

УДК 620.22:667.633.26

КАПИЛЛЯРНОЕ САМОЗАЛЕЧИВАНИЕ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЯХ: КИНЕТИКА ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОТРЕЩИН НА ПРИМЕРЕ ЛАКОВ

Ребковец И.В., студент

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Горячун Н.В. – старший преподаватель

Аннотация. Изучена кинетика капиллярного самозалечивания микротрещин в полиуретановых лаках. Выявлено, что восстановление определяется капиллярным давлением и диффузией. Показана роль физических параметров в скорости процесса.

Ключевые слова: капиллярное самозалечивание полиуретановые покрытия, микротрещины, капиллярное давление, диффузия.

Введение. Полиуретановые лаки широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря высокой прочности, устойчивости к коррозии и защите от внешних воздействий. В автомобилестроении и аэрокосмической промышленности мелкие царапины и микротрещины нарушают целостность лакового слоя и служат очагами дальнейшего разрушения и коррозии, что снижает срок службы конструкций и увеличивает затраты на обслуживание. Разработка самовосстанавливающихся полимерных покрытий представляет собой перспективное направление, способное существенно уменьшить эти риски: такие покрытия восстанавливают целостность поверхности за счёт встроенных физических механизмов: возникновение капиллярного давления, втягивание подвижной фазы в трещину, заполнение трещины жидкой фазой, диффузионная стадия процесса, возвращение поверхности к равновесной фазе. С точки зрения физики появление микротрещины сопровождается увеличением площади поверхности раздела, что приводит к росту свободной энергии системы. Полимерное покрытие стремится минимизировать эту энергию, поэтому процессы, уменьшающие площадь поверхности, оказываются термодинамически выгодными. Это создает естественную предпосылку для самопроизвольного втягивания жидкой фазы в дефект [2].

Основная часть. При образовании микротрещины поверхность лака становится искривленной, и под такой поверхностью возникает дополнительное давление, связанное с поверхностным натяжением. Это давление описывается формулой Лапласа, которая устанавливает прямую зависимость между величиной давления и поверхностным натяжением, а также обратную зависимость от радиуса кривизны. Для узкой щели с эффективным радиусом кривизны микротрещины r

$$\Delta P = (2\gamma/r), \quad (1)$$

где γ – поверхностное натяжение.

Чем меньше r , тем больше давление (в микротрещинах оно может достигать десятков килопаскалей). Это давление затягивает подвижную фазу внутрь дефекта и запускает процесс “капиллярного самозалечивания”. В микротрещинах радиус может достигать десятков нанометров, что приводит к появлению значительных капиллярных сил, сравнимых с внутренними механическими напряжениями в полимерной матрице. Такое давление играет ключевую роль в начальной стадии самозалечивания: оно обеспечивает втягивание подвижной низковязкой фазы в дефект, запуская процесс заполнения. Важно отметить, что даже небольшое количество подвижной фазы способно обеспечить заметный эффект восстановления, поскольку капиллярные силы действуют на очень малых масштабах и проявляют себя особенно сильно в узких и острых трещинах. Чем острее дефект, тем выше градиент давления и тем быстрее начинается процесс заполнения. Дополнительное понимание природы капиллярного давления можно получить, рассмотрев численные оценки для типичных покрытий. Поверхностное натяжение таких материалов составляет 0.03–0.04 Н/м. Если принять радиус кривизны микротрещины 50 нм, что характерно для острых дефектов, то по формуле Лапласа [1] $\Delta P = \left(\frac{2\gamma}{r}\right) \approx \frac{2 \cdot 0.035}{50 \cdot 10^{-9}} \approx 1.4 \cdot 10^6$ Па.

Полученное значение соответствует давлению порядка 14 атмосфер. Такие величины сравнимы с механическими напряжениями в полимерных материалах, что объясняет высокую скорость втягивания низковязкой фазы в дефект. Это объясняет, почему даже небольшое количество подвижной фазы способно обеспечить заметный эффект самозалечивания.

Подвижная фаза представляет собой часть материала, способную перемещаться относительно неподвижной полимерной матрицы. Она может быть жидкой или газообразной, однако её ключевая характеристика заключается не в агрегатном состоянии, а в способности течь, мигрировать и заполнять дефекты под действием внутренних физических сил. В полиуретановых покрытиях подвижная фаза

обычно представлена низковязкими компонентами, которые остаются в структуре лака после отверждения. Эти компоненты не образуют жёсткой трёхмерной сетки и сохраняют возможность перемещаться как под действием внешних факторов, так и под влиянием возникающего капиллярного давления. Важно подчеркнуть, что подвижная фаза не обязательно является отдельной жидкостью в привычном понимании — нередко это фракция полимера с повышенной сегментальной подвижностью, способная реагировать на появление микротрещин и втягиваться в них, обеспечивая начальную стадию самозалечивания.

Под действием капиллярного давления подвижная фаза начинает перемещаться в сторону дефекта, стремясь заполнить образовавшийся объём. Скорость этого процесса определяется балансом между капиллярным давлением и вязким сопротивлением. Чем ниже вязкость подвижной фазы, тем быстрее она втягивается в микротрещину. Таким образом, вязкость является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность самозалечивания.

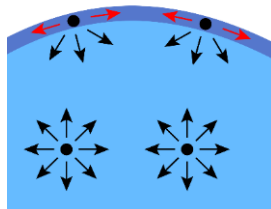


Рисунок 3 – Схематическое изображение сил, действующих на молекулы в объеме жидкости и на её поверхности.

Неподвижная фаза — это часть материала, которая остается фиксированной и не перемещается. В полиуретановых покрытиях неподвижной фазой является твердая полимерная матрица, обеспечивающая механическую прочность и удерживающая подвижную фазу внутри структуры

Подвижная фаза отличается от жидкой тем, что жидкая фаза определяется термодинамическим состоянием вещества: малой сжимаемостью, наличием поверхностного натяжения и способностью к внутренней диффузии, но при этом жидкость может находиться в состоянии покоя и не иметь макроскопического движения. Подвижная фаза-динамическое состояние вещества, при котором в жидкости возникает ненулевая скорость переноса под действием физических градиентов (давления, концентрации, капиллярных сил), и она участвует в реальном массопереносе. То есть жидкая фаза описывает структуру и свойства вещества, а подвижная фаза - его кинетическое поведение, когда жидкость не просто существует, а движется относительно другой фазы и выполняет работу по переносу веществ

В полиуретановом лаке всегда есть подвижная низковязкая фаза. Под действием капиллярного давления скорость затягивания подвижной фазы в микротрещину обратно пропорционально вязкости, т. е.

$$v \sim \Delta P / \eta \quad (2)$$

Подвижная фаза заполняет объём дефекта, выравнивая поверхность. Происходит сглаживание краев, уменьшение глубины трещины.

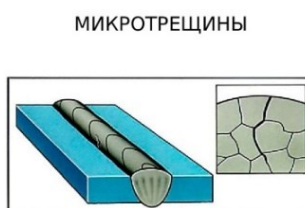


Рисунок 2 – Заполнение микротрещины подвижной фазой на стадии самозалечивания

Диффузия представляет собой самопроизвольное перемещение молекул из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. После того как капиллярное давление втягивает подвижную фазу в микротрещину, начинается диффузионная стадия восстановления. На этом этапе молекулы низковязкого компонента постепенно распространяются в полимерной матрице, выравнивая концентрацию и обеспечивая релаксацию структуры покрытия. Характерное время этого процесса определяется выражением:

$$t \sim L^2 / D, \quad (3)$$

где t – характерное время диффузии, L – размер дефекта, а D – коэффициент диффузии.

В полимерных материалах диффузия идет медленно при комнатной температуре, но существенно ускоряется при нагреве, что повышает эффективность самозалечивания.

Даже после того, как трещина была заполнена подвижной фазой, структура покрытия остаётся неоднородной до тех пор, пока молекулы низковязкого компонента не распределятся равномерно по объёму

полимера. Только после завершения диффузионного выравнивания поверхность возвращается в состояние, близкое к исходному, а свободная энергия системы уменьшается. Это подчёркивает, что длительность диффузионной стадии напрямую зависит от размеров дефекта и коэффициента диффузии материала, а значит, от физических свойств самого покрытия и условий его эксплуатации.

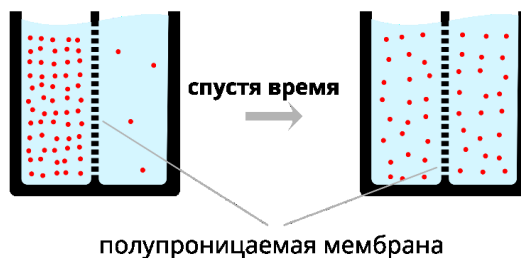


Рисунок 3 – Диффузионное выравнивание концентрации подвижной фазы: переход молекул из области высокой концентрации в область низкой.

После заполнения и диффузионного выравнивания поверхность становится гладкой, свободная энергия поверхности уменьшается, система приходит в равновесное состояние, в итоге трещина либо полностью исчезает, либо становится почти незаметной [2].

Капиллярное самовосстановление применяется во многих современных полиуретановых покрытиях. В автомобильных лаках позволяет сглаживать мелкие царапины, в защитных пленках для электроники повышает стойкость сенсорных экранов к микроповреждениям, в аэрокосмической промышленности этот метод снижает риск коррозии и продлевает срок службы, в промышленных полиуретановых полах уменьшает видимость микротрещин [3].

Капиллярное самозалечивание относится к физическим механизмам восстановления, в отличие от химических методов, основанных на обратимых ковалентных связях или микрокапсулах с отверждающими агентами. Его преимущество заключается в том, что процесс запускается автоматически при проявлении дефекта и не требует внешнего инициатора. Однако эффективность капиллярного механизма ограничена количеством подвижной фазы в структуре покрытия. В отличие от микрокапсул, которые могут обеспечивать многократное восстановление, капиллярное самозалечивание работает до тех пор, пока в материале присутствует достаточный объем низковязкого компонента. Тем не менее, сочетание капиллярного механизма с химическими методами позволяет создавать покрытия с повышенной долговечностью и способностью к многократному восстановлению.

Заключение. Капиллярное самовосстановление в полиуретановых покрытиях основано на фундаментальных физических процессах, связанных с поверхностным натяжением, кривизной микротрещин, вязкостью подвижной фазы и коэффициентом диффузии. Возникновение капиллярного давления, описываемого формулой Лапласа, является ключевой движущей силой обеспечивающей втягивание подвижной низковязкой фазы в область дефекта. На ранней стадии скорость заполнения определяется балансом между этим давлением и вязким сопротивлением. На поздней стадии доминирует диффузионный процесс, который обеспечивает окончательное выравнивание структуры и релаксацию покрытия.

Таким образом, полиуретановые лаки демонстрируют способность к частичному или полному восстановлению структуры и поверхности, особенно при повышенных температурах, когда возрастает подвижность сегментов полимера и ускоряются диффузионные процессы. Это делает капиллярное самозалечивание перспективным механизмом повышения долговечности защитных покрытий и снижения эксплуатационных затрат в промышленности. Несмотря на определенные ограничения, связанные с конечным количеством подвижной фазы, данный механизм остается одним из наиболее простых, надежных и естественно, запускающихся способов восстановления структуры покрытия.

Список использованных источников:

1. Формула Лапласа [Электронный ресурс]. –Режим доступа: <https://studfile.net/preview/8634968/page:2/> – Дата доступа: 02.03.26
2. Самовосстанавливающиеся полимерные покрытия: механизмы и применения на защитных и биофункциональных интерфейсах [Электронный ресурс]. –Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/23/3154?/> – Дата доступа: 07.03.26
3. Разработка самовосстанавливающегося полиуретана и его применения в гибких электронных устройствах: обзор [Электронный ресурс]. –Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/17/2274?/> – Дата доступа: 05.03.26

UDC 620.22:667.633.26

CAPILLARY SELF-HEALING IN POLYURETHANE COATINGS: KINETICS OF MICROCRACK FILLING ILLUSTRATED BY LACQUERS

Rebkovets I.V., student

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus*

Goryachun N.V. – senior lecturer

Annotation. The kinetics of capillary self-healing of microcracks in polyurethane lacquers were investigated. It was found that the recovery process is governed by capillary pressure and diffusion. The role of physical parameters in determining the healing rate is demonstrated.

Keywords: capillary self-healing, polyurethane coatings, microcracks, capillary pressure, diffusion.