



(51) МПК
B05D 7/14 (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B05D 7/14 (2018.08); *B05D 3/102* (2018.08); *C23C 22/05* (2018.08); *C23C 22/78* (2018.08); *C23C 22/83* (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2017147196, 29.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 29.12.2017

Дата регистрации:
 17.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.12.2017

(45) Опубликовано: 17.04.2019 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ВолгГТУ,
 отдел интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Климов Виктор Викторович (RU),
 Брюзгин Евгений Викторович (RU),
 Репин Сергей Андреевич (RU),
 Навроцкий Александр Валентинович (RU),
 Новаков Иван Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Волгоградский
 государственный технический университет"
 (ВолгГТУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2547070 C1, 10.04.2015. RU
 2542919 C1, 27.02.2015; RU 2380173 C1,
 27.01.2010. RU 2379123 C1, 20.01.2010. EP
 709415 B1, 25.07.2001. EP 1266750 B1,
 08.06.2005. EP 1266750 B1, 08.06.2005.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения на поверхности металла, например алюминия, полимерных покрытий, обладающих гидрофобными свойствами, которые могут быть использованы как антиобледенительные покрытия, защитные покрытия для электроники, самоочищающиеся поверхности, а также как покрытия для защиты от биообрастания. Описан способ получения полимерного покрытия на поверхности алюминия, включающий обезжиривание поверхности алюминия ацетоном, обработку 1М раствором гидроксида натрия, водой, последующую сушку и модификацию поверхности, в котором обезжиривание поверхности алюминия проводят до обработки раствором гидроксида натрия, после обработки

раствором гидроксида натрия проводят травление поверхности 2М-5М раствором соляной кислоты и ее термостатирование при 140°C, а модификацию поверхности алюминия ведут 3 мас.% раствором предварительно полученного при 70°C в присутствии азобисизобутиронитрила сополимером глицидилметакрилата и 2,2,2-трифторэтилметакрилата, взятых в мольном отношении 0.6:1 соответственно, в среде метилэтилкетона, с последующим термостатированием модифицированного алюминия при 140°C. Техническим результатом является получение на поверхности алюминия полимерного покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами. 1 табл., 1 ил., 5 пр.

RU 2 685 354 C 1

RU 2 685 354 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11)**2 685 354**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B05D 7/14 (2006.01)*B05D 3/10* (2006.01)*C23C 22/05* (2006.01)*C23C 22/78* (2006.01)*C23C 22/83* (2006.01)

(52) CPC

B05D 7/14 (2018.08); *B05D 3/102* (2018.08); *C23C 22/05* (2018.08); *C23C 22/78* (2018.08); *C23C 22/83* (2018.08)

(21) (22) Application: 2017147196, 29.12.2017

(24) Effective date for property rights:
29.12.2017Registration date:
17.04.2019

Priority:

(22) Date of filing: 29.12.2017

(45) Date of publication: 17.04.2019 Bull. № 11

Mail address:

400005, g. Volgograd, pr. Lenina, 28, VolgGTU,
otdel intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Klimov Viktor Viktorovich (RU),
Bryuzgin Evgenij Viktorovich (RU),
Repin Sergej Andreevich (RU),
Navrotskij Aleksandr Valentinovich (RU),
Novakov Ivan Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Volgogradskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet" (VolgGTU) (RU)**(54) **METHOD OF OBTAINING POLYMER COATING ON ALUMINUM SURFACE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing polymeric coatings on the surface of a metal, for example aluminum, having hydrophobic properties that can be used as anti-icing coatings, protective coatings for electronics, self-cleaning surfaces, as well as coatings to protect against biofouling. Method of obtaining a polymer coating on the surface of aluminum is described, including degreasing of the surface of aluminum with acetone, treatment with 1M sodium hydroxide solution, water, followed by drying and modification of the surface, in which the degreasing of the surface of aluminum is carried out before treatment with sodium hydroxide solution. After treatment with

sodium hydroxide solution, etching of the surface with 2M-5M hydrochloric acid solution and conditioned at 140 °C, and the modification of the aluminum surface is carried out with a 3 wt. % solution of the copolymer of glycidyl methacrylate and 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, taken in a molar ratio of 0.6:1, respectively, previously prepared at 70 °C in the presence of azobisisobutyronitrile in methyl ethyl ketone medium, followed by conditioning of modified aluminum at 140 °C.

EFFECT: technical result is to obtain a polymer coating with superhydrophobic properties on the aluminum surface.

1 cl, 1 tbl, 1 dwg, 5 ex

RU 2 685 354 C 1

RU 2 685 354 C 1

Изобретение относится к способу получения на поверхности металла, например, алюминия, полимерных покрытий, обладающих гидрофобными свойствами, которые могут быть использованы как антиобледенительные покрытия, защитные покрытия для электроники, самоочищающиеся поверхности, а также как покрытия для защиты от биообрастания.

Известны способы получения полимерного покрытия на поверхности металла с использованием поверхностно-инициированной полимеризации, при которых поверхность предварительно обрабатывают 1 н. водным раствором монохлоруксусной кислоты, или 0,5 н. раствором 3-хлорметилбензойной кислоты в метаноле, а полимеризацию проводят в растворе, содержащем различные мономеры, путем его привитой полимеризации на поверхности в присутствии каталитического комплекса (Патент RU 2380173, МПК В05D 7/14, В05D 3/10, 27.01.2010; Патент RU 2405859, МПК С23С 22/00, В05D 7/14, 10.12.2010).

Недостатками данных способов является высокая стоимость используемых кислот, закрепляемых на поверхности для инициирования процесса полимеризации, и низкая эффективность закрепления полимерного покрытия.

Известен способ получения анодированных объектов из алюминия или магния с последующей модификацией оксидного слоя фторполимерами. Способ осуществляется путем предварительного получения микропористой структуры поверхности субстратов методом анодного окисления, с последующей обработкой в водной эмульсии фторполимера с размером частиц 1-50 нм. Для целей изобретения предпочтительными являются политетрафторэтилен, поливинилиденфторид, поливинилфторид и сополимеры тетрафторэтилена (Патент DE 4124730, МПК В05D 5/08, С09D 127/12, С25D 11/18, С25D 11/30, В05D 3/10, В05D 3/00, В05D 7/14, В32В 15/08, С08F 14/18, С08J 5/12, С09D 127/12, С09D 127/18, С25D 11/04, С25D 11/18, С25D 15/00, 28.01.1993).

Недостатком данного метода является сложность и многостадийность процесса анодирования. Закрепление частиц фторполимера на поверхности происходит только за счет сорбции, что не обеспечивает устойчивости гидрофобного состояния. Кроме этого, осаждение может забивать предварительно полученную микротекстуру.

Известен способ получения полимерного покрытия на поверхности металла с использованием поверхностно-инициированной полимеризации. Способ включает предварительную активацию поверхности алюминия плазмой низкого давления и закрепление глицидола для получения на поверхности реакционноспособных гидроксильных групп, способных к взаимодействию с инициатором полимеризации α -бromoизобутирил бромидом. Затем проводят поверхностно-инициированную полимеризацию мономеров выбранных из ряда: 2,2,2-трифторэтилметакрилат, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-гептадекафтордецилметакрилат и лаурилметакрилат. В результате получены привитые полимерные покрытия, обладающие высокогидрофобными свойствами (Патент RU 2547070, МПК С23С 22/00, С23С 22/83, В05D 7/14, 10.04.2015).

Недостатком данного метода является использование плазмы низкого давления для предварительной активации поверхности, поскольку это требует специального оборудования. Кроме этого, многостадийность процесса и большой расход мономера делают данный способ не технологичным.

Наиболее близким техническим решением является способ получения полимерного покрытия на поверхности металла гидрофильными мономерами с использованием поверхностно-инициированной полимеризации. Способ включает предварительную обработку поверхности металла водным раствором гидроксида натрия, дальнейшую

обработку раствором инициатора полимеризации дихлор(3-хлорпропил)метилсилана, последующую модификацию проводят в растворе, содержащем гидрофильный мономер в присутствии каталитического комплекса (Патент RU 2379123, МПК В05D 7/14, В05D 3/10, 20.01.2010).

5 Недостатком данного способа является сложность работы с дихлор(3-хлорпропил)метилсиланом, поскольку происходит сшивание последнего даже при небольшом содержании воды в растворе, что приводит к не эффективному закреплению на поверхности инициатора полимеризации.

10 Задачей предлагаемого изобретения является разработка эффективного способа получения привитого полимерного покрытия на металлической поверхности для придания супергидрофобных свойств.

Техническим результатом является получение на поверхности алюминия полимерного покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами.

15 Технический результат достигается в способе получения полимерного покрытия на поверхности алюминия, включающем обезжиривание поверхности алюминия ацетоном, обработку 1М раствором гидроксида натрия, водой, последующую сушку и модификацию поверхности, при этом обезжиривание поверхности алюминия проводят до обработки раствором гидроксида натрия, после обработки раствором гидроксида натрия проводят травление поверхности 2М-5М раствором соляной кислоты и ее
20 термостатирование при 140°C, а модификацию поверхности алюминия ведут 3% (масс.) раствором предварительно полученного при 70°C в присутствии азобисизобутиронитрила сополимером глицидилметакрилата и 2,2,2-трифторэтилметакрилата, взятых в мольном отношении 0.6:1 соответственно, в среде метилэтилкетона, с последующим термостатированием модифицированного алюминия
25 при 140°C.

Предложенный способ позволяет избежать дефектов (деградации) сформированного покрытия, которые образуются из-за неравномерного закрепления и отсутствия химических связей с подложкой, при модификации низкомолекулярными гидрофобными агентами. Кроме этого, при синтезе полимера (сополимера) можно варьировать не
30 только молекулярную массу, но и вводить дополнительные реакционноспособные центры для химического взаимодействия с поверхностью субстрата. В частности, синтезированный сополимер состоит из двух сомономеров: один сомономер-2,2,2-трифторэтилметакрилат, содержащий фторированный заместитель, обеспечивает низкую смачиваемость материала, но обладает низкой адгезией к металлическим
35 подложкам (что ограничивает его применение в чистом виде), а второй сомономер - глицидилметакрилат, содержащий реакционноспособные эпоксидные группы, обеспечивает ковалентное закрепление на поверхности алюминия.

Предварительная подготовка обрабатываемой поверхности алюминия выполняемая травлением в соляной кислоте, позволяет получать текстурированную структуру
40 поверхности, не требует специального оборудования и позволяет повысить эффективность прививки полимерного покрытия.

Способ получения полимерного покрытия осуществляется следующим образом.

Алюминиевую пластинку очищают от органического налета, например, ацетоном, обрабатывают 1М раствором гидроксида натрия для удаления оксидной пленки.
45 Травление образцов осуществляют в 2М-5М соляной кислоте. Затем проводят очистку от кислоты и продуктов травления кипячением в деионизированной воде. Для закрепления полученной микроструктуры поверхности алюминия образцы помещают в термошкаф на 30 минут при 140°C.

Синтез статистического сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и 2,2,2-трифторэтилметакрилата (ТФЭМ) проводят в метилэтилкетоне (МЭК) при мольном отношении сомономеров равном 0,6:1 соответственно, при 70°C в течение 24 часов. В качестве инициатора свободнорадикальной полимеризации используют азобисизобутиронитрил (АИБН). Полимер высаживают в холодный гексан, затем сушат при пониженном давлении в течение 24 ч.

Модификацию проводят в 3% (масс.) растворе сополимера в метилэтилкетоне. Образцы, с предварительно обработанной поверхностью погружают в раствор сополимера на 30 минут, вынимают и термостатируют при 140°C в течение 30 минут. От незакрепленного сополимера образцы отмывают в МЭК и сушат при 80°C до постоянной массы.

Оценку гидрофобных свойств полученных модифицированных образцов проводили измерением углов смачивания. Величины углов смачивания модифицированного исходного алюминия до и после травления представлены в таблице.

Таблица

| Пример | Концентрация кислоты | Время травления, мин | Потеря массы после травления, % | Контактный угол смачивания, ° |
|----------|----------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 5М | 2,5 | 10,3 | 168±3 |
| 2 | 4М | 6 | 10,3 | 165±2 |
| 3 | 3М | 12 | 7,2 | 161±1 |
| 4 | 2М | 90 | 6,8 | 159±1 |
| 5 | Без травления | | --- | 105±1 |
| Прототип | Без травления | | --- | полное смачивание |

Данные таблицы подтверждают, что приобретенная в результате травления развитая (текстурированная) поверхность образцов алюминия с комбинацией микро- и нанообъектов, после модификации сополимером позволяет достигнуть супергидрофобного состояния.

Следует отметить, что изменение режима травления позволяет изменять параметры микротекстуры поверхности, что практически не влияет на первоначальный режим смачивания. Лучшие результаты характерны при травлении в кислоте с концентрацией 5М.

На фигуре представлен график изменения контактных углов для стоячей капли на поверхности образца алюминия по примеру 1, модифицированного сополимером, в зависимости от времени (в камере, насыщенной водными парами).

Основной характеристикой стабильности супергидрофобных свойств является сохранение режима смачивания при длительном контакте со стоячей каплей в атмосфере насыщенной водными парами. Из графика видно, что модифицированный образец показывает устойчивое супергидрофобное состояние, но в результате взаимодействия поверхности с водой наблюдается тенденция к уменьшению контактных углов. По-

видимому, уменьшение угла смачивания обусловлено наличием кислородсодержащих остатков сополимера на поверхности покрытия, что способствует адсорбции воды и образованию водородных связей.

5 Пример 1. Алюминиевую пластинку размером 10x10 мм промывают в ацетоне в течение 30 минут, затем для удаления оксидной пленки на 1 минуту помещают в 1М раствор гидроксида натрия. Травление проводят в соляной кислоте с концентрацией 5М в течение 3 минут с последующим погружением в кипящую деионизированную воду для удаления продуктов травления. Затем образцы выдерживают в термошкафу в течение 30 минут при температуре 140°C.

10 Готовят раствор мономеров (в мольном отношении 0,6:1) глицидилметакрилата (1,1 г) и 2,2,2-трифторэтилметакрилата (2 г), и инициатора полимеризации азобисизобутиронитрила (0,017 г) в 16 мл метилэтилкетона. Общая концентрация мономеров составляет 1 моль/л. Синтез сополимера осуществляют при 70°C в течение 24 часов. Соплимер выделяют высаживанием в холодный гексан, с последующей

15 сушкой при пониженном давлении до постоянной массы.

Закрепление полимерного модификатора на поверхности алюминия проводят выдерживанием образца в 3% растворе сополимера в метилэтилкетоне в течение 30 минут. Затем образец термостатировали при 140°C в течение 30 минут. От незакрепленного сополимера образцы отмывают в МЭК и сушат при 80°C до

20 постоянной массы.

Примеры 2-4. Выполняются аналогично примеру 1 с использованием соответствующей таблице концентрацией соляной кислоты.

Пример 5. Выполняется аналогично примеру 1 без выполнения травления образца соляной кислотой.

25 Таким образом, способ получения полимерного покрытия на поверхности алюминия, включающий обезжиривание поверхности алюминия ацетоном, обработку 1М раствором гидроксида натрия, водой, травление поверхности 2М-5М раствором соляной кислоты и ее термостатирование при 140°C и последующую модификацию поверхности алюминия 3% раствором предварительно полученного при 70°C в присутствии

30 азобисизобутиронитрила сополимером глицидилметакрилата и 2,2,2-трифторэтилметакрилата, взятых в мольном отношении 0,6:1 соответственно, в среде метилэтилкетона, с последующим термостатированием модифицированного алюминия при 140°C обеспечивает получение на поверхности алюминия полимерного покрытия, обладающего супергидрофобными свойствами.

35

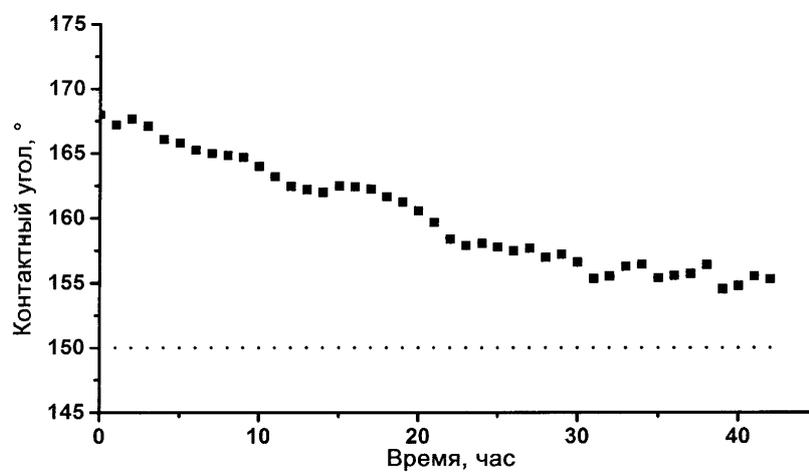
(57) Формула изобретения

Способ получения полимерного покрытия на поверхности алюминия, включающий обезжиривание поверхности алюминия ацетоном, обработку 1М раствором гидроксида натрия, водой, последующую сушку и модификацию поверхности, отличающийся тем,

40 что обезжиривание поверхности алюминия проводят до обработки раствором гидроксида натрия, после обработки раствором гидроксида натрия проводят травление поверхности 2М-5М раствором соляной кислоты и ее термостатирование при 140°C, а модификацию поверхности алюминия ведут 3 мас. % раствором предварительно полученного при 70°C в присутствии азобисизобутиронитрила сополимером

45 глицидилметакрилата и 2,2,2-трифторэтилметакрилата, взятых в мольном отношении 0,6:1 соответственно, в среде метилэтилкетона, с последующим термостатированием модифицированного алюминия при 140°C.

Способ получения полимерного покрытия
на поверхности алюминия



Авторы: В.В. Климов
Е.В. Брюзгин
С.Ю. Репин
А.В. Навроцкий
И.А. Новаков