

Обзорная статья

УДК 547.057

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-109-124>

CC BY 4.0

## Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II<sup>1)</sup>

Ирина Николаевна Вихарева\* , Вячеслав Евгеньевич Антипин , Дарья Вячеславовна Еникеева, Полина Александровна Кручинина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\* Автор, ответственный за переписку: e-mail: vikharevain@susu.ru

### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Покрытия на твердых материалах широко используются во многих отраслях промышленности. Технологии нанесения покрытий способствуют предотвращению или уменьшению коррозии, загрязнения и биообрастания, химической и структурной деградации, износа внешних поверхностей из-за воздействия элементов и природных условий. Спектр используемых материалов для функциональных покрытий достаточно широкий: от органических полимеров до гибридных композитов и неорганических наночастиц в зависимости от желаемых свойств и функциональности конечного продукта. Несмотря на отличные антикоррозионные характеристики непolyмерных покрытий, их использование наносит экологический ущерб. Наиболее широкое применение получили органические покрытия. Такие составы наносят в жидкой форме, органические растворители в них являются одним из основных компонентов. Экологические требования способствовали разработке альтернативных технологий. Доступность сырья и стоимость экологически чистого покрытия являются основными направлениями разработок. **Основная часть.** В обзоре обоснована актуальность исследований по разработке многофункциональных покрытий на основе полимеров. Представлен рынок полимерных покрытий. Приведены методы защиты поверхности, типы формируемых покрытий, их основные компоненты, особенности формирования покрытий, влияние различных факторов на формирование полимерных покрытий, включая методы подготовки и предварительной обработки защищаемой поверхности. Подробно рассмотрены методы предотвращения коррозии, а также основные направления в разработке антикоррозионных покрытий, основанные на различных защитных механизмах. Приведены характеристики основных компонентов защитных покрытий. Подробно рассмотрен вопрос разрушения полимерных покрытий в зависимости от среды эксплуатации. Рассмотрены типы сред, их влияние и механизмы действия на защищаемые объекты. Перечислены факторы и механизмы разрушения полимерных покрытий, методы предотвращения деградации покрытий. Выделены новейшие технологии формирования защитных полимерных покрытий. **Заключение.** В настоящее время покрытия обеспечивают широкий спектр качественных показателей. Важной характеристикой современных покрытий является минимальное негативное воздействие на окружающую среду, что требует комплексный подход к проектированию и производству покрытий.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** адгезия, защита, коррозия, покрытие, полимер, растворитель, терморезактивная смола.

### ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П. А. Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 109–124. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-109-124>. – EDN: OIQCUA.

### 2.6. Ингредиенты антикоррозионных покрытий

Для обеспечения длительной антикоррозионной защиты, сохранения эстетичного внешнего вида важно подобрать верное сочетание компонентов покрытия и этапов технологического процесса. В состав рецептуры покрытия входит пять основных групп

ингредиентов: связующее, растворители, наполнители, пигменты и добавки. В качестве наполнителей часто используют минералы, например, силикат магния или карбонат кальция. Основная их функция — снижение себестоимости рецептуры. Обычно наполнители не улучшают антикоррозионную защиту, однако некоторые повышают специфиче-

<sup>1)</sup> Продолжение. Часть I опубликована в журнале «Нанотехнологии в строительстве». 2024. Т. 16. № 1.

© Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П. А., 2024

ские характеристики покрытия: способствуют повышению термостабильности, снижению горючести и дымообразования [100–101]. Автором работы был исследован ассортимент наполнителей неорганической и органической природы [102–103]. Выбор используемых наполнителей был осуществлен с целью вовлечения отходов производства и потребления в рецептуры полимерных материалов для снижения их негативного воздействия на окружающую среду и для устойчивого развития. В качестве органических наполнителей было испытано возобновляемое сырье, которое способствует биоразложению получаемых композиций [104–107]. Вспомогательные вещества или функциональные добавки используют в малых количествах с целью решения определенных технических задач или повышения некоторых характеристик в процессе производства и эксплуатации. В качестве примеров можно назвать загустители, противоосаждающие добавки, улучшители смачивания пигментов, стабилизаторы поглощения ультрафиолета или тепла, ускорители отверждения, соразтворители и пластификаторы [108]. С учетом развития работ по снижению негативного экологического воздействия полимерных материалов, одним из важных аспектов является использование экологически безопасных компонентов в рецептуре покрытия. Среди пластификаторов эфиры алифатических дикарбоновых кислот относят к классу нетоксичных [109–112]. Автором статьи был получен широкий ряд подобных эфиров и исследован для возможного применения в качестве пластификаторов различных полимеров [113]. К тому же подобные добавки способствуют увеличению термостабильности разрабатываемых составов [114].

### Растворители

Первоначально растворители составляли большую часть рецептуры покрытия и использовались для растворения и диспергирования компонентов. Растворитель играет важную роль в покрытии и определяет, насколько хорошо покрытие будет работать, поскольку недостаточное количество растворителей может вызвать частичное смачивание основания, что приведет к появлению незащищенных участков. В рецептурах часто используется комбинация растворителей для регулирования скорости испарения и растворения вязкого полимерного связующего, а также для лучшей растворимости связующего и обеспечения хорошей совместимости с другими компонентами с сохранением хорошего пленкообразования. К тому же растворители снижают вязкость жидких составов, что предоставляет возможность нанесения составов методом распыления или погружения.

В качестве растворителей используют широкий спектр органических соединений, что вызывает проблемы с точки зрения экологии, воздействия на организм человека, представляет опасность возгорания или взрыва, требует тщательного хранения.

Европейская директива по выбросам растворителей способствовала разработке продуктов с пониженным содержанием органических растворителей, что привело к увеличению в рецептуре содержания твердых частиц, а также разработке порошковых рецептур и экологических составов на водной основе.

Выбор соединения в качестве растворителя для защитных покрытий зависит от требований к охране окружающей среды, от способа нанесения, процесса отверждения, содержания пигментов и характера подложки. Среди альтернатив разработаны рецептуры покрытий на водной основе и покрытия, не содержащие растворителей.

Растворимость традиционных для антикоррозионных покрытий полимеров, таких как эпоксидные, уретановые, алкидные и акриловые, в основном значительно выше в органических растворителях, чем в воде. Растворение связующего в воде представляет проблему для составителей рецептур покрытий. Самой большой группой водоразбавляемых покрытий являются водно-дисперсионные покрытия. Первым разработанным типом водоразбавляемых дисперсионных покрытий были однокомпонентные покрытия на основе бутадиен-стирольных и винилакриловых полимеров. Затем были разработаны химически отверждаемые водоразбавляемые двухкомпонентные эпоксидные покрытия, ассортимент которых расширился с появлением новых связующих [115].

Добавки, входящие в состав покрытий на водной основе, кардинально отличаются от добавок для покрытий на основе органических растворителей. В литературе подробно изучено влияние морфологии пигментов, обработки поверхности неорганическими пигментами, влияние антикоррозионных добавок, наполнителей, природы связующего материала на свойства получаемых составов [116–117].

В рецептуре водоразбавляемых покрытий используют алкидные, акриловые латексные, эпоксидные, полиуретановые. Для отделочных работ широко применяют алкидные и акриловые латексные покрытия. Эпоксидные доминируют для антикоррозионного назначения. Составы на водной основе разрабатывают в основном для архитектурных решений при эксплуатации строений различного назначения, высокоэффективные покрытия на основе растворителей до сих пор широко используют для промышленных целей [118].

Основные недостатки водоразбавляемых покрытий связаны с использованием воды в качестве растворителя. Например, хотя природа некоторых отвердителей, таких как амин, — щелочная и проти-

водействует мгновенной ржавчине, но в водоразбавляемые покрытия для предотвращения мгновенной ржавчины на сварных швах должен быть включен эффективный ингибитор, такой как нитрат натрия [116]. Другими недостатками водоразбавляемых покрытий являются: их неспособность выдерживать циклы замораживания/оттаивания; влияние относительной влажности на скорость испарения воды; дорогостоящее сырье; сушка и образование твердого покрытия из частиц латекса. Испарение воды из водоразбавляемых покрытий происходит относительно быстро, поэтому при нанесении краски на ранее окрашенные участки могут образоваться следы от кромок. Еще одним недостатком водоразбавляемых покрытий является недостаточное к времени для внесения исправлений в свеженанесенное мокрое покрытие без следов кисти (короткое «открытое время») [118]. Покрытия на водной основе должны содержать биоциды для предотвращения образования бактерий и грибков. Некоторые виды покрытий на водной основе имеют проблемы с образованием пены [119]. Технические проблемы разработки экологически чистых систем покрытий подробно описаны в обзоре [120].

Порошковые покрытия особенно часто разрабатывают для автомобильной отрасли и машиностроения. Их производят как на основе термопластичных, так и на основе термореактивных полимеров. Коммерчески доступные составы на основе термопластов содержат фторированные полимеры, виниловые и акриловые полимеры, полиэтилен, полипропилен и полиамиды. Среди недавно разработанных технологий нанесения покрытий можно назвать золь-гель технологию формирования гибридных материалов. В качестве термореактивных полимеров для покрытий применяют акрилы, полиэфирсы, полиэфирные эпоксидные смолы, акриловые эпоксидные смолы и полиуретаны [121].

Достоинства порошковой технологии: высокая эффективность составов при нанесении, срок службы покрытия, легкость очистки и переработки, экологичность. Среди сдерживающих моментов: большие капиталовложения на распылительное оборудование, печи, высокие энергозатраты, связанные с температурами обжига, а также сложность технологии нанесения на крупные и сложные элементы, незначительная палитра цветовых возможностей, недопустимость модификации толщины пленки и рецептуры покрытия в процессе нанесения. Сдерживающим фактором также является наличие масштабных дефектов в обрабатываемой поверхности, например, кратеры. В таком случае процесс нанесения останавливают, возникает необходимость удаления загрязненного порошка, очистки системы, введение новой порции порошка.

### Связующие вещества

При выборе типа связующего необходимо учитывать обеспечение комплекса важных достигаемых критериев: адгезии покрытия к металлу, механической прочности и низкой проницаемости. Конечные характеристики защитного покрытия формируются именно на стадии отверждения и четко определяются химической структурой связующего. Таким образом, антикоррозионные характеристики и внешний вид получаемого покрытия базируются на химической формуле смолы.

Пленкообразование (т.е. переход от жидкой смолы к твердой пленке) возможно осуществить тремя методами: испарением летучего растворителя, химической реакцией либо их совместным использованием. Физически высыхающие и химически отверждаемые пленки также можно классифицировать по типу осуществляемой химической реакции или по типу используемого растворителя (рис. 7). В схему включены только связующие, отверждаемые при температуре окружающей среды, поскольку только этот тип связующих актуален для сверхпрочных покрытий, предназначенных для крупномасштабных конструкций. Кроме того, не включены в схему гибридные связующие вещества (например, эпоксидные смолы и эфиры, модифицированные акрилом).

Связующие для защитных покрытий холодного химического отверждения классифицируют по типу химической реакции при формировании твердой пленки (рис. 6). Окислительное отверждение протекает в присутствии катализатора при поглощении кислорода воздуха. Аналогично влагоотверждаемые пленки, например, на основе кремнекислого цинка, поглощают воду из воздуха и отверждаются. Покрытия на основе двухкомпонентных систем основаны на реакции между связующим и отвердителем (часто в присутствии катализаторов) и поставляются производителем покрытия в отдельных емкостях.

Физически высыхающие покрытия в зависимости от природы растворителя можно разделить на две подгруппы. Обычно физически высыхающие покрытия содержат большое количество органических растворителей. Водно-дисперсионные покрытия, содержащие крупные нерастворенные молекулы, диспергированные в воде, не применяются в качестве антикоррозионных покрытий из-за недостаточных эксплуатационных характеристик. Механизм образования пленки в случае водно-дисперсионных покрытий включает следующие стадии: выпаривание воды, коалесценцию, изменение формы частиц полимерной структуры, сшивание полимерных молекул с усилением когезионной прочности. Связующие в составе водоразбавляемых покрытий не подвергаются преобразованиям. Соответственно,

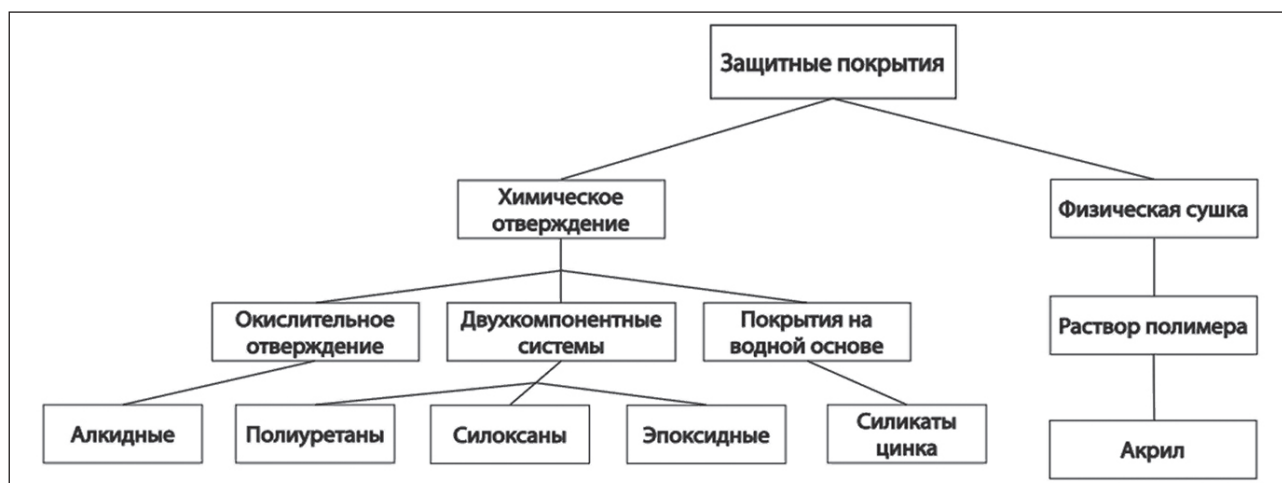


Рис. 6. Классификация защитных покрытий

физически высыхающие твердые защитные покрытия на органической основе обычно характеризуются как частично обратимые, т.е. нижний слой немного растворяется при нанесении верхнего слоя, что улучшает адгезию между нанесенными слоями.

Эпоксидные связующие в лакокрасочной промышленности получили большую востребованность благодаря высоким эксплуатационным и технологическим характеристикам: адгезии к металлу, теплоустойчивости, стойкости к растворителям и химическим веществам [122], что обеспечивается образованием при отверждении стойких углерод-углеродных и эфирных связей [123]. Однако в процессе использования эпоксидных пленок происходит пожелтение поверхности при воздействии ультрафиолетового излучения, что ограничивает их применение. Разработаны эпоксидные рецептуры, способные сохранять эстетический вид и стойкость к ультрафиолету, но защитное антикоррозийное действие слабое. Поэтому эпоксидные пленки часто используют в качестве грунтовки или промежуточного слоя с использованием следующего финишного слоя, например, на основе полиуретана, обеспечивающего стойкость к изменению цвета и сохранению блеска [124].

В агрессивных средах традиционно в течение нескольких десятилетий применяют эпоксидные покрытия на основе растворителей. Технология нанесения хорошо зарекомендовала себя, список коммерческих продуктов недостаточно обширен [124–126].

Для приготовления эпоксидных смол на основе растворителей наиболее широко применяемым производным дифенилолпропана является бисфенол А (продукт

реакции фенолов и ацетона), бисфенол F (продукт реакции фенолов и формальдегида) и другие модифицированные эпоксидные смолы, такие как эпоксидный эфир и эпоксидные функциональные силаны [126]. Для очень агрессивных сред предпочтительны покрытия на основе эпоксидных новолаков из-за их высокой химической стойкости, что обеспечивается наличием большого количества эпоксидных группировок на молекулу по сравнению с продуктами на основе бисфенола А и бисфенола F.

Использование эпоксидных смол различной молекулярной массы в различных соотношениях создает возможность разработки большого ассортимента эпоксидных покрытий с различными характеристиками (рис. 7).

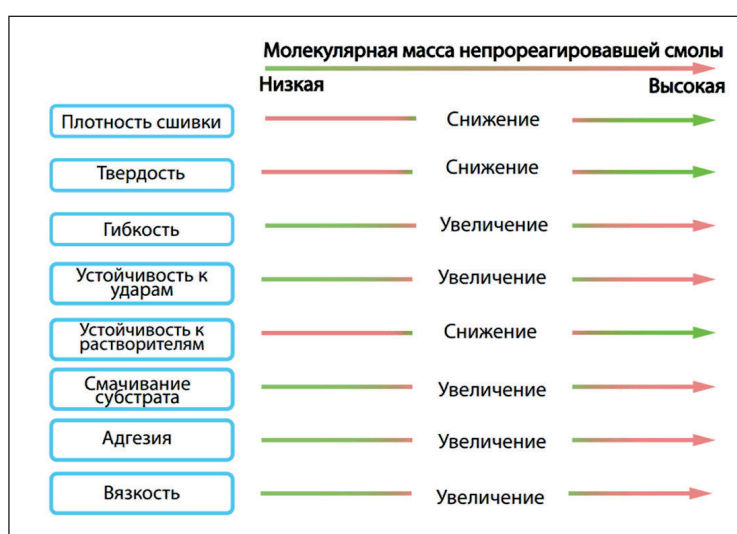


Рис. 7. Взаимосвязь свойств покрытия и строения эпоксидной смолы

Низкомолекулярные эпоксидные смолы содержат больше функциональных групп на единицу массы смолы по сравнению с высокомолекулярными эпоксидными смолами. Это означает, что покрытия на основе низкомолекулярных эпоксидных смол имеют большую плотность сшивания, чем покрытия на основе высокомолекулярных эпоксидных смол. Пониженная плотность сшивки покрытий на основе высокомолекулярных эпоксидных смол приводит к формированию продуктов с высокой эластичностью, низкой твердостью, повышенной ударопрочностью [127]. Снижение плотности сшивания ухудшает эксплуатационные характеристики получаемого покрытия в плане стойкости к химическим веществам [128–129]. Высокая степень сшивания полимерных покрытий уменьшает свободный объем и сегментарную подвижность [130]. Покрытия на основе смол с высокой молекулярной массой обладают более высокой адгезией к подложке.

Отверждение эпоксидных смол основано на замыкании эпоксидного кольца активным атомом водорода в аминном отвердителе (рис. 8).

Традиционно циклоалифатические амины широко использовались в качестве отвердителей для эпоксидных материалов, поскольку получаемые покрытия обеспечивают высокую степень коррозионной стойкости. Однако такие продукты постепенно исчезают с коммерческого рынка. В качестве альтернативы появились полиаминные и амидные отвердители, которые часто применяют в виде смеси для контроля пленкообразования и получения превосходных покрытий. Реакция между полиамидом и эпоксидной смолой протекает менее бурно и более контролируема в сравнении с циклоалифатическим амином [124]. Получаемое покрытие – более гибкое, но менее коррозионностойкое, обладает умеренной стойкостью к кислотам и растворителям, но менее подвержено мелированию [128]. Токсичность аминных отвердителей способствовала производителям поставлять покрытия в форме, в которой

существует исходный amino-эпоксидный аддукт. В таких составах для завершения реакции требуется дополнительная эпоксидная смола. Тем не менее, аддукты используют для улучшения характеристик покрытия, поскольку полиамины ограничивают реакционную способность и способствуют повышению к УФ-устойчивости и изменению цвета с сохранением важных свойств получаемых покрытий на основе эпоксидного связующего при отверждении алифатическим амином [128].

Эпоксидные покрытия на водной основе производят двумя принципиально различными технологиями. Первоначально рецептуры содержали жидкие эпоксидные смолы, например, диглицидиловый эфир бисфенола А и водорастворимый аминный отвердитель. Для отверждения смолы применяют водные растворы модифицированных полиамидаминов или полиамидов с добавлением летучей органической кислоты, такой как уксусная кислота [131].

Вторая технология эпоксидных покрытий на водной основе осуществляется при использовании твердой эпоксидной смолы, предварительно диспергированной в воде и растворителях. Вода добавляется при смешении отвердителя и смолы. При этом отвердитель переходит из водного раствора в дисперсную эпоксидную частицу и происходит отверждение. Предварительное диспергирование эпоксидной смолы может привести к образованию гетерогенных пленок с эпоксидными и аминными или амидными доменами, что является ключевым недостатком описанной технологии.

Эпоксидные покрытия на водной основе характеризуются пониженной антикоррозионной стойкостью в сравнении с покрытиями на основе органических растворителей. Тем не менее, катионные электроосажденные эпоксидные грунтовки, которые используются на автомобилях, обеспечивают отличную антикоррозионную защиту благодаря замечательной адгезии во влажных условиях [132–133]. Инновации в направлении водоразбавляемых грунтовок с вы-

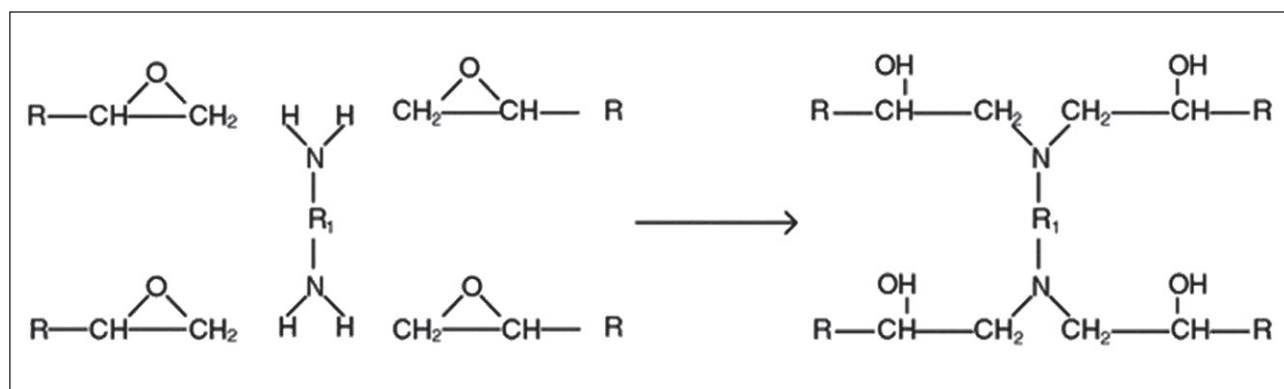


Рис. 8. Механизм отверждения эпоксидной смолы при действии диамина

соким содержанием цинка (например, полифункциональные смолы и отвердители) обеспечивают превосходную защиту металлических поверхностей от коррозии в категории высокой коррозионной активности, включая морскую атмосферу [134]. Несмотря на то что возможность использования цинковых пигментов в составе водоразбавляемых покрытий представляет значительную проблему, по причине нестабильности металлического цинка в воде, в разбавленных кислых растворах цинк выделяет водород, который вступает во взрывную реакцию с кислородом. Поэтому водоразбавляемые эпоксидные покрытия с цинковым пигментом обычно поставляются в виде трехкомпонентных систем.

Хотя современные водоразбавляемые покрытия лишены большинства прежних недостатков, основные различия между покрытиями на водной основе и покрытиями на основе растворителей сохраняются [134]. Таким образом, можно выделить основные преимущества водоразбавляемых покрытий на основе эпоксидных связующих:

- 1) низкое содержание органических растворителей;
- 2) отличная адгезия между слоями;
- 3) отличная адгезия к проблемным поверхностям (например, мокрый бетон);
- 4) технологичность оборудования;
- 5) пластификация состава покрытия водой.

Основные недостатки водоразбавляемых эпоксидных покрытий:

- 1) короткий срок службы по сравнению с органическими покрытиями на основе растворителей;
- 2) ограниченная стабильность блеска;
- 3) опасность мгновенной ржавчины на незащищенных стальных подложках;
- 4) низкая химическая стойкость;
- 5) низкая скорость испарения воды при высокой влажности.

Акриловые полимеры и сополимеры достаточно востребованы на рынке защитных покрытий благодаря хорошим адгезионным и пленкообразующим свойствам, фотостабильности, несмачиваемости, химической инертности, стойкости к гидролизу и устойчивости к воздействию окружающей среды и ультрафиолетовому излучению при длительном воздействии [135]. Однако акриловые автомобильные прозрачные лаки подвержены атмосферным воздействиям. Модификация акриловых составов введением эпоксидных смол, силанов и карбаматов позволила решить данную проблему. Латексные акриловые составы проявляют высокую стойкость к гидролизу и УФ излучению по сравнению с рецептурами на основе органических растворителей. Но для постоянного и длительного погружения в воду или почву такие покрытия не выбирают [136].

Технология акриловых покрытий на основе растворителей занимает прочные позиции в антикоррозионном сегменте. Основными преимуществами технологии по сравнению с системами на водной основе являются улучшенная адгезия, быстрое высыхание и высокая прочность.

Исходным сырьем для получения акриловых смол служат акриловая и метакриловая кислоты или их сложные эфиры. Твердые покрытия образуются в данном случае за счет испарения растворителя. Возможно отверждение с использованием изоцианатов или аминосмол в качестве сшивающих агентов. Отверждение не зависит от растворителя, использование катализатора значительно ускоряет процесс, например, металлоорганические соединения или третиичные амины в количестве 0,1–1,0 масс. %.

Модификация метакриловой смолы эпоксидными соединениями позволила получить покрытия с высокой химической и коррозионной стойкостью при сохранении твердости и ударопрочности [137].

Водоразбавляемые акриловые покрытия в промышленных масштабах способствовали снижению выбросов летучих органических соединений. Такие составы не обладают высоким антикоррозионным действием, как электроосажденные эпоксидные грунтовки, но для наружного применения вполне пригодны и достаточны для обеспечения необходимыми характеристиками однослойных покрытий.

Смеси сополимеров и акриловых латексов позволяют достичь высокого защитного действия и долговечности даже при малой толщине. Акриловую основу используют также для разработки радиационно-отверждаемых покрытий, что еще более способствует расширению ассортимента экологически чистых составов [138].

Полисилоксаны – полимеры, содержащие группу Si–O, синтезируют из мономерных строительных блоков (рис. 9).

Полисилоксановые покрытия обладают превосходным блеском с сохранением цвета, но физико-механические показатели получаемых продуктов недостаточны. Повышенная долговечность по сравнению с рецептурами на основе углеродсодержащих соединений связана с более прочной связью кремний-кислород – 443 кДж/моль. Прочность углерод-углеродной связи органических связующих – 360 кДж/моль [139]. Для катализа отверждения полисилоксановых покрытий используют органические металлы или соединения, которые вступают в реакцию с боковыми группами полисилоксана. Силоксан может вступать в химическую реакцию с эпоксидной, акриловой или другими органическими соединениями с образованием гибридных силоксановых покрытий. Модифицированный эпоксидной смолой силоксан обеспечивает улучшенный блеск

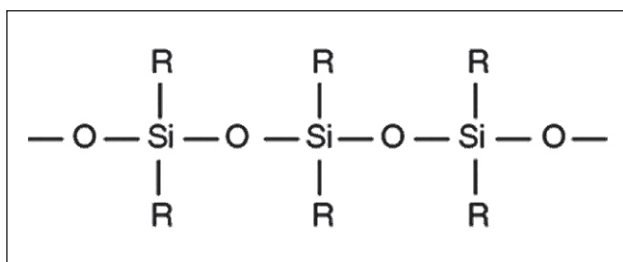


Рис. 9. Полисилоксановый каркас

и сохранение цвета. Антикоррозионные свойства диглицидилового эфира бисфенола А были улучшены путем модификации полидиметилсилоксаном с концевыми ОН-группами [138].

Силикаты цинка – неорганические покрытия, обеспечивающие катодную защиту. Механизм отверждения происходит при воздействии влаги из атмосферы и представляет собой реакцию между поликремниевой кислотой и металлическим цинком. Основное количество частиц металлического цинка окружено нерастворимым слоем силиката цинка (рис. 10) [140–141]. Считается, что процесс отверждения также зависит от реакции между цинком и стальной поверхностью. В данном случае для получения покрытия важно содержание влаги в атмосфере – не менее 50–60% [142]. В противном случае протекает образование и осаждение кремнезема и необходимая заданная прочность покрытия не будет получена.

Этилсиликатные связующие на основе органических растворителей обычно проявляют большую эффективность защитного действия, чем силикаты металлов на водной основе, несмотря на образование в процессе полимеризации побочного продукта – этанола [143].

Алкидные смолы – это тип полиэфирных смол, полученных реакцией между маслами или жирными кислотами, полиолами и двухосновной кислотой или ангидридом, такими как фталевый ангидрид, изофталевая кислота или малеиновый ангидрид [144]. Варьирование количества жирных кислот и масел позволяет получать алкидные смолы с широким спектром свойств [145].

Покрытия на алкидной основе характеризуются хорошей адгезией, гибкостью, стойкостью и долговечностью. Алкидные покрытия часто используются в агрессивных средах в качестве грунтовок совместно с ингибирующим пигментом, где влияние воды на поверхность не слишком велико. Однако их применение в агрессивных средах может приводить к гидролизу сложноэфирных групп алкидной смолы [144]. Омыление является распространенной проблемой при выборе алкидных грунтовок для нанесения на оцинкованные поверхности [145–146].

Наиболее широкое применение нашли алкидные смолы на основе растворителей. Отверждение масляных цепей в алкидном покрытии протекает по окислительному механизму, в результате действия кислорода воздуха. При этом важно наличие катализаторов (органических комплексов ионов переходных металлов) [146].

Модификацию алкидных смол для достижения улучшенных характеристик возможно проводить в процессе производства, используя с этой целью компоненты уретанов, полиамида, силикона или виниловые смолы. Для разработки антикоррозионных водоразбавляемых систем на основе алкидных смол применяют модификацию малеиновой кислотой, что позволяет увеличить совместимость с водой. Было обнаружено, что свойства покрытия улучшаются либо за счет включения в рецептуру кислотных смол

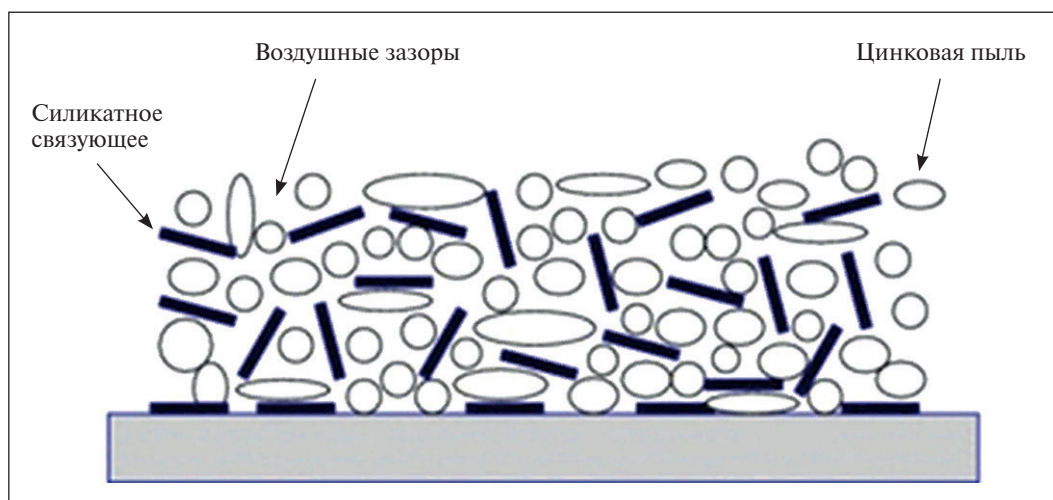


Рис. 10. Схема пористого покрытия

или многофункциональных акрилатов, либо при модификации алкидной смолы метилметакрилатом.

Преимуществом полиуретановых покрытий является их превосходная стойкость к атмосферным воздействиям [43, 45]. Поэтому их часто применяют в качестве финишных покрытий. Полиуретановые покрытия обеспечивают повышенные эксплуатационные характеристики, что является существенным критерием эффективности для промышленного применения. Еще одним преимуществом является способность к «самовосстановлению» (устойчивости к царапинам) благодаря образованию водородных связей. Полиуретановые покрытия коммерчески доступны [148].

Среди важных недостатков большинства полиуретановых покрытий являются низкая устойчивость к механическим деформациям и термостабильность [148].

Полиуретановые покрытия могут быть однокомпонентными (влагоотверждаемыми) и двухкомпонентными.

ПУ покрытия на основе растворителей образуются в результате реакции изоцианата с соединениями, содержащими активный атом водорода (например, гидроксильная или аминная группа) [149] (рис. 11).

Наличие поперечных связей в полиуретановом отверждаемом покрытии на основе растворителей обеспечивает повышенную прочность на растяжение, стойкость к истиранию, химическую стойкость к кислотам, щелочам и растворителям. Перечисленные качества весьма существенны в случае промышленного использования покрытий. В целом, отверждаемые ПУ пленки имеют высокий потенциал благодаря простоте синтеза и обработки, высокой температуре стеклования, способности образовывать высококачественные пленки, хорошей стойкости к растворителям.

Алифатические ПУ проявляют высокую стойкость к УФ излучению и сохранение эстетических характеристик. Поэтому их часто используют для наружных работ и там, где важна стабильность цвета. Однако такие полиуретаны дороже, чем полученные с использованием ароматических соединений.

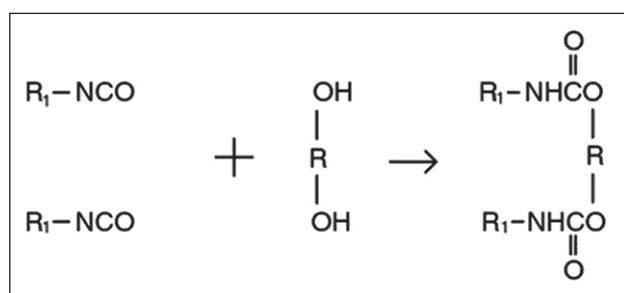


Рис. 11. Отверждение изоцианата диолом

Негативным фактором в использовании полиуретановых покрытий является изоцианатный метод получения промежуточных соединений. В связи с этим авторами данной работы проводятся исследования по замене токсичных компонентов для получения данного полимера [43, 45]. В качестве сырья для получения альтернативных неизоцианатных полиуретанов методом карбонилирования были получены циклокарбонаты на основе эпоксицианированного соевого масла и эпоксицианированных смол ЭД-20 и ЭД-16 [43]. Проведены расчеты с применением машинного обучения для выявления оптимальных параметров синтеза для получения ключевых компонентов [45].

*Полиуретаны* на водной основе обычно представляют собой двухкомпонентные системы в виде отдельных водных дисперсий полиола и изоцианата. Такие покрытия проявляют низкую химическую и коррозионную защиту и редко применяются в качестве антикоррозионных покрытий [150]. Надлежащее диспергирование составных частей представляет проблему для составителей рецептур покрытий.

В лакокрасочной промышленности для составления рецептур антикоррозионных покрытий применяют еще несколько типов связующих.

*Хлоркаучуковые* покрытия представляют собой физически высыхающие однокомпонентные покрытия на основе растворов хлоркаучука в органических растворителях. Этот тип обладает хорошей устойчивостью к воде и широко используется в качестве промышленного покрытия, на судах и морских сооружениях выше и ниже ватерлинии. Соответственно, стойкость таких покрытий к органическим растворителям низкая [138, 139]. Защитные пленки на основе хлоркаучука обладают низкой термостабильностью и при высоких температурах выделяют хлороводород [151].

*Виниловые покрытия* — однокомпонентные рецептуры на основе растворов различных сополимеров и поливинилхлорида в органических растворителях. Не обеспечивают высокую термостабильность и при высоких температурах разлагаются с выделением хлористого водорода. Тем не менее, пленки на основе винила широко используют в различных промышленных средах, даже в достаточно агрессивном применении, включая кислоты и щелочи, но проявляют низкую стойкость к действию органических растворителей. Виниловые покрытия для применения ниже ватерлинии модифицируют гудроном [152].

*Эпоксидные эфиры* — однокомпонентные покрытия, связующее вещество в которых синтезируют реакцией эпоксидного компаунда и алкида. Механизм отверждения эпоксидных эфиров основан на окислении кислородом воздуха. Такие пленки быстро сохнут. По сравнению с алкидными более



твердые и химически стойкие, но имеет тенденцию к мелению [133].

*Полиэфирные покрытия* представляют собой высокопрочные покрытия, армированные стеклолопьями, которые наносятся толстым слоем, часто толщиной 500–1000 мкм [133]. Для их химического отверждения ускорения процесса используют катализаторы, например, октоат кобальта и некоторые амины. Покрытия проявляют очень высокую стойкость к истиранию, отличную устойчивость к водным средам. Тем не менее, полиэфирные покрытия обладают коротким сроком службы [149].

*Цементные покрытия* представляют собой двухкомпонентные покрытия на основе смеси цемента с водой или раствором латекса. Покрытия являются высокощелочными и проявляют пассивирующие свойства к стальной подложке [150]. Такой механизм используют для обслуживания арматурного железа в бетоне [136].

*Битумные покрытия* – однокомпонентные рецептуры, основаны на физическом высыхании, получают из остатков фракционной перегонки сырой нефти. Такой тип покрытий отличается ограниченной устойчивостью к УФ излучению. Среди недостатков также можно отметить обесцвечивание, механическую непрочность. Покрытия возможно изготовить только черного или коричневого цвета, что сужает потенциальные области использования. Прекрасно подходит для элементов, погруженных в воду, и широко применяется в районах с повышенной влажностью [136].

*Покрытия на основе гудрона* – тип физически высыхающих однокомпонентных составов, получают из остатков пиролиза углеродсодержащего сырья (например, угля). Механизм антикоррозионной защиты основан на барьерном эффекте, антикоррозионных пигментов не содержат. Покрытия обладают высокой водостойкостью, устойчивы к разбавленным растворам щелочей и кислот, но подвержены солнечному свету и считаются канцерогенами [136].

*Покрытия на основе эпоксидной каменноугольной смолы* представляют собой двухкомпонентные покрытия, в которых эпоксидная смола модифицирована каменноугольной смолой. Модификация приводит к повышению гибкости и водостойкости, а также снижает стоимость покрытия. Такие покрытия не содержат антикоррозионных пигментов и защищают сталь за счет барьерного эффекта. Эпоксидные покрытия на основе каменноугольной смолы широко используются для погружных конструкций. К недостаткам эпоксидных покрытий на основе каменноугольной смолы можно отнести чувствительность к солнечному свету и обесцвечивание при нанесении покрытия, канцерогенность. Во многих странах уже действуют ограничения на такие покрытия [136].

## Пигменты

Соотношение пигмента и связующего является показателем, определяющим получение покрытий с необходимыми характеристиками [153–155]. Объемная концентрация пигмента (ОКП) указывает на долю пигмента и наполнителей в сухом покрытии [156]:

$$\text{ОКП} = V_p / (V_p + V_b), \quad (1)$$

где  $V_p$  – объем наполнителей и пигментов;

$V_b$  – объем связующих соединений (полимеры, смолы, пластификаторы).

Критическая объемная концентрация пигмента (КОКП) – понятие, которое впервые было использовано в 1949 году [157]. КОКП – количество пигмента, при котором полимерная матрица достаточна для смачивания и заполнения пустот между отдельными частицами пигмента и наполнителя. Для определения КОКП часто используют экспресс-метод, который заключается в определении количества льняного масла, поглощенного пигментом. Однако льняное масло совершенно отличается от полимеров и олигомеров, и, соответственно, получаемое таким методом значение КОКП основано на предположении и не является точным. Другие экспериментальные методы, например, определение плотности, оптических свойств, дают более правдоподобные результаты [158–161], но такие методы являются трудоемкими, так как требуют исследования изменения свойств покрытия в диапазоне объемных концентраций пигмента.

При составлении рецептур покрытий удобно использовать другой показатель – соотношение между ОКП и КОКП,  $\lambda$ . Следовательно, при  $\lambda \leq 1$  сухое покрытие можно представить в виде композита, состоящего из частиц пигмента, хаотично встроенных в непрерывную матрицу полимера. При  $\lambda \geq 1$  полимерной матрицы недостаточно для покрытия всей поверхности пигмента. Поэтому образуются пустоты, наполненные воздухом, что резко влияет на механические, тепловые, транспортные и оптические свойства покрытия [156, 162–164].

В определенной степени любая частица, включенная в покрытие и непроницаемая для агрессивных веществ, обеспечивает *барьерную защиту* [165]. Тем не менее определенный тип пигментов разработан исключительно для обеспечения барьерных свойств полимерной пленки, которое заключается в препятствовании миграции агрессивных веществ к поверхности подложки. В основном пигменты пластинчатой формы расположены параллельно поверхности подложки и создают извилистый путь диффундирующим частицам к подложке (рис. 12).

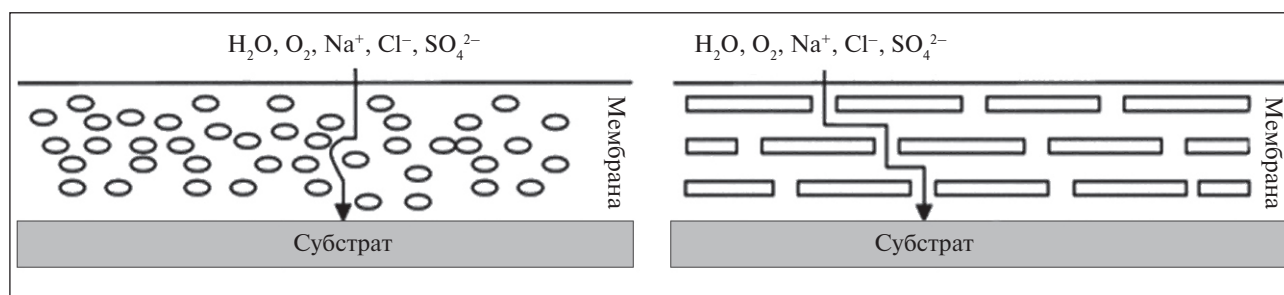


Рис. 12. Барьерный эффект пигментов

Кроме того, пластинчатые или ламеллярные пигменты усиливают механические свойства покрытия, в то время как в покрытиях с содержанием сферических пигментов агрессивные вещества легко проникают через слой покрытия.

Наиболее широко используемым пластинчатым пигментом для антикоррозионных барьерных покрытий можно считать слоюдную оксид железа, разновидность гематита ( $Fe_2O_3$ ) [166–167]. Влияние диаметра частиц  $Fe_2O_3$  на адгезию и коррозионную стойкость покрытия исследовано в работе [168]. Наименьший размер частиц обеспечивает наилучшую антикоррозионную защиту. В зависимости от типа связующего в пигментированных покрытиях с  $Fe_2O_3$  антикоррозионные характеристики достигаются при оптимальных значениях  $\lambda$ , соответствующих диапазону 0,67–0,82 [169].

Также коммерчески доступны в листовых и нелистовых сортах пластинчатые алюминиевые пигменты. Их поверхность для использования в составах обрабатывается, как правило, стеариновой кислотой для снижения поверхностного натяжения. Из-за разницы в поверхностном натяжении между покрытием и обработанной поверхностью алюминиевых пигментов при нанесении покрытия частицы ориентируются в верхней части покрытия. В случае стабилизированных олеиновой кислотой нелистовых алюминиевых пигментов частицы равномерно распределены по всей пленке [170]. Для приготовления барьерных покрытий используют в основном листовый сорт алюминия, который применяется в виде пасты для облегчения смешения состава. Однако применение листового алюминия в антикоррозионных барьерных покрытиях оказывает незначительное влияние на скорость катодного отслаивания, если покрытие не наносят непосредственно на сталь в первом слое [171–172]. Алюминий слабо подвержен коррозии и может действовать как буфер, вступая в реакцию с  $OH^-$ -ионами, образующимися в результате катодной реакции и уменьшая катодное расслоение [173]. Такая теория подтверждается микроскопическими и электрохимическими исследованиями алюминиевых пигментированных покрытий [174–175].

Чешуйчатые стеклянные пигменты в антикоррозионных барьерных покрытиях используются реже. Большой размер частиц (100–400 мкм) ограничивает их использование только в покрытиях большой толщины. Несмотря на непроницаемость хлопьев по отношению к кислороду и влаге и на отражающие свойства, стеклянные пигменты не улучшают стойкость к катодному расслоению [176].

Помимо перечисленных пигментов в барьерных покрытиях используют другие инертные или химически стойкие пигменты, такие как диоксид титана и наполнители, такие как силикаты.

Антикоррозионные свойства протекторных покрытий во многом определяются количеством металлических пигментов. В качестве *жертвенных пигментов* в антикоррозионных покрытиях могут применяться любые металлы, которые электрохимически более активны, чем защищаемая подложка. Однако в настоящее время среди жертвенных пигментов наиболее широко используются частицы цинка. На способность защищать подложку от коррозии существенно влияют размер и форма пигмента. Мелкие сферические частицы обеспечивают более высокую антикоррозионную защиту, чем крупные. Для сферических частиц цинка наилучшие антикоррозионные характеристики достигаются при среднем диаметре 2 мкм [177]. Это объясняется заполнением свободных пространств между частицами цинка меньшего размера. В случае более крупных частиц заполнение пор продуктами коррозии цинка происходит неполностью, что повышает проницаемость покрытия [177]. Путем широкого распределения эквивалентного размера сферических частиц может быть улучшена упаковывающая способность частиц [178]. Соответственно улучшенное уплотнение уменьшает пористость и проницаемость, увеличивая при этом число электрических точек контакта в покрытиях с высоким содержанием цинка, и больший гальванический ток может быть передан от металлической поверхности.

Влияние формы пигментирующих частиц обусловлено большим соотношением площади поверхности к объему несферических частиц по сравнению

со сферическими [176]. Для получения высокой степени защиты от коррозии требуется меньшее количество частиц пластинчатого цинка, чем сферического цинка: большая площадь поверхности пластинок обеспечивает лучшую электропроводность [177] и меньшую проницаемость. Использование комбинация частиц цинка пластинчатой и сферической формы [178] позволило значительно снизить содержание пигмента без снижения защитного действия.

Защитный механизм частиц металлического цинка заключается в образовании и осаждении нерастворимых продуктов коррозии. В оксидных покрытиях с высоким содержанием цинка в испытаниях на циклическую коррозию обнаружено нерастворимое соединение  $ZnFe_2O_4$  в местах с дефектами [179]. Введение цинк-ферритных пигментов в составы увеличивает защитное действие [180]. Диаграмма на рис. 13 показывает зависимость потенциала от кислотности среды, то есть от количества  $ZnFe_2O_4$  в системе  $Fe-Zn-H_2O-Cl$  при  $25^\circ C$ .

Высокие затраты на цинковое сырье способствует разработкам составов с уменьшенным количеством цинка в покрытиях. Для уменьшения коррозии возможно использовать частичную замену частиц цинка проводящими пигментами [181]. С этой целью изучен технический углерод, но получены противоречивые результаты [182–184]. Так, например, в автомобиль-

ной промышленности, на крепежных деталях и деталях велосипедов необходимость увеличения срока службы покрытия привела к частичной замене цинка цинковыми сплавами [185–186]. Высокая коррозионная стойкость легированного цинка в атмосферных условиях хорошо изучена и описана [187–188]. Для защиты от коррозии широко используют сплавы  $Zn-Ni$ ,  $Zn-Co$ ,  $Zn-Mn$ ,  $Zn-Mo$  [189–196]. Их защитные механизмы полностью не изучены. Считается, что для цинка, легированного никелем, образованный слой сплава с никелем действует как защитный барьер и повышает антикоррозионную защиту [197]. Предполагается, что в системе  $Zn-Mn$  происходит образование гидроксо солей цинка и марганца, которые повышают стойкость покрытия.

*Ингибирующие пигменты* классифицируют на анодные и катодные. Катодные ингибиторы, например, неорганические соли магния и марганца, подавляют коррозию, образуя нерастворимые соединения с гидроксогруппами в виде отложений. Эти пигменты повышают катодную стойкость к поляризации. В кислых средах ингибиторы повышают концентрацию ионов  $H^+$  на катоде и усиливают процесс поляризации. Анодные ингибиторы, например, неорганические соли – фосфаты, бораты и силикаты – образуют на поверхности металла защитную оксидную пленку. Анодные ингибиторы снижают скорость

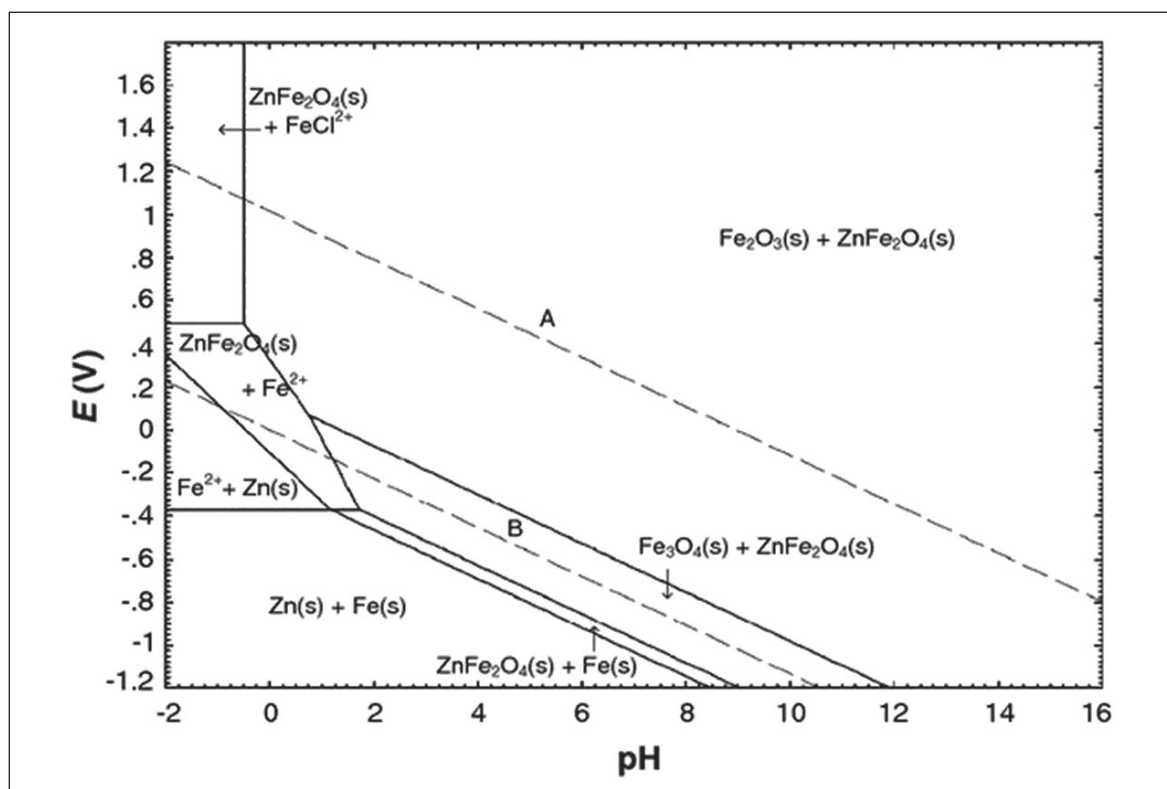
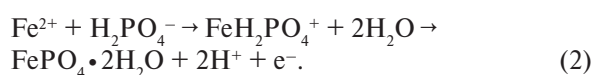


Рис. 13. Диаграмма зависимости состава и потенциала системы

коррозии за счет увеличения анодной поляризации [198]. В случае недостаточного количества анодного пигмента образуется нежелательный анод к катодной области и происходит увеличение скорости коррозии [199]. Недостаточное количество катодного ингибирующего пигмента снижает скорость коррозии при уменьшении активной катодной площади.

В настоящее время *фосфатные пигменты* – наиболее широко применяемый тип ингибирующих пигментов в лакокрасочной промышленности [200]. В частности, фосфат цинка [200–203] изучен в составах на основе различных связующих. В целом, фосфат цинка обеспечивает хороший эффект для промышленного применения. Защита фосфатом цинка стальной подложки основана на пассивации поверхности металла [204–205], а защитный механизм соли включает поляризацию катодных областей благодаря осаждению нерастворимых основных солей на поверхности в соответствии с реакцией (2):



Доказано, что наилучшие антикоррозионные покрытия с содержанием фосфата цинка получаются при низких значениях ОКП около 0,7 [206].

Модификация фосфата цинка молибденом или органическими ингибиторами улучшает коррозионную стойкость ингибирующих покрытий в промышленных средах высокой степени загрязнения. Молибдат-ионы поглощаются на поверхности стали, репассивируют коррозионные ямки в стали и обеспечивают ингибирующее действие. Поляризационные измерения показали, что образующаяся на стали защитная анодная пленка подавляет восстановление кислорода, блокируя активные катодные центры [207–209].

На протяжении многих лет в защитных покрытиях в качестве пигментов применяли неорганические соли *свинца и хроматные соединения* [210], которые токсичны и обладают канцерогенным действием, поэтому их использование сократилось [211]. В связи с этим поиск «нетоксичных» ингибиторов, обеспечивающих такую же степень защиты, является актуальным.

Хроматы цинка и стронция способны пассивировать металлы и давно используются в покрытиях для различных областей применения [212]. Ингибирующее действие данных пигментов не изучено полностью, но известно, что оно зависит от выщелачивания хромат-ионов в раствор [213]. Подробно изучена пассивация алюминиевых сплавов солями хрома [214–217]. Хромат-ионы ( $\text{Cr}^{6+}$ ) в растворе восстанавливаются до  $\text{Cr}^{3+}$  и уравнивают анодное окисление металлической подложки, поэтому ионы  $\text{Cr}^{3+}$  присутствуют в поверхностном слое [214].

В некоторых работах определено, что защитная пленка образуется из слоя гидратированного оксида хрома (III) поверх слоя смешанного оксида алюминия [218]. Также по этому поводу есть другое мнение: защитный слой образует непосредственно гидроксид хрома (III) [218–219]. Структура и состав получаемого защитного слоя зависят от нескольких факторов, таких как pH и потенциал.

Исследования хроматных пассивных слоев на цинке мало представлены в литературе, но сообщается о пассивной пленке  $\text{Cr}^{3+}$  без цинка [220].

Другой группой ингибирующих пигментов являются пигменты шпинельного типа на основе смешанных оксидов металлов [221]. Пигменты шпинельного типа представляют собой кристаллические вещества. Первое поколение шпинельных пигментов было основано на комбинации двух ферритов решетчатой структуры ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ). Защитный механизм связан с образованием цинковых и кальциевых мыл в результате реакции с связующим, что одновременно повышает механическую прочность покрытия и снижает его проницаемость для агрессивных сред [222]. Антикоррозионная устойчивость покрытий с пигментами шпинели значительно улучшается при включении пигментов следующего типа  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  [223]. В промышленных условиях антикоррозионные характеристики покрытий с их содержанием превосходили покрытия с содержанием фосфомолибдата Zn-Al, который более эффективен, чем фосфаты цинка [224]. Перспективность пигментов шпинельного типа заключается в снижении токсического действия по сравнению с большинством используемых пигментов в ингибирующих покрытиях.

*Продолжение следует.*

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

100. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А. К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2022. № 2. С. 156–161. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161>
101. Mazitova A.K., Aminova G.K., Zariyov Inaz I., Klyavlin M.S., Vikhareva I.N. Obtaining environmentally friendly cable PVC composites. The International Scientific and Practical Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East». 2021; 937: 022089. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/937/2/022089>

102. Вихарева И.Н. Влияние доломита на термостабильность ПВХ композиции. Актуальные вопросы современной науки: сборник статей V Международной научно-практической конференции (25 февраля 2023 г., г. Пенза) // Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». 2023. С. 31–34.
103. Вихарева И.Н. Разработка эффективного наполнителя для полимерных материалов. Международная научно-практическая конференция SUSTAINABLE DEVELOPMENT FORUM – 2023 (28 февраля 2023) // Петрозаводск: МЦНП «Новая наука». 2023. С. 34–38.
104. Пат. 2788140 Российская Федерация, МПК C08J 3/205, C08L 97/02. Полимерная композиция / Вихарева И.Н., Мазитова А.К. № 2022105578/04; заявл. 01.03.2022; опубл. 17.01.2023, Бюл № 2.
105. Пат. 2795810 Российская Федерация, МПК C08L 23/02, C08L 27/06. Полимерная композиция пониженной горючести / Мазитова А.К., Вихарева И.Н. № 2022114652/04; заявл. 30.05.2022; опубл. 11.05.2023, Бюл № 14.
106. Пат. 2798938 Российская Федерация, МПК C08L 23/04, C08L 23/10, C08L 27/06, C08L 33/12, C08L 13/02. Биоразлагаемая полимерная композиция / Вихарева И.Н., Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., Овод М.В. № 2022106819; заявл. 15.03.2022; опубл. 29.06.2023, Бюл № 19.
107. Пат. 2798168 Российская Федерация, МПК C09C 1/02, C08K 3/26, C09C 3/04, C09C 3/06, B01J 19/10. Способ получения карбонатсодержащего наполнителя для композиционных материалов и резиновых смесей / Вихарева И.Н., Мазитова А.К., Зарипов И.И. № 2022117264; заявл. 24.06.2022; опубл. 16.06.2023, Бюл № 17.
108. Kouloumbi N., Ghivalos L.G., Pantazopoulou P. Effect of Quartz Filler on Epoxy Coatings Behavior. *J. Mater. Eng. Perform.* 2003; 12: 135.
109. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use. *Polymers.* 2021; 13: 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
110. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. Ecotoxicity of the adipate plasticizers: Influence of the structure of the alcohol substituent. *Molecules.* 2021; 26(16): 4833.
111. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Abdrakhmanova L.K., Mazitova A.K. Biodegradation chemistry of new adipate plasticizers. *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*. Proceedings of III International Scientific Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering (APITECH-III 2021). 2021; 2094 (5): 052032
112. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. Study of the rheological properties of PVC composites plasticized with butoxyethyl adipates. *Chem Engineering.* 2021; 56 85.
113. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Вихарева И.Н. Моделирование кинетики получения дибутоксиэтиладипинатов // SOCAR Proceedings Special Issue. 2021. № 2. С. 001–009.
114. Пат. 2776848 Российская Федерация, МПК C08K 5/11, C08K 5/12, C07C 67/08. Сложноэфирное соединение, пластифицирующая композиция на его основе, способ получения пластифицирующей композиции и ПВХ-композиция, содержащая сложноэфирное соединение или пластифицирующую композицию / Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Ахметов И.П., Салов А.С. № 2020122041; заявл. 29.06.2020; опубл. 27.07.2022, Бюл № 21.
115. Almeida E., Santos D., Uruchurtu J. Corrosion Performance of Waterborne Coatings for Structural Steel. *Prog. Org. Coat.* 1999; 37: 131.
116. Galliano F., Landolt D. Evaluation of Corrosion Protection Properties of Additives for Waterborne Epoxy Coatings on Steel. *Prog. Org. Coat.* 2002; 44: 217.
117. Topcuoglu O., Altinkaya S.A., Balkose D. Characterization of Waterborne Acrylic Based Paint Films and Measurement of their Water Vapor Permeability. *Prog. Org. Coat.* 2006; 56: 269.
118. Kiil S. Drying of Latex Films and Coatings: Reconsidering the Fundamental Mechanisms. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 236.
119. Schwartz J. The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Water-Borne Coatings. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 65.
120. Broek A.D. Environmental Friendly Paints. Their Technical (Im)possibilities. *Prog. Org. Coat.* 1993; 22: 55.
121. Gaschke M., Dreher B. Review of Solvent-Free Liquid Epoxy Coating Technology. *J. Coat. Technol.* 1976; 48: 46.
122. Daniels E.S., Klein A. Development of Cohesive Strength in Polymer Films from Latices: Effect of Polymer Chain Inter-diffusion and Crosslinking. *Prog. Org. Coat.* 1991; 19: 359.
123. Oichi M., Takamiy K., Kiyohara O., Nakanishi T. Effect of the Addition of Aramid-Silicone Block Copolymer on Phase Structure and Toughness of Cured Epoxy Resins Modified with Silicone. *Polymer.* 1998; 39: 725.
124. Weiss K.D. Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition. *Prog. Polym. Sci.* 1997; 22: 203.
125. Bhatnagar M.S. Epoxy-Resins from 1980 to Date. *Polymer-Plast Technology Engineering.* 1993; 32: 53.
126. Rouw A.C. Model Epoxy Powder Coatings and their Adhesion to Steel. *Prog. Org. Coat.* 1998; 34: 181.
127. Salem L.S. Epoxies for Steel. *J. Protect. Coat. Linings.* 1996; 77.
128. Vecera M., Mleziva J. The Influence of the Molecular Structure on the Chemical Resistivity of Solventless and High-Solid Epoxy Resins. *Prog. Org. Coat.* 1995; 26: 251.
129. Levita G., De Petris S., Marchetti A., Lazzeri A. Crosslink Density and Fracture Toughness of Epoxy Resins. *J. Mater. Sci.* 1991; 6: 2348.
130. Di Benedetto M. Multifunctional Epoxy-Resins come of Age. *J. Coat. Technol.* 1980; 52: 65.
131. Atta A.M., Mansour R., Abdou M.I., Sayed A.M. Epoxy Resins from Rosin Acids: Synthesis and Characterization. *Polym. Adv. Technol.* 2004; 15: 514.
132. Wegmann A. Novel Waterborne Epoxy Resin Emulsion. *J. Coat. Technol.* 1993; 65: 27.
133. Miskovic-Stankovic V.B., Zotovic J.B., Kacarevic-Popovic Z., Maksimovic M.D. Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloy. *Electrochim. Acta.* 1999; 44: 4269.

134. Miskovic-Stankovic V.B., Drazic D.M., Teodorovic M.J. Electrolyte Penetration Through Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel. *Corros. Sci.* 1995; 37: 241.
135. Almeida E., Santos D., Fragata F., de la Fuente D., Morcillo M. Anticorrosive Painting for a Wide Spectrum of Marine Atmospheres: Environmental-Friendly versus Traditional Paint Systems. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 11.
136. Carretti E., Dei L. Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 282.
137. Wang, Y., Liu, F., Xue, X. Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS. *Progress in Organic Coatings.* 2015; 78: 404.
138. Ahmad S., Ashraf S.M., Hassan S.N., Hasnat A. Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation of Hard, Anticorrosive Coating Materials Derived from Diglycidyl Ether of Bisphenol an Acrylates and Methacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005; 95: 494.
139. Samuelsson J., Sundell P.E., Johansson M. Synthesis and Polymerization of a Radiation Curable Hyperbranched Resin Based on Epoxy Functional Fatty Acids. *Prog. Org. Coat.* 2004; 59: 193.
140. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* Taylor and Francis, Boca Raton; 2007.
141. Munger C.G. The Chemistry of Zinc Silicate Coatings. *Corrosion Prevention & Control.* 1994; 41: 140.
142. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, Characterization and Development of High-Performance Siloxane-Modified Epoxy Paints. *Prog. Org. Coat.* 2005; 54: 248.
143. Socha R.P., Pommier N., Franssaer J. Effect of Deposition Conditions on the Formation of Silica-Silicate Thin Films. *Surf. Coat. Technol.* 2007; 201: 5960.
144. Parashara G., Srivastav D., Kumar P. Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Prog. Org. Coat.* 2001; 42: 1.
145. Aigbodion A.I., Okieimen F.E., Obazee E.O., Bakare I.O. Utilization of Maleinized Rubber Seed Oil and Its Alkyd Resin as Binders in Water-Borne Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003; 46: 28.
146. Van Gorkum R., Bouwman E. The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalyzed by Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2005; 249: 1709.
147. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas P.S., Wicks D.A. *Organic Coatings: Science and Technology.* Wiley; 1999.
148. Howarth G.A. Polyurethanes, Polyurethane Dispersions and Polyureas: Past, Present and Future. *Surf. Coat. Int.* 2003; 86: 111.
149. Chattopadhyay D.K., Raju K.V. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. *Prog. Polym. Sci.* 2007; 32: 352.
150. Allen K.W., Hutchinson A.R., Pagliuca A. A Study of the Curing of Sealants used in Building Construction. *Int. J. Adhes.* 1994; 14: 117.
151. Coogan R.G. Post-Crosslinking of Water-Borne Urethanes. *Prog. Org. Coat.* 1997; 32: 51.
152. Hurst N.W., Jones T.A. A Review of Products Evolved from Heated Coal, Wood and PVC. *Fire and Materials.* 1985; 9: 1.
153. Lambourne R., Strivnes T.A. *Paint and Surface Coatings – Theory and Practice.* Woodhead, Cambridge; 1999.
154. Glass G.K., Reddy B., Buenfeld N.R. Corrosion Inhibition in Concrete Arising from Its Acid Neutralisation Capacity. *Corros. Sci.* 2000; 42: 1587.
155. Skerry B.S., Chen C.T., Ray C.J. Pigment Volume Concentration and Its Effect on the Corrosion Resistance Properties of Organic Paint Films. *J. Coat. Technol.* 1992; 46: 77.
156. Yang L.H., Liu F.C., Han E.H. Effect of P/B on the Properties of Anticorrosive Coatings with Different Particle Size. *Prog. Org. Coat.* 2005; 53: 91.
157. Bierwagen G.P. Critical Pigment Volume Concentration (CPVC) as a Transition Point in the Properties of Coatings. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 71.
158. Bierwagen G.P., Rich D.C. The Critical Pigment Volume Concentration in Latex Coatings. *Prog. Org. Coat.* 1983; 11: 339.
159. Braunshausen R.W., Baltrus R.A., Debolt L. A Review of Methods of CPVC Determination. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 51.
160. del Rio G., Rudin A. Latex Particle Size and CPVC. *Prog. Org. Coat.* 1996; 28: 259.
161. Stieg F.B. Density Method for Determinating the CPVC of Flat Latex Paints. *J. Coat. Technol.* 1983; 55: 111.
162. Khorassani M., Pourmahdian S., Afshar-Teromi F., Nourhani A. Estimation of Critical Volume Concentration in Latex Paint Systems using Gas Permeation. *Iranian Polymer Journal.* 2005; 14: 1000.
163. Rodriguez M.T., Gracenea J.J., Kudama A.H., Suay J.J. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of an Epoxy Coating Part I: Thermal and Mechanical Properties. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 62.
164. Rodriguez M.T., Gracenea J.J., Saura J.J., Suay J.J. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of an Epoxy Coating Part II. Anticorrosion and Economic Properties. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 68.
165. Liu B., Li Y., Lin H., Cao C. Effect of PVC on the Diffusion Behaviour of Water through Alkyd Coatings. *Corros. Sci.* 2002; 44: 2657.
166. Hare C. *Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition.* Technology Publishing, Pittsburg; 1994.
167. Wiktorek S. The Orientation of Micaceous Iron Oxide Particles in Organic Coatings Applied to Edges. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 1986; 69: 172.
168. Carter E. Synthetic Micaceous Iron Oxide: A New Anticorrosive Pigment. *J. Oil and Color Chemists Association.* 1990; 73: 7.
169. Guidice C., Benitez J.C. Optimising the Corrosion Protective Abilities of Lamellar Miceceous Iron Oxide Containing Primers. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 2000; 47: 226.
170. Hendry C.M. Designed Permeability of Micaceous Iron-Oxide Coatings. *J. Coat. Technol.* 1990; 62: 33.

171. Kalenda P., Kalendova A., Stengl V., Antos P., Subrt J., Kvaca Z., Bakardjieva S. Properties of Surface-Treated Mica in Anticorrosive Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 137.
172. Goldschmidt A., Streitberger H. *Basics of Coating Technology*. Vincentz Network, Hannover; 2003.
173. Ahmed N.M., Selim M.M. Enhancement of Properties of Red Iron Oxide-Aluminum Oxide Solid Solutions Anticorrosive Pigments. *Pigment & Resin Technology*. 2005; 34: 256.
174. Knudsen O.O., Steinsmo U. Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding. Part 2: Mechanism of the Effect of Aluminum Pigments. *J. Corros. Sci. Eng.* 1999; 2.
175. Leidheiser H., Wang W., Ingetoft L. The Mechanism for the Cathodic Delamination of Organic Coatings from a Metal Surface. *Prog. Org. Coat.* 1983; 11: 19.
176. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, London; 1966.
177. Kalendova A. Effects of Particle Sizes and Shapes of Zinc Metal on the Properties of Anticorrosive Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003; 46: 324.
178. Lohmander S. Influence of Shape and a Shape Factor of Pigment Particles on the Packing Ability in Coating Layers. *Nordic Pulp and Paper Journal*. 2000; 15: 300.
179. Giudice C.A., Benitez J.C., Pereyra A.M. Influence of Extender Type of Performance of Modified Lamellar Zinc Primers. *JCT Research*. 2004; 1: 291.
180. Kalendova A. Mechanism of the Action of Zinc-Powder in Anticorrosive Coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2002; 49: 173.
181. Kruba L., Stucker P., Schuster T. Less Metal, More Protection. *European Coatings Journal*. 2005; 10: 38.
182. Weinell C.E., Møller P. *Accelerated Testing; Faster Development of Anti-Corrosive Coatings*. 14th Nordic Corrosion Congress. Copenhagen; 2007.
183. Marchebois H., Touzain S., Joiret S., Bernard J., Savall C. Zinc-rich Powder Coatings Corrosion in Sea Water: Influence of Conductive Pigments. *Prog. Org. Coat.* 2002; 45: 415.
184. Marchebois H., Savall C., Bernard J., Touzain S. Electrochemical Behavior of Zinc-Rich Powder Coatings in Artificial Sea Water. *Electrochim. Acta*. 2004; 49: 2945.
185. Hare C., Kunas J.S. Reduced PVC and the Design of Metal Primers. *J. Coat. Technol.* 2000; 72: 21.
186. Meroufel A., Touzain S. EIS Characterisation of New Zinc-Rich Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2007; 197.
187. Marchebois H., Keddami M., Savall C., Bernard J., Touzain S. Zinc-rich Powder Coatings Characterisation in Artificial Sea Water – EIS Analysis of the Galvanic Action. *Electrochim. Acta*. 2004; 49: 1719.
188. Treacy G.N., Wilcox G.D., Richardson M.O.W. Behaviour of Molybdate-Passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environments. *J. Appl. Electrochem.* 1999; 29: 647.
189. Morks M.F. Magnesium Phosphate Treatment for Steel. *Mater. Lett.* 2004; 3316.
190. Sugama T., Broyer R. Advanced Poly (Acrylic) Acid-Modified Zinc Phosphate Conversion Coatings: Use of Cobalt and Nickel Cations. *Surf. Coat. Technol.* 1992; 50: 89.
191. Barat J.B., Kacarevic-Popovic Z., Miskovic-Stankovic V.B., 'Maksimovic V.B. Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Galvanized Steel and Steel Modified by Zn-Ni Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2000; 127.
192. Marder A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Prog. Mater. Sci.* 2000; 45: 191.
193. Barat J.B., Miskovic-Stankovic V.B. Protective Properties of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 183.
194. Boshkov N., Petrov K., Raichevski G. Corrosion Behaviour and Protective Ability of Multilayer Galvanic Coatings of Zn and Zn-Mn Alloys in Sulfate Containing Medium. *Surf. Coat. Technol.* 2006; 200: 5595.
195. Munz R., Wolf G.K., Guzman L., Adami M. Zinc/Manganese Multilayer Coatings for Corrosion Protection. *Thin Solid Films*. 2004; 459: 297.
196. Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Byk T.V., Klavsut G.N. Deposition, Structure and Properties of Electroplated Zinc Coating Alloyed with Cobalt. *Russ. J. Appl. Chem.* 2001; 74: 1678.
197. del Amo B., Veleza L., Di Sarli A.R., Elsner C.I. Performance of Coated Steel Systems Exposed to Different Media Part I. Painted Galvanized Steel. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 179.
198. Kautek W., Sahre M., Paatch W. Transition-Metal Effects in the Corrosion Protection of Electroplated Zinc Alloy Coatings. *Electrochim.* 1994; 39: 1151.
199. Parsons P. *Surface Coatings*. Chapman & Hall, London; 1993.
200. Arya C., Vassie P.R.W. Influence of the Cathode-to-Anode Ratio and Separation Distance on Galvanic Corrosion Currents of Steel in Concrete Containing Chlorides. *Cement and Concrete Research*. 1995; 25: 989.
201. Mahdavian M., Attar M.M. Investigation on Zinc Phosphate Effectiveness at Different Pigment Volume Concentrations via Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim.* 2005; 50: 4645.
202. del Amo B., Romagnoli R., Vetere V.F., Hernandez L.S. Study of the Anticorrosive Properties of Zinc Phosphate in Vinyl Paints. *Prog. Org. Coat.* 1998; 33: 28.
203. Deya M.C., Blustein G., Romagnoli R., del Amo B. The Influence of the Anion Type on the Anticorrosive Behaviour of Inorganic Phosphates. *Surf. Coat. Technol.* 2002; 150: 133.
204. Fragata F., Dopico J. Anticorrosive Behaviour of Zinc Phosphate in Alkyd and Epoxy Binders. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 1991; 74: 92.
205. Leidheiser H. Mechanism of Corrosion Inhibition with Special Attention to Inhibitors in Organic Coatings. *J. Coat. Technol.* 1981; 53: 29.

206. Hare C. Inhibitive Primers to Passivate Steel. *J. Protect. Coat. Linings*. 1990; 7: 61.
207. Mahdavian M., Attar M.M. Evaluation of Zinc Phosphate and Zinc Chromate Effectiveness via AC and DC Methods. *Prog. Org. Coat.* 2005; 53: 191.
208. Kalendova A., Brodinova J. Spinel and Rutile Pigments Containing Mg, Ca, Zn and other Cations for Anticorrosive Coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2003; 50: 352.
209. Vippola M., Ahmaniemi S., Keranen J., Vuoristo P., Lepisto T., Mantyla T., Olsson E. Aluminum Phosphate Sealed Alumina Coating: Characterization of Microstructure. *Mater. Sci.* 2002; 1.
210. Romagnoli R., del Amo B., Vetere V., Veleva L. High Performance Anticorrosive Epoxy Paints Pigmented with Zinc Molybdenum Phosphate. *Surf. Coat. Int.* 2000; 1: 27.
211. Kalenda P. Anticorrosion Pigments and Derived Coating Systems on Their Basis. *Dyes and Pigments*. 1993; 23: 215.
212. Kalendova A., Kalenda P., Vesely D. Comparison of the Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 1.
213. Bierwagen G., Battocchi D., Simões A., Stamness A., Tallman D. The Use of Multiple Electrochemical Techniques to Characterize Mg-Rich Primers for Al Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2007; 59: 172.
214. Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Simões A.M. Comparative Electrochemical Studies of Zinc Chromate and Zinc Phosphate as Corrosion Inhibitors for Zinc. *Prog. Org. Coat.* 2005; 52: 339.
215. Zhao J., Frankel G., McCerry R.L. Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 2258.
216. Clark W.J., Ramsey J.D., McCerry R.L., Frankel G.S. A Galvanic Corrosion Approach to Investigating Chromate effects on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* 2002; 149: 179.
217. Xia L., McCerry R.L. Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 145: 3083.
218. Kendig M., Davenport A.J., Isaacs H.S. The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings from X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy (XANES). *Corros. Sci.* 1993; 34: 41.
219. Isaacs H.S., Virtanen S., Ryan M.P., Schmuki P., Oblonsky L.J. Incorporation of Cr in the Passive Film on Fe from Chromate Solutions. *Electrochim.* 2002; 47: 3127.
220. Sunseri C., Piazza S., Di Quarto F. Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium. *J. Electrochem. Soc.* 1990; 137: 2411.
221. Gabrielli C., Keddam M., Minouflet-Laurent F., Ogle K., Perrot H. Investigation of Zinc Chromate Part II. Electrochemical Impedance Techniques. *Electrochim. Acta.* 2003; 48: 1483.
222. Kalendova A., Vesely D., Kalenda P. A study of the Effects of Pigments and Fillers on the Properties of Anticorrosive Paints. *Pigment & Resin Technology*. 2006; 35: 83.
223. Kalendova A. Alkalising and Neutralising Effects of Anticorrosive Pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr Cations. *Prog. Org. Coat.* 2000; 38: 199.
224. Kalendova A., Vesely D. Needle-Shaped Anticorrosion Pigments Based on the Ferrites of Zinc, Calcium and Magnesium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007; 54: 3.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Вихарева Ирина Николаевна** – кандидат химических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, vikharevain@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5681-2767>

**Антипин Вячеслав Евгеньевич** – кандидат технических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, antipinve@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-1760>

**Еникеева Дарья Вячеславовна** – магистрант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, enikeeva\_d@list.ru

**Кручинина Полина Александровна** – магистрант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, kruchininap01@gmail.com

#### ВКЛАД АВТОРОВ

**Вихарева И.Н.** – концепция исследования; развитие методологии.

**Антипин В.Е.** – итоговые выводы.

**Еникеева Д.В.** – написание исходного текста.

**Кручинина П.А.** – доработка текста.

#### Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.01.2024; одобрена после рецензирования 02.02.2024; принята к публикации 06.02.2024.