

НОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ВЛАГИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2008 г. А. В. Михайлов, канд. техн. наук; В. Е. Мецатунянц

НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

В результате проведенных исследований синтезированы гидрофобизирующие композиции для защиты от атмосферной коррозии поверхностей из стекла и конструкционных материалов (керамика, мрамор, гранит и др.). Определены методы подготовки поверхности перед нанесением защитных покрытий. Разработана технология создания защитных гидрофобных покрытий изделий из стекла, керамики и других материалов.

Коды OCIS: 160.6060, 310.6870.

Поступила в редакцию 25.06.2008.

Введение

Проблема защиты поверхности стекла и других конструкционных материалов от разрушающего действия влаги и загрязнений обусловлена воздействием климатических, экологических и техногенных факторов, что неизбежно влечет за собой изменение оптических свойств материалов. Решение задачи создания современного уровня защиты оптических приборов и деталей с использованием новых исходных материалов способствует сохранению или улучшению заданного качества, максимальному повышению эксплуатационных параметров оптических элементов.

Анализ и обобщение литературных и патентных данных показал, что разработкой прогрессивных средств и экологически чистых технологий получения защитных покрытий, занимаются ведущие научные центры и фирмы промышленно развитых стран. В ГОИ им. С.И. Вавилова ранее были разработаны и внедрены в практику технологии водоотталкивающих (гидрофобных) и антисептирующих защитных покрытий оптических деталей.

В настоящее время требуется разработка новых перспективных химических соединений (пленкообразующих гидрофобизаторов) на базе отечественного сырья для производства средств защиты гидрофильных поверхностей (стекло, керамика, мрамор, гранит и др.).

Критерием лиофильности и лиофобности (гидрофильности и гидрофобности в случае воды) является смачивание поверхности твердого тела жидкостями (вода, органические полярные и неполярные растворители, жидкие смолы и др.) [1]. Смачиваемость поверхности твердого тела регулируют в ту или иную сторону нанесением на нее тонких слоев, содержащих поверхностно-активные веще-

ства (ПАВ), что существенно влияет на результат смачивания.

Гидрофобизаторы – это, как правило, кремний-органические поверхностно-активные вещества, применяемые для обработки поверхностей материалов с целью придания последним гидрофобных свойств. Сущность гидрофобизации заключается в сорбции ПАВ, обладающих гидрофобными свойствами, на обрабатываемой поверхности. При этом молекулы гидрофобизатора ориентируются на поверхности таким образом, что неполярные углеводородные фрагменты молекул оказываются направленными во внешнее пространство, а полярные – к обрабатываемой поверхности. В результате последняя оказывается защищенной гидрофобными углеводородными группами и теряет способность смачиваться водой. Наиболее сильная гидрофобизация ранее гидрофильных поверхностей достигается при хемосорбции ПАВ, состоящих из длинных органических цепей, и сопровождается прочным закреплением образовавшихся пленок на поверхности. Известны многочисленные гидрофобизаторы стекла [2–5], однако защитные покрытия на их основе лишь кратковременно (2–7 часов) функционируют в сложных атмосферных условиях (воздействие интенсивного дождя, мокрого снега или морской воды) на поверхности конструкционных материалов.

Напомним, смачивание – явление, возникающее при контакте твердого тела с жидкостью в результате молекулярного взаимодействия между ними. Мерой смачивания является краевой угол смачивания (Θ) между плоскостью смачиваемой поверхности и плоскостью, касательной к поверхности жидкости в одной из точек контура смачивания. Значение краевого угла связано со значением поверхностного натяжения (σ) на границах соприкасающихся фаз твердое тело–жидкость, жидкость–

газ, твердое тело–газ и определяется уравнением Юнга

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}$$

Значение угла Θ является критерием для оценки результата смачивания твердого тела жидкостью. Если угол смачивания $\Theta \rightarrow 0$, то наблюдается полное смачивание, поверхность – лиофильная. Если угол смачивания $0 < \Theta < 90^\circ$, то наблюдается неполное смачивание. И, наконец, если $\Theta > 90^\circ$, то смачивания не произойдет, и жидкость стечет с поверхности, не оставляя пленки, следовательно, поверхность твердого тела – лиофобная.

На смачивание существенным образом влияют даже ничтожные загрязнения поверхности (например, жировые и масляные пленки), что может резко изменить результаты определения Θ . На смачивание влияют также форма и размеры (дисперсность) твердой поверхности и наличие шероховатости. Шероховатость уменьшает краевой угол смачивания гидрофильных поверхностей, т. е. улучшает их смачиваемость водой и, наоборот, увеличивает угол смачивания гидрофобных поверхностей.

Область применения защитных гидрофобных покрытий поверхности изделий из стекла, керамики, гранита и других конструкционных материалов весьма обширна: энергетика, приборостроение, градостроение, автомобилестроение, аэрокосмический комплекс и многие другие отрасли народного хозяйства.

Выбор гидрофобизаторов

Выбор гидрофобизаторов в данной работе осуществлялся среди кремнийорганических соединений, изготавливаемых промышленностью России, по двум критериям: исследовались лишь те соединения, которые обладают и пленкообразующими, и гидрофобными свойствами. Среди рассмотренных авторами соединений имелись как мономерные: диметилдиэтоксисилан, диметилдихлорсилан, винилтриэтоксисилан, так и полимерные соединения: полиорганосилоксан типа СКТН (жидкий силикон, каучук) и полиорганогидридсилоксановые жидкости. Все они являются пленкообразующими и содержат функциональные группы, способные взаимодействовать с гидроксильными группами или другими оксидными системами гидрофильных поверхностей.

Характеристики смачиваемости поверхности стекла, обработанной известными гидрофобизаторами, представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, наилучшими гидрофобными свой-

Таблица 1. Краевой угол смачивания поверхности стекла, обработанного различными гидрофобизаторами

№ п/п	Гидрофобизатор	Θ , град (рад)
1	Метилтрихлорсилан	89 (1,55)
2	Диметилдихлорсилан	93 (1,62)
3	Винилтрихлорсилан	87 (1,52)
4	Этилтрихлорсилан	93 (1,62)
5	Диэтилдихлорсилан	96 (1,67)
6	Триметилхлорсилан	94 (1,64)
	Олигомеры:	
7	Олигодиметилсилоксан	87 (1,52)
8	Олигодиетилсилоксан	94 (1,64)
9	Олигометилгидридсилоксан	100 (1,75)
10	Олигоэтилгидридсилоксан	104 (1,81)

ствами обладают олигометил-(этил)гидросилоксаны (№№ 9, 10) – они показывают наибольшие углы смачивания ($100-104^\circ$), но механическая прочность таких гидрофобных покрытий не удовлетворительна (II–III группа прочности).

Предварительные опыты показали, что жидкие силиконы, каучуки и олигомерные органосилоксаны, растворенные в определенных концентрациях в органических растворителях (бензин, толуол, петролейный эфир и др.) образуют на поверхности различных материалов тонкослойные прозрачные покрытия, которые обладают хорошими гидрофобными свойствами. Угол смачивания водой поверхностей с такими покрытиями составляет $93-102^\circ$, а без покрытий он не превышает $10-15^\circ$. Защитные покрытия прозрачны в большом спектральном диапазоне от 0,25 до 14,5 мкм.

С целью повышения адгезии и механической прочности защитных покрытий в раствор гидрофобизатора вводился аппрет-грунтовочный агент на основе частично гидролизованного тетраэтоксисилана и ингибитор коррозии.

Технология создания защитных покрытий

Процесс нанесения гидрофобизатора состоит из четырех этапов: чистка поверхности, грунтовка, нанесение покрытия и термообработка (90°C и выше).

Качество и эксплуатационные свойства защитных гидрофобных покрытий в значительной степени определяются состоянием поверхности деталей из различных конструкционных материалов (стекло, стеклокерамика, керамика, пластмассы, и др.) перед нанесением защитных слоев. Поверхность защищаемой детали прежде всего должна быть тщательно очищена и обезжирена. Для чистки по-

верхности материалов были опробованы самые различные моющие средства. Экспериментальным путем установлено, что наиболее эффективными оказались разбавленные авто-шампуни или мыльно-содовая кашица с последующей обильной промывкой водой. Высокоэффективными также являются разбавленные спирты (этанол, изопропанол, пропанол) или их смеси с петролейным эфиром.

В результате проведенных исследований определены методы подготовки поверхности стекла и других материалов перед нанесением защитных покрытий. Влияние предварительной обработки поверхности стекла на гидрофобизацию поверхности и технологии нанесения покрытий представлены в табл. 2 и 3.

Исследовались различные методы нанесения разработанного гидрофобного покрытия [6] на стекло. В настоящей работе в зависимости от размеров и конфигурации изделий раствор гидрофобизатора наносился на поверхность материалов такими дос-

Таблица 2. Угол смачивания в зависимости от обработки поверхности

исходное стекло без покрытия	Краевой угол смачивания, град		
	стекло с покрытием		
	условия обработки поверхности перед покрытием		
	мытьё мылом	протирка “крокусом”*	протирка “крокусом”, полив АГМ 9**
28–30	92	93	92–93

* “Крокус” или полирит – паста для тонкой доводки оптических деталей.

** Предварительная обработка праймером АГМ 9 проводилась с целью увеличения хемосорбции молекул гидрофобизатора на подложке.

Таблица 3. Угол смачивания в зависимости от условий нанесения покрытий

Количество слоёв	Условия нанесения покрытия	Последующая обработка	Краевой угол смачивания, град
1	сушка 30 минут	промывка мылом	74
2	сушка 30 минут	промывка мылом	98–100
2	сушка феном	промывка мылом	92
2	сушка на воздухе 24 ч. + фен 5 мин.	промывка мылом	93
Исходное стекло			28–30

тупными техническими способами как окувание, обливание, натирание. Лучший результат показал метод распыления из пульверизатора.

Полимерные гидрофобизирующие пленки для своего отверждения на поверхности стекла требуют высоких температур (150–200 °С), олигомерные – сравнительно низких (110–120 °С), а хлорсилановые пленки способны отверждаться при комнатной температуре. Исследования проводились на образцах с однослойным покрытием по двум режимам полимеризации – отверждение при комнатной температуре и при 90 °С. Значение краевого угла смачивания поверхности дистиллированной водой составляла 88–90°, светопропускание – 91% (как на образцах без покрытий).

Проводились исследования по оценке влияния концентраций силикона в гидрофобизирующем составе. Увеличение концентрации силикона вызывало необходимость изменения технологии нанесения покрытий (увеличение температуры отверждения до 120 °С). Для реальных условий нанесения гидрофобизирующего состава (табл. 4) длительный высокотемпературный прогрев для некоторых условий эксплуатации не допускается, поэтому была изучена возможность прогрева поверхности с помощью ИК-лампы мощностью 500 Вт (определение температуры поверхности образца и времени выдержки для достижения максимальной гидрофобности).

В ходе работы проводились исследования возможности улучшения гидрофобных свойств за счет увеличения количества слоев нанесенного покрытия. Количество слоев варьировалось от 2 до 6. Полимеризация осуществлялась при комнатной температуре (+25 °С). Покрытие наносилось с помощью батистовой салфетки и выдерживалось на воздухе в течение 1 часа для полимеризации, далее наносился следующий слой. Отмечено, что время

Таблица 4. Угол смачивания при двухслойном гидрофобном покрытии при различных условиях полимеризации

Время отверждения, ч	48	96	0,5	1	2	3
Условия отверждения	Угол смачивания, град					
при 20 °С	93–96	96	—	—	—	—
при 120 °С (термостат)	—	—	98	—	—	—
под ИК-лампой	температура стекла 60 °С					
	—	—	—	98	101–102	102
	температура стекла 80 °С					
	—	—	—	94–96	100–102	102

Таблица 5. Угол смачивания на образцах с гидрофобным покрытием после кипячения в дистиллированной воде

Режим отверждения	время кипячения, ч			
	0	1	3	6
	Угол смачивания, град			
20°C, 96 часов	96	72–73	60–63	57–58
60°C, 3 часа	102–103	80–88	60–64	58
120°C, 30 минут	98–99	76–77	55–60	48–49

полимеризации увеличивается после нанесения 5-го слоя; нанесение 6-го слоя требует для полимеризации более суток. По-видимому, это связано с тем, что при хемосорбции полярные группы силиконов вступают в химическую реакцию с поверхностью стекла, в результате чего образуется прочно закрепленный слой, ориентированный наружу своими углеродными цепями. При нанесении первых слоев (2-го, 3-го и т. д.) закрываются дефекты первого слоя, а затем покрытие перестает прививаться (после 6-го).

Как показали исследования образцов с многослойными покрытиями, гидрофобность при увеличении количества слоев покрытия остается неизменной. Так, например, зависимость уменьшения угла смачивания от времени кипячения для образца с многослойным покрытием симбатна полученной при нанесении одного слоя (разница составляет 4–6°).

Термоотверждение многослойных покрытий (при температурах 50 °C и 90 °C), как и в случае однослойного покрытия, положительно сказывается на процесс гидрофобизации поверхности и позволяет повысить их механическую и химическую стойкость примерно на 50%.

Результаты оценки гидрофобности созданных покрытий (путем определения краевого угла смачивания капель дистиллированной воды, нанесенной на обработанную поверхность) представлены в табл. 4 и 5. В таблицах приведены средние значения θ для различных партий образцов.

Лабораторные испытания гидрофобных покрытий

В заключение исследований определялись параметры созданных защитных гидрофобных покрытий в зависимости от искусственно создаваемых неблагоприятных факторов.

Лабораторные испытания стойкости защитных покрытий к воздействию влаги и температуры проводились в соответствии с ОСТ 3-1901-95. Стойкость защитных покрытий к воздействию влаги определяется путем измерения краевого угла смачивания

до и после испытаний в климатической камере при повышенной температуре и высокой относительной влажности. Испытания проводились при температуре + 40 °C и относительной влажности воздуха 95–98% с выдерживанием в климатической камере образцов в течение 48 ч.

Дополнительно образцы с новыми гидрофобными покрытиями исследовались на “термоудар” (в температурном диапазоне от +60 °C до –60 °C в течение 4 ч) и на дождевание. Результаты этих испытаний показали, что ни “термоудар”, ни дождевание практически не повлияли на состояние разработанных защитных покрытий.

Также были проведены испытания стойкости защитных покрытий к механическому воздействию, которые осуществлялись резиновым индентором. Первые повреждения появлялись после 1000 оборотов и существенные – после 1500, термоотвержденные образцы покрытий выдерживали более 2000 оборотов.

После испытания химической стойкости разработанных авторами защитных покрытий к воздействию агрессивных сред (5–15% растворы кислот, щелочей и минеральных солей в течение 30 мин) изменений гидрофобных свойств поверхности не отмечено. Кипячение образцов (испытание на водостойкость) в дистиллированной воде в течение 6 ч вызывает снижение угла смачивания всего на 15% (аналогичные изменения у покрытий американской фирмы PPG – снижение на 16%).

Испытания на влагостойкость образцов с различными составами защитных покрытий проводились в течение 28 суток. Среди этих образцов оказались не влагостойкие и влагостойкие покрытия. Образцы с влагостойкими покрытиями испытаны еще в течение 28 суток и они выдержали 56 суток испытаний.

В результате испытаний вновь созданных образцов различных видов защитных покрытий установлены высокоэффективные гидрофобные покрытия для защиты конструкционных материалов (стекло, керамика, мрамор, гранит и др.). Они обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью к воздействию агрессивных сред. Покрытия прозрачны в диапазоне спектра от 0,25 до 15,0 мкм.

В табл. 6 приведены самые высокоэффективные покрытия, содержащие оптимальные соотношения компонентов ПЭС+ЭС-40 + катализатор. Как показали наши эксперименты, данный состав пригоден для защиты светопрозрачных материалов. Состав из компонентов СКТН+ЭС-40 + катализатор пригоден только для защиты светонепрозрачных материалов, потому что покрытие этого состава недостаточно прозрачно.

Таблица 6. Результаты испытаний образцов с защитными гидрофобными покрытиями

Материал	Состав защитного покрытия	Время отверждения покрытия при 10–20 °С, ч	Краевой угол смачивания, град	
			до испытания	после испытания
Оптическое стекло К-8 без просветляющего покрытия	ПЭС+ЭС-40 без катализатора	10–15 суток	93–95	90–92
	ПЭС+ЭС-40 с катализатором	0,5–1,0	96–98	96–98
Оптическое стекло К-8 с просветляющим покрытием	ПЭС+ЭС-40 с катализатором	0,5–1,0	98–100	96–98
Техническое стекло	ПЭС+ЭС-40 с катализатором	0,5–1,0	96–98	95–97
Органическое стекло ПММА	ПЭС+ЭС-40 с катализатором	3,0–5,0	98–100	96–98
Керамика	СКТН+ЭС-40 без катализатора	не отверждается	—	—
	СКТН+ЭС-40 с катализатором	2,0–3,0	96–98	96–98
Мрамор	СКТН+ЭС-40 с катализатором	2,0–3,0	95–97	95–97
Гранит	СКТН+ЭС-40 с катализатором	2,0–3,0	95–97	95–97
Алюминий оксидированный	СКТН+ЭС-40 с катализатором	0,5–1,0	96–98	96–98
Латунь	СКТН+ЭС-40 с катализатором	0,5–1,0	96–98	96–98
Бронза	СКТН+ЭС-40 с катализатором	0,5–1,0	96–98	96–98

Примечание: ПЭС – полиэтилгидридсилоксан, ЭС-40 – этилсиликат, катализатор – условно АГМ, СКТН – жидкий силикон каучук.

Выводы

В результате проведенных исследований авторами определены пути создания защитных гидрофобных покрытий путем химической модификации поверхности с использованием отечественного сырья, синтезированы гидрофобизирующие композиции для защиты поверхности стекол, керамики и других материалов. Установлено, что модифицированные составы, состоящие из полиметил- или полиэтилгидридсилоксанов или из жидкого силиконового каучука типа СКТН, образуют на поверхности стекла и керамики высокоэффективные водо- и грязеотталкивающие покрытия. Установлены некоторые катализаторы, которые повышают адгезию гидрофобизаторов и механическую прочность защитных покрытий. Разработана технология создания покрытий для защиты от влаги изделий из стекла и других конструкционных материалов. Сравнительный анализ уровня зарубежных и отечественных исследований в этой области, показывает, что разработанные нами гидрофобные покрытия не уступают зарубежным аналогам.

В заключении авторы хотели бы отметить большой вклад, который внесли в постановку и проведение данной работы академик РАН Г.Т. Петровский и доктор химических наук А.А. Байгожин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зимон А.Д. Адгезия жидкостей и смачивание. М., 1974. 400 с.
2. Йолдаш Б.Е. Труды международного симпозиума по проблемам стекла, Стамбул, 1996.
3. Милс Р.Н., Льюис Ф.М. Силиконы. М.: Химия, 1964. 256 с.
4. Пащенко А.А., Воронков М.Г. и др. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка, 1973. 239 с.
5. Соболевский М.В., Музовская О.А. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296. С. 189–196.
6. Байгожин А., Михайлов А.В., Петровский Г.Т. Композиция для создания водо- и грязеотталкивающего покрытия на поверхности стекол “Гидрофоб-ГОИ” и способ ее изготовления // Патент России № 2211813 от 10.09.2003 г.