

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 547.1'128:691.175.664

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-50-54>

Поступило в редакцию 23.08.2019

Received 23.08.2019

А. Е. Соломянский¹, академик В. Е. Агабеков¹, И. Г. Чишанков¹, Ю. В. Матвеевко¹,
Г. Б. Мельникова², Ту Тхи Хуан Ханг³, Нгуен Тхан Дуонг³, Ву Ке Оанх³, Тран Дай Лам³

¹Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

³Институт тропической технологии Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам

ЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. Методом центрифугирования на стальных подложках, модифицированных полиуретаном (ПУ) сформированы покрытия олигометилсилоксановой смолы (ОМЕС) и олигомеров гидролизованного гептадекафтортетрагидродецилтриметоксисилана (ГФС), изучена их смачиваемость и трибологические свойства. Установлено, что модификация слоя ПУ кремнийорганическими соединениями увеличивает его гидрофобность и износоустойчивость. Краевые углы смачивания водой составляют для покрытий из ПУ – 63,1°, ПУ/ОМЕС – 81,2° и ПУ/ГФС – 115,8°.

Ключевые слова: полиуретан, олигометилсилоксановая смола, фторсиланы, гидрофобность, трибометр

Для цитирования: Защита стальных поверхностей покрытиями на основе полиуретана и кремнийорганических соединений / А. Е. Соломянский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 1. – С. 50–54. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-50-54>

Aliaksandr E. Salamianski¹, Academician Vladimir E. Agabekov¹, Ignat G. Chishankov¹, Yuri V. Matveenko¹,
Galina B. Melnikova², To Thi Xuan Hang³, Nguyen Thuy Duong³, Vu Ke Oanh³, Tran Dai Lam³

¹Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

³Institute for Tropical Technology Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

STEEL SURFACE PROTECTION WITH COATINGS BASED ON POLYURETHANE AND SILICON ORGANIC COMPOUNDS

Abstract. Coatings of oligomethylsiloxane resin (OMES) and hydrolyzed heptadecafluorotetrahydrodecyltrimethoxysilane (HFS) oligomers were obtained by the spin-coating method on polyurethane (PU) – modified steel substrates. Their wettability and tribological properties were studied. It was found that the modification of the PU layer with silicon organic compounds increases its hydrophobicity and wear resistance. The water contact angles are 63.1° for a PU coating, 81.2° for PU/OMES and 115.8° for PU/HFS.

Keywords: polyurethane, oligomethylsiloxane resin, fluorosilanes, hydrophobicity, tribometer

For citation: Salamianski A. E., Agabekov V. E., Chishankov I. G., Matveenko Y. V., Melnikova G. B., To Thi Xuan Hang, Nguyen Thuy Duong, Vu Ke Oanh, Tran Dai Lam. Steel surface protection with coatings based on polyurethane and silicon organic compounds. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 1, pp. 50–54 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-50-54>

Введение. В настоящее время для получения антифрикционных и коррозионностойких покрытий используют, как правило, методы физического или химического осаждения из газовой фазы, например, ионно-плазменное азотирование, вакуумное осаждение многослойных покрытий на основе карбидов и нитридов титана, оксида алюминия [1]. Недостатками, которые сдерживают применение этих способов, является сложность получения покрытий на готовых изделиях из-за высоких температур процессов, приводящих к деформации и разупрочнению, малая производительность и сложность процесса, а также его высокая трудоемкость и энергоемкость, дороговизна применяемого оборудования и компонентов [1–3]. Наиболее эффективным материалом для антикоррозионной защиты металлических поверхностей является полиуретан [3; 4].

Тонкопленочные полиуретановые покрытия характеризуются атмосферо-, абразиво- и термостойкостью, а также высокой адгезией к углеродистой стали [4]. Для оптимизации условий их формирования целесообразно использовать метод центрифугирования, который является более привлекательным для получения тонких пленок ввиду того, что существует множество параметров (скорость вращения, время вращения, ускорение и т. д.) для эффективного управления морфологией и толщиной слоев [5]. Для улучшения антифрикционных свойств и увеличения гидрофобности полиуретановых пленок перспективным является формирование на их поверхности слоев из кремнийорганических соединений [1; 6]. Причем использование фторсиланов также позволяет увеличить олеофобность полиуретанового покрытия [6].

Цель работы – создание композиционных покрытий на основе полиуретана и олигометилсилоксановой смолы (ОМЕС) или олигомеров гептадекафтортетрагидродецилтриметоксисилана (ГФС) для увеличения гидрофобности и износоустойчивости прецизионных узлов трения, а также стальных поверхностей различного функционального назначения.

Экспериментальная часть. Покрытия полиуретана (ПУ) толщиной 20 мкм формировали на шлифованных стальных пластинах прямоугольной формы площадью $\sim 24 \text{ см}^2$ (марка стали 35) из гидроксилсодержащего полиакрилата и алифатического полиизоционата (Nippon Polyurethane Industry, Япония) методом центрифугирования [3]. Олигометилсилоксановую смолу синтезировали гидролизом метилтрихлорсилан и диметилдихлорсилан в толуоле водой в присутствии бутанола при $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Толуольно-бутанольный раствор ОМЕС промывали водой до нейтральной реакции и отгоняли растворители под давлением 133 Па при $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Гидролиз ГФС осуществляли в изопропиловом спирте в присутствии 25 %-ного водного раствора аммиака. Затем гидролизованный ГФС сушили при давлении 10 мм рт. ст. в течение 3 ч и растворяли его в перфторгексадекане. Методом центрифугирования также формировали покрытия ОМЕС и ГФС на стальных пластинах, модифицированных ПУ. Раствор гидролизованного ГФС в перфторгексадекане или ОМЕС наносили на подложки и центрифугировали их со скоростью 3000 об/мин в течение 2 мин, используя высокоскоростную центрифугу (НПО «Центр», Беларусь). Масса нанесенного вещества, оцененная гравиметрическим методом, составляет 0,60 и 0,09 мг/см² для ОМЕС и олигомеров ГФС соответственно.

Краевой угол смачивания образцов определяли на приборе DSA 100E (Kruss, Германия) методом неподвижной капли по диаметру и высоте капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл, нанесенной на образец [7]. Выбор гексадекана для оценки олеофобности покрытий обусловлен меньшим значением его поверхностного натяжения (27,5 мН/м) по сравнению с маслами (33–35 мН/м) [8].

Триботехнические испытания покрытий в паре трения сталь 95X18 (сфера) – сталь 35 (плоскость) осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа, который регистрирует изменение коэффициента трения стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [9]. Условия тестирования: приложенная нагрузка – 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм, длина хода индентора в одном направлении 3 мм, в цикле (в прямом и обратном направлениях) – 6 мм, его линейная скорость 4 мм/с. За начальное значение коэффициента трения (k_f) принимали величину k_f , полученную в первый ход скольжения индентора в одном направлении – 3 мм. Граничные условия проведения эксперимента: абразивное изнашивание стальных поверхностей при коэффициентах трения $\sim 0,47$ – $0,6$ [9; 10]. Условием остановки триботехнических испытаний являлось также достижение тестируемым образцом 10000 циклов скольжения без увеличения k_f до 0,14 – начальное значение k_f для ПУ [10].

Результаты и их обсуждение. Немодифицированная стальная поверхность изнашивается после ~ 34 циклов скольжения (рис. 1, кривая 1). Разрушение слоя ПУ происходит через ~ 73 цикла, при его модификации олигомерами ГФС абразивное изнашивание стали наблюдается после ~ 285 циклов скольжения (рис. 1). Покрытие ОМЕС остается в зоне контакта поверхностей вплоть до 10000 циклов скольжения и препятствует их разрушению (рис. 2). Увеличение износоустойчивости покрытия ПУ после его модификации олигомерами ГФС и ОМЕС обусловлено частичным обратимым переносом молекул кремнийорганических соединений между трущимися поверхностями [10]. По этой же причине начальное значение k_f слоя ПУ снижается с 0,14 до 0,10

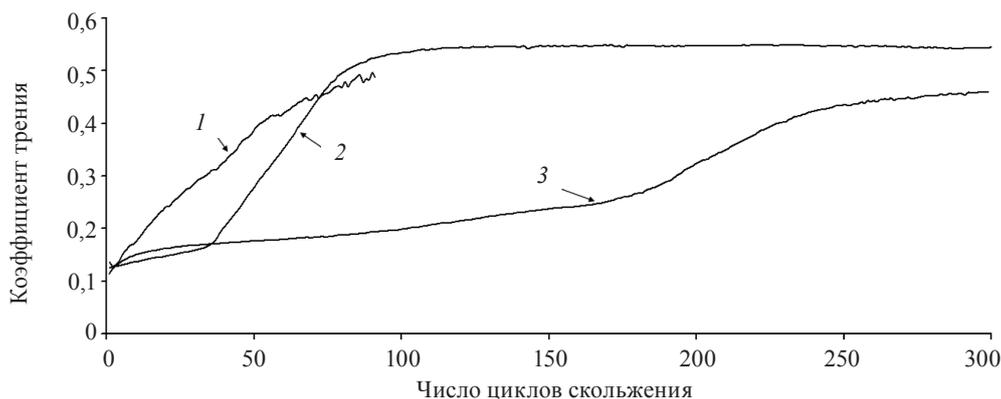


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная сталь, 2 – сталь/ПУ, 3 – сталь/ПУ/олигомеры ГФС

Fig. 1. The friction coefficient as a function of number of sliding cycles: 1 – unmodified steel, 2 – steel/PU, 3 – steel/PU/oligomers HFS

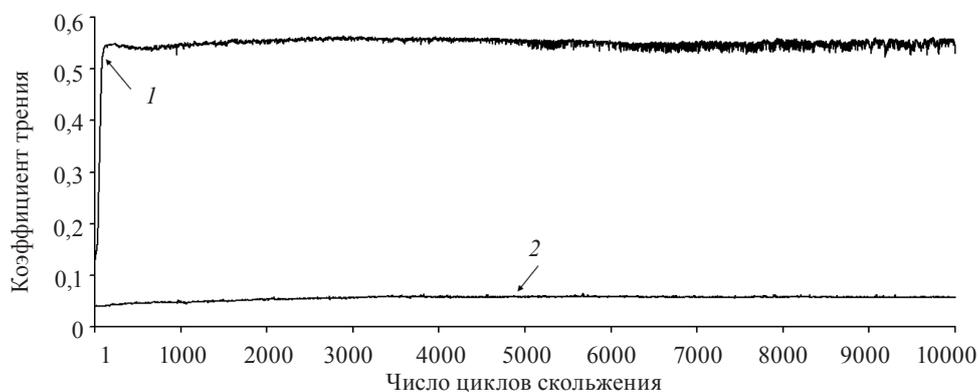


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – сталь/ПУ, 2 – сталь/ПУ/ОМЕС

Fig. 2. The friction coefficient as a function of number of sliding cycles: 1 – steel/PU, 2 – steel/PU/OMES

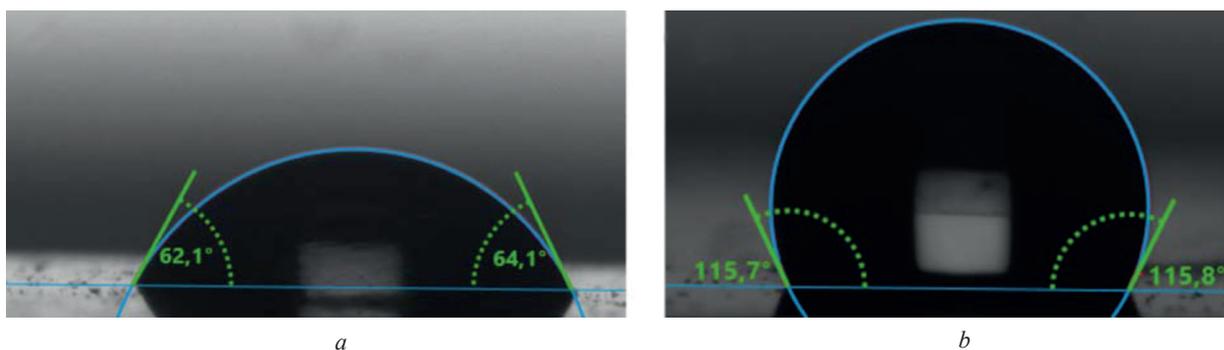


Рис. 3. Фото капель воды на поверхности слоя ПУ до (а) и после (b) его модификации олигомерами гидролизованного ГФС

Fig. 3. Photo of water droplets on the surface of the PU layer before (a) and after (b) its modification with oligomers of hydrolyzed HFS

и 0,04 при его обработке олигомерами ГФС и ОМЕС соответственно. Различие в износостойкости покрытий ПУ, модифицированных олигомерами ГФС и ОМЕС, возможно, связано с большим количеством ОМЕС в узле трения [10].

Наличие в молекулах ОМЕС метильных групп, а в олигомерах ГФС фторуглеродных радикалов позволяет увеличить гидрофобность слоя ПУ [6; 8]. Краевой угол смачивания покрытий ПУ, ПУ/ОМЕС и ПУ/ГФС водой составляет 63,1, 81,2 и 115,8° соответственно (рис. 3).

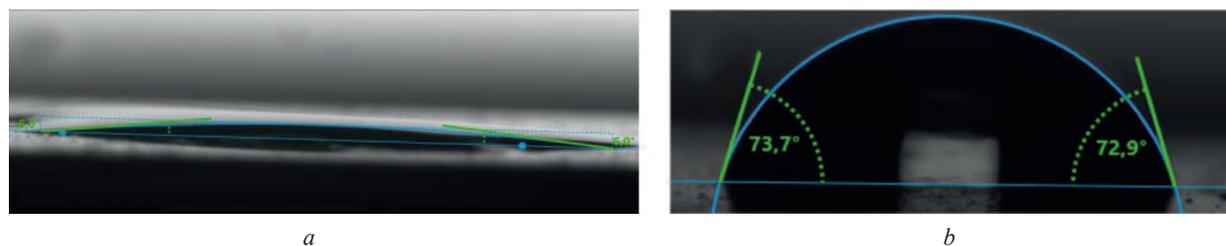


Рис. 4. Фото капель гексадекана на поверхности слоя ПУ до (а) и после (б) его модификации олигомерами гидролизованного ГФС

Fig. 4. Photo of hexadecane droplets on the surface of the PU layer before (a) and after (b) its modification with oligomers of hydrolyzed HFS

Фторуглеродные радикалы молекул ГФС также увеличивают олеофобность покрытия ПУ [8]. Значение краевого угла смачивания слоя ПУ гексадеканом после нанесения олигомеров ГФС увеличивается с 6,0 до 73,3° (рис. 4).

Заключение. Установлено, что модификация слоя полиуретана кремнийорганическими соединениями увеличивает его гидрофобность и олеофобность, а также уменьшает коэффициент трения. Максимальные значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом наблюдаются после его модификации олигомерами гидролизованного ГФС – 115,8 и 73,3° соответственно. В свою очередь модификация полиуретана ОМЕС снижает его коэффициент трения с 0,14 до 0,04.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X19BA-004) и Вьетнамской академии наук и технологий (договор № QTBY02.01/19-20).

Acknowledgments. This work was financially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project no. X19BA-004) and the Vietnamese Academy of Sciences and Technologies (agreement no. QTBY02.01/19-20).

Список использованных источников

- Zhang, S. *Aerospace Materials Handbook* / S. Zhang, D. Zhao. – London, 2012. – 781 p.
- Hao, J. *Self-Assembled Structures: Properties and Applications in Solution and on Surfaces* / J. Hao. – London, 2010. – 236 p. <https://doi.org/10.1201/b10479>
- Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors / Nguyen Thuy Duong [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – Vol. 101. – P. 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.021>
- The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review / H. M. C. C. Somarathna [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 190. – P. 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>
- Nisticò, R. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings / R. Nisticò, D. Scalarone, G. Magnacca // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 248. – P. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.017>
- Preparation of new superhydrophobic and highly oleophobic polyurethane coating with enhanced mechanical durability / E. Yousefi [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 454. – P. 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.125>
- Modeling of the process of superhydrophobic surface formation / G. B. Lisovskaya [et al.] // *Twelfth International Workshop on Nanodesign Technology and Computer Simulations*. – 2009. – Vol. 7377. – P. 737716-1–737716-5. <https://doi.org/10.1117/12.837073>
- Superoleophobic surfaces / J. Yong [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46. – P. 4168–4217. <https://doi.org/10.1039/c6cs00751a>
- Комков, О. Ю. Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // *Трение и износ*. – 2003. – Т. 24, № 6. – С. 642–648.
- Salamianski, A. E. Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid / A. E. Salamianski, G. K. Zhavnerko, V. E. Agabekov // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 227. – P. 62–64. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.024>

References

- Zhang S., Zhao D. *Aerospace Materials Handbook*. London, 2012. 781 p.
- Hao J. *Self-Assembled Structures: Properties and Applications in Solution and on Surfaces*. London, 2010. 236 p. <https://doi.org/10.1201/b10479>

3. Nguyen Thuy Duong, To Thi Xuan Hang, Arnaud Nicolay, Yoann Paint, Marie-Georges Olivier. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydroxalites intercalated with different organic corrosion inhibitors. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 101, pp. 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.021>

4. 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. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 190, pp. 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>

5. Nisticò R., Scalarone D., Magnacca G. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 248, pp. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.017>

6. Yousefi E., Reza Ghadimi M., Amirpoor S., Dolati A. Preparation of new superhydrophobic and highly oleophobic polyurethane coating with enhanced mechanical durability. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 454, pp. 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.125>

7. Lisovskaya G. B., Chizhik S. A., Salamianski A. E., Agabekov V. E., Zhavnerko G. K. Modeling of the process of superhydrophobic surface formation. *Twelfth International Workshop on Nanodesign Technology and Computer Simulations*, 2009, vol. 7377, pp. 737716-1–737716-5. <https://doi.org/10.1117/12.837073>

8. Yong J., Chen F., Yang Q., Huo J., Hou X. Superoleophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, pp. 4168–4217. <https://doi.org/10.1039/c6cs00751a>

9. Komkov O. Yu. Reciprocating calf meter working in the field of light loads: design features and test methods. *Trenie i iznos = Journal of Friction and Wear*, 2003, vol. 24, no. 6, pp. 642–648 (in Russian).

10. Salamianski A. E., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E. Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid. *Surface & Coatings Technology*, 2013, vol. 227, pp. 62–64. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.024>

Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: solasy@mail.ru.

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

Чишанков Игнат Геннадьевич – мл. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chishankov_ignat@mail.ru.

Матвеев Юрий Владимирович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yurma@tut.by.

Мельникова Галина Борисовна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: galachkax@gmail.com.

Ту Тхи Хуан Ханг – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник. Институт тропической технологии Вьетнамской академии наук и технологий (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: tt nhang@itt.vast.vn.

Нгуен Тхан Дуонг – канд. техн. наук, науч. сотрудник. Институт тропической технологии Вьетнамской академии наук и технологий (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: ntduong@itt.vast.vn.

Бу Ке Оанх – канд. техн. наук, заведующий лабораторией. Институт тропической технологии Вьетнамской академии наук и технологий (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: vkoanh@itt.vast.vn.

Тран Дай Лам – канд. техн. наук, директор. Институт тропической технологии Вьетнамской академии наук и технологий (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: trandailam@gmail.com.

Information about the authors

Salamianski Aliaksandr E. – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solasy@mail.ru.

Agabekov Vladimir E. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

Chishankov Ignat G. – Junior researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chishankov_ignat@mail.ru.

Matveenko Yuri V. – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yurma@tut.by.

Melnikova Galina B. – Ph. D. (Engineering), Senior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galachkax@gmail.com.

Tu Thi Huang Hang – Ph. D. (Engineering), Leading researcher. Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: tt nhang@itt.vast.vn.

Nguyen Than Duong – Ph. D. (Engineering), Researcher. Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: ntduong@itt.vast.vn.

Bu Ke Oanh – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: vkoanh@itt.vast.vn.

Tran Dai Lam – Ph. D. (Engineering), Director. Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: trandailam@gmail.com.