (289 нм). Размер агломератов составляет от 1 до 4 мкм (Доп. материалы, приложение 3, а), и на поверхности практически отсутствуют светлые области со значительным сдвигом фазы (Доп. материалы, приложение 3, б).

При содержании кремнийорганического блок-сополимера 15 мас% ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 2:1 мас.:мас.) происходит уменьшение значения краевого угла смачивания с 166.2° до 139.8° и рост гистерезиса с 11.9° до 64.6° . Значение средней шероховатости составило 281 нм (Доп. материалы, приложение 4, а), и на изображениях в режиме фазового контраста появляются отклонения в величине сдвига фазы (Доп. материалы, приложение 4, б).

Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ частично смочены полиуретановым связующим и кремнийорганическим блок-сополимером и образуют единую наполненную матрицу

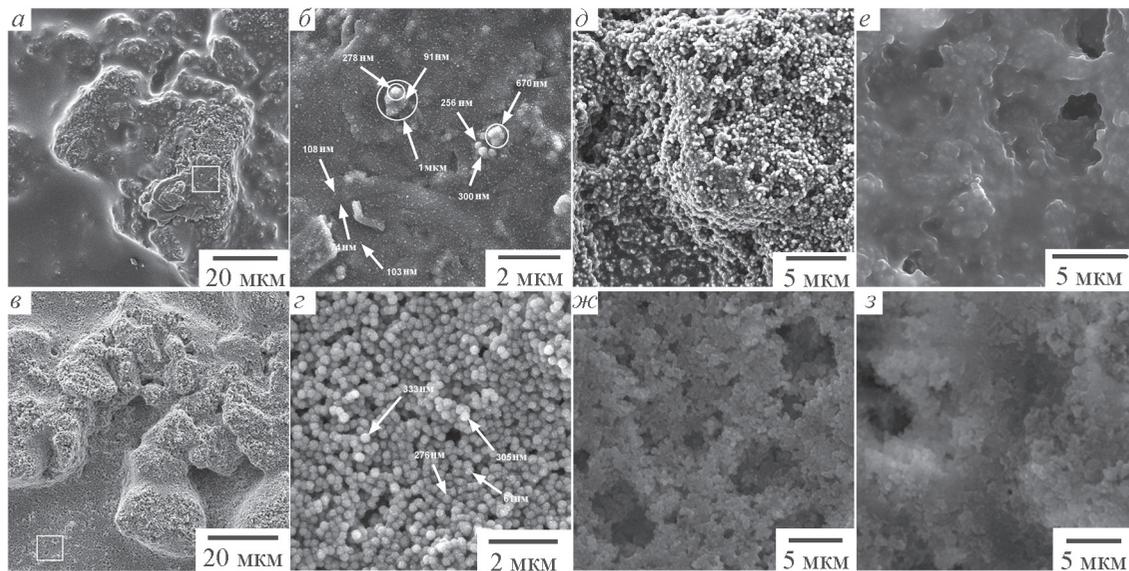


Рис. 5. Изображения поверхности полиуретановых покрытий, полученных из составов $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер:кремнийорганический блок-сополимер (мас.:мас.:мас.): а, б — 0.5:1:0.09; в, з — 2:1:0.17; д — 1:1:0.12; е — 1:1:0.25; жс — 2:1:0.37; з — 2:1:0.58.

(рис. 5, а–з). На поверхности присутствуют частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ размерами 49–103 нм и отдельные их агломераты размерами 256–1000 нм (рис. 5, а, б), которые образуются в большом количестве с ростом содержания частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ в композиции (Доп. материалы, приложение 5; рис. 5, в, з).

Частицы $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ образуют агломераты размерами до 1 мкм, которые находятся на агломератах размерами больше 20 мкм, что подтверждает наличие мультимодальной шероховатости поверхности полиуретановых покрытий. Избыток кремнийорганического блок-сополимера, который не сорбировался на поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, является частью связующего, что приводит к сглаживанию поверхности, утрате развитого рельефа и уменьшению значения краевого угла смачивания (рис. 5, д–з).

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 составов $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 0.5:1, 1:1, 2:1 мас.:мас. с добавкой 5 мас% кремнийорганического блок-сополимера, характеризовалась значением 25 см, в то время как значение прочности к изгибу и адгезия не изменились и составили 1 мм и 0 баллов соответственно. Твердость покрытий уменьшалась с 2Н до НВ и 7В соответственно. Поверхность становилась более хрупкой вследствие наличия в объеме полиуретанового покрытия агломератов, которые могут быть

не связаны с полимерной матрицей (Доп. материалы, приложение 6).

Увеличение твердости модифицированных покрытий до 2Н и НВ может являться следствием образования первичных и вторичных связей между компонентами полиуретана и $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. О возможности образования химических связей между -NH_2 -группами на поверхности $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и -NCO -группами гексаметилдиизоцианат-изоцианурата свидетельствует слабая амидная полоса поглощения в области 1689 см^{-1} и увеличение интенсивности поглощения -NH- группы в области 1562 см^{-1} продукта (Доп. материалы, приложение 7), полученного их прямым взаимодействием в растворе *o*-ксилола в инертной среде.

Резкое уменьшение твердости покрытия, полученного из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 2:1 мас.:мас., является следствием недостаточного контакта $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ с полимерной матрицей вследствие недостатка связующего, что провоцирует разрушение покрытия. Увеличение содержания кремнийорганического блок-сополимера до 10 мас% ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 1:1 мас.:мас.) не привело к значительному изменению твердости покрытий. В случае покрытий, полученных из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер = 2:1 мас.:мас. с добавкой 10 мас% кремнийорганического блок-сополимера, твердость покрытия составила 3В и сопоставима с твердостью немодифицированного полиуретанового покрытия.

С целью увеличения прочности к удару полиуретановых покрытий, модифицированных частицами $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и кремнийорганическим блок-сополимером, на металлический субстрат наносили немодифицированное полиуретановое покрытие. Двухслойные покрытия, полученные из составов $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер:кремнийорганический блок-сополимер = 0.5:1:0.09, 1:1:0.12 и 2:1:0.17 мас.:мас.:мас., за исключением состава 2:1:0.37 мас.:мас.:мас., характеризовались высокой адгезией (0 баллов), прочностью при ударе (50 см), изгибе (1 мм) и твердостью по карандашу НВ. Значения прочности к удару и изгиба покрытий, полученных из состава $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$:акриловый сополимер:кремнийорганический блок-сополимер = 2:1:0.37 мас.:мас.:мас., не изменялись, в то время как твердость по карандашу составила 3В. Таким образом, нанесение полиуретановых композиций, модифицированных смесью $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и кремнийорганического блок-сополимера, на немодифицированное полиуретановое покрытие позволяет увеличить значение прочности к удару, не оказывая существенного влияния на остальные физико-механические и физико-химические свойства покрытий.

Выводы

Использование одностадийного метода смешения аминофункционализированных частиц SiO_2 , полученных методом золь-гель перехода, и кремнийорганического блок-сополимера позволяет получать высокогидрофобные двухкомпонентные полиуретановые покрытия. Это обусловлено тем, что в процессе отверждения композиций формируется нано- и микрогетерогенная поверхность, состоящая из гидрофобизированных кремнийорганическим блок-сополимером частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, которые находятся на микроразмерных агломератах. На поверхности частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ частично адсорбируется кремнийорганический блок-сополимер. Содержание частиц $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и кремнийорганического блок-сополимера оказывает существенное влияние на морфологию поверхности и позволяет получать высоко- и супергидрофобные покрытия со значением краевого угла смачивания и гистерезиса до 166° и 12° соответственно. Однослойные покрытия характеризуются высокой адгезией, гибкостью и способны выдерживать прямой удар до 25 см, значение которого можно увеличить до 50 см при использовании двухслойной системы покрытий. Таким образом, были получены высокогидрофобные полиуретановые покрытия без использования многостадийных операций, трудно-

доступных компонентов и с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ерофеев Даниил Алексеевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6259-2019>

Маиляковский Леонид Николаевич, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2600-7556>

Список литературы

- [1] Somarathna H. M. C. C., Raman S. N., Mohotti D., Mutalib A. A., Badri K. H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A State-of-the-art review // *Constr. Build. Mater.* 2018. V. 190. P. 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>
- [2] Fihri A., Bovero E., Al-Shahrani A., Al-Ghamdi A., Alabedi G. Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: A Review // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2017. V. 520. P. 378–390. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.057>
- [3] Luo G., Jin Z., Dong Y., Huang J., Zhang R., Wang J., Zhang L. Preparation and performance enhancements of wear-resistant, transparent PU/ SiO_2 superhydrophobic coating // *Surf. Eng.* 2016. V.34. N 2. P. 139–145. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1236068>
- [4] Guo J., Wang C., Yu H., Li X. Preparation of a wear-resistant, superhydrophobic SiO_2 /silicone-modified polyurethane composite coating through a two-step spraying method // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 146. ID 105710. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105710>
- [5] Ke C., Li Z., Zhang C., Wu X., Zhu Z., Jiang Y. Investigation of the effects of component ratios on the properties of superhydrophobic polyurethane/fluorinated acrylic co-polymer/ SiO_2 nanocomposite coatings // *Coatings.* 2021. V. 11. N 2. ID 174. <https://doi.org/10.3390/coatings11020174>
- [6] Возняковский А. П., Кудоярова В. К., Кудояров М. Ф., Патрова М. Я. Процессы самоорганизации в полисилоксановых блоксополимерах, инициируемые модифицирующими добавками фуллерена // *Физика тв. тела.* 2017. Т. 59. № 8. С. 1632–1637. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44769.307>
[Voznyakovskii A. P., Kudoyarova V. K., Kudoyarov M. F., Patrova M. Y. Self-organization processes in polysiloxane block copolymers, initiated

- by modifying fullerene additives // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. N 8. P. 1656–1661. <https://doi.org/S1063783417080327>].
- [7] Shi S., Yang J., Liang S., Li M., Gan Q., Xiao K., Hu J. Enhanced Cr (VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ particles // *Sci. Total Environ*. 2018. V. 628. P. 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.091>
- [8] Pavlenko V. I., Cherkashina N. I., Demkina L. N. Influence of hydrothermal treatment on crystalline form of SiO₂ synthesized by sol-gel method // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* V. 327. N 5. ID 052026. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/327/5/052026>
- [9] Couble J., Buniazet Z., Loridant S., Bianchi D. 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 // *Langmuir*. 2020. V. 36. N 45. P. 13371–13382. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01716>
- [10] Ерофеев Д. А., Машиляковский Л. Н. Высокогидрофобные полиуретановые покрытия, поверхностно-модифицированные золями аminosиланов // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2022. № 61. С. 42–50. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-61-87-44-50>
- [11] Tianyi S., Mei D., Chunhui J., Shuai Y., Jinhua W., Anying W., Feifei Z., Jixiong F. Dispersibility and rheological behavior of functionalized silica nanoparticles as lubricant additives // *Ceram. Int*. 2018. V. 44. N 15. P. 18438–18443. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.061>
- [12] Giraldo L. J., Giraldo M. A., Llanos S., Maya G., Zabala R. D., Nassar N. N., Cortés F. B. The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. V. 159. P. 841–852. <https://doi.org/10.1016/j.petro.2017.10.009>
- [13] Jalali Dil E., Arjmand M., Otero Navas I., Sundararaj U., Favis B. D. Interface bridging of multiwalled carbon nanotubes in polylactic acid/poly (butylene adipate-co-terephthalate): Morphology, rheology, and electrical conductivity // *Macromolecules*. 2020. V. 53. N 22. P. 10267–10277. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01525>
- [14] Darani M. K., Bastani S., Ghahari M., Kardar P., Mohajerani E. Down-conversion particles as internal uv-source assist in uv-curing systems: Physical and mechanical properties of uv-curable micro-composites // *Prog. Org. Coat*. 2018. V. 122. P. 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.01.022>
- [15] Ерофеев Д. А., Машиляковский Л. Н., Хомко Е. В., Литосов Г. Э. Полиуретановые покрытия с низкой поверхностной энергией на основе акрилового сополимера и полиизоцианата, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 5. С. 646–654. <https://doi.org/10.31857/S0044461821050133> [Ерофеев Д. А., Машиляковский Л. Н., Хомко Е. В., Литосов Г. Э. Low surface energy polyurethane coatings based on acrylic copolymer and polyisocyanate modified with an organosilicon block copolymer // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 5. P. 647–655. <https://doi.org/10.1134/S107042722105013X>].