

Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть 1

Ирина Николаевна Вихарева* , Вячеслав Евгеньевич Антипин 

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 неполимерных 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, термореактивная смола.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Вихарева И.Н., Антипин В.Е. Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 1. С. 32–43. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-1-32-43>. – EDN: RHAZRH.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих сферах повседневной жизни использование покрытий играет важную роль. В связи с глобальным потеплением и изменением климата в качестве ключевой цели определены «зеленые» технологии, что привело к более эффективному потреблению энергии и водных ресурсов, сокращению отходов, загрязнения и углеродного следа, к защите окружающей среды и здоровья человека [1–3].

В качестве неотъемлемых компонентов «зеленых» технологий выступают и функциональные покрытия. Простейшей формой покрытия является краска, которая уже не только выполняет эстетические цели, но и обладает дополнительными функциями: отражательной способностью от солнца, антимикробными свойствами и другими характеристиками. Аналогично другие функциональные покрытия, особенно применяемые на наружных фасадах зданий, таких как стены, крыши и окна, могут выполнять важные

функции: самоочищение, фильтрацию солнечного света, световую и тепловую регуляцию.

Рецептуры функциональных покрытий основаны на различных материалах и варьируются от органических полимеров до гибридных композитов и неорганических наночастиц в зависимости от желаемых свойств и функциональности этих материалов [4]. В частности, быстрое развитие нанотехнологий в последние годы привело к значительному росту инноваций в области покрытий с использованием наноструктурированных материалов (0,1–100 нм). Например, неорганические наночастицы, квантовые точки, фуллерены, углеродные нанотрубки. По сравнению с объемными материалами наноматериалы имеют большее отношение площади поверхности к объему, большую поверхностную энергию и меньшее несовершенство, что приводит к совершенно другим свойствам и характеристикам получаемых материалов. Внедрение нанотехнологий может принести новые свойства и функциональность и улучшить характеристики материалов покрытий по сравнению с обычными наполнителями. В итоге развитие технологии нанесения покрытий способствовало появлению новых разработок в области функциональных покрытий, таких как противообрастающие, антибликовые и огнезащитные покрытия [5–7]. Таким образом, разработка функциональных покрытий и технологий нанесения обусловлены высоким спросом и экономической целесообразностью их применения.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Полимерные покрытия на твердых материалах играют важную роль во многих отраслях промышленности. Универсальные покрытия – это покрытия, которые модифицируют широкий спектр поверхностей материалов и стабильны в определенных условиях. В идеале покрытие не зависит от химического состава и физических характеристик (например, топологии и жесткости) подложек. Для разработки покрытий важно спроектировать взаимодействия между полимером и подложкой. Существующие технологии облучения способны активировать многие виды поверхностей, однако эффективность и плотность активных центров на некоторых поверхностях относительно низкие. Для получения плотных поверхностных покрытий важно усилить взаимодействия компенсаторными методами, например, полимеризацией. С другой стороны, взаимодействия нековалентной природы, такие как электростатическое взаимодействие, водородная связь, гидрофобное и ван-дер-ваальсовое взаимодействие, используют почти на всех типах интерфейсов. Множественные нековалентные взаимодействия можно считать дви-

жущими силами для формирования полимерных покрытий на различных типах поверхностей. Но в основном нековалентные взаимодействия между границами раздела недостаточно сильны для получения полимерных покрытий. Поэтому для повышения стабильности покрытия используют дополнительные внутрислойные взаимодействия: физическое и химическое сшивание.

Сшивание может быть инициировано на месте во время нанесения покрытия или поэтапно после формирования каждого слоя сборного покрытия. В случае *in situ* нанесение покрытия выполняется легко и быстро. Но спонтанное сшивание может привести к агрегации полимерных модификаторов, и процесс формирования морфологии поверхности менее контролируемый. Поэтому при послойном получении покрытия требуются дополнительные процедуры для сшивания, такие как нагрев или облучение.

Вторичная функционализация универсальных покрытий, как правило, требуется для достижения определенных характеристик поверхности. Но в таком случае в формуле покрытия должно оставаться достаточное количество активных групп для дальнейшей модификации.

1.1. Классификация покрытий

В настоящее время разработан широкий ассортимент покрытий для обеспечения различных потребностей: от продуктов питания и лекарств до устройств и потребительских товаров для промышленности и оборудования, автомобилей и строительных товаров. Соответственно, функциональность покрытий также широко варьируется: покрытия наносятся в виде внешнего слоя пленки для защиты, улучшения и/или придания дополнительных функций, свойств поверхности объекта или придания характеристик сыпучим материалам. Технологии нанесения покрытий способствуют предотвращению или уменьшению коррозии, загрязнения и биообрастания, химической и структурной деградации, износа внешних поверхностей из-за воздействия различных факторов, включая природные условия, такие как погода, влажность, УФ-излучение и т.д. Нанесение покрытия обеспечивает стабильность, долговечность, увеличивает срок службы объектов или поверхностей, а также придает поверхностям дополнительные свойства и функции: антимикробные свойства, супергидрофобность и супергидрофильность, самоочищение. Функциональные покрытия используют в пищевых продуктах и медицине для маскировки вкуса и запаха, защиты и стабилизации в физиологической среде, целенаправленного высвобождения в организме и т.д.

Покрyтия классифицируют по следующим основным принципам: по назначению, по физическим или химическим характеристикам, по природе входящих в состав элементов, по природе фаз в поверхностном слое.

Защитную функцию выполняют отражающие, жаростойкие, износостойкие, коррозионностойкие, электроизоляционные, теплозащитные покрyтия.

Конструкционные покрyтия и пленки используют для конструктивных элементов в изделиях при производстве изделий в различных сферах: приборостроение, радиоэлектроника, интегральные схемы, турбореактивные двигатели.

Для упрощения технологических процессов используют технологические покрyтия. Например, нанесение припоев при пайке; производство полупроводников в процессе высокотемпературного деформирования.

Декоративные покрyтия важны при производстве бытовых изделий, украшений, протезировании в медицине, повышении эстетичности промышленных установок и приборов.

Восстановительные покрyтия используют для снижения затрат: при восстановлении изношенных поверхностей изделий, как-то: гребные валы, шейки коленчатых валов двигателей внутреннего сгорания, лопатки в турбинных двигателях, различные режущие и прессовые инструменты.

Отражательная способность снижается благодаря геометрии поверхности в оптических покрyтиях.

1.2. Методы подготовки поверхности подложки

На характеристики покрyтий оказывает значительное влияние исходное состояние поверхности подложки. Типичное покрyтие на хорошо подготовленной поверхности лучше выполняет защитные функции, чем высококачественное покрyтие, нанесенное на подложку с плохо подготовленной поверхностью [8]. Долговечность покрyтия, адгезионная прочность полностью зависят от подготовки поверхности материала изделия. То есть подготовка поверхности — важная технологическая операция в производстве и нанесении покрyтий. Для этого важно качественное проведение подготовительных этапов: удаление загрязнений с поверхности, в том числе адсорбированных веществ, и активирование поверхности.

В технологическом процессе подготовительные операции возможно провести совместно и отдельно. Чаще прибегают к отдельной подготовке в два или три этапа. Активируют поверхность на последней стадии. Методы подготовки поверхности включают мойку водой, обезжиривание, травление, механическую обработку, термическую и химико-термиче-

скую обработку, электрофизическую обработку, обработку световыми потоками, сушку [9–10]. Пескоструйная обработка является наиболее эффективным способом подготовки поверхности металлической подложки перед нанесением покрyтия. Однако в ситуациях, когда пескоструйная обработка невозможна из-за проблем с безопасностью или окружающей средой, рекомендуется использовать средство для удаления ржавчины [11].

1.3 Методы нанесения покрyтий

В зависимости от назначения покрyтия используют различные методы их получения [12–14]. Методы нанесения покрyтий подробно описаны в табл. 1.

Помимо рассмотренных методов получения нанопокрyтий, в настоящее время применяют послойную сборку и самосборку покрyтий [15–17]. Решающее значение при формировании нанопокрyтий оказывают способ синтеза, материал подложки, структура наночастиц, размер зерна, толщина, микроструктура.

2. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРyТИЯ

В настоящее время для защиты металлов от коррозии широко применяются как органические, так и неорганические покрyтия, и в технологиях покрyтий достигнут значительный прогресс. Например, разработка новых «коррозионностойких» сплавов позволяет эксплуатировать ответственные технологические оборудование в высококоррозионных средах во все более широком диапазоне условий. Тем не менее, несмотря на значительный прогресс в технологиях получения покрyтий в долгосрочной защите металлов от агрессивных сред, существуют некоторые проблемы. Многообразие и комплексность системы покрyтие-подложка, а также некоторые факторы, определяющие эксплуатационные качества и долговечность покрyтия ограничивают число высокоэффективных и надежных систем антикоррозионных покрyтий. Эксплуатационные характеристики и срок службы покрyтий определяются основными компонентами рецептуры, материалом подложки, подготовкой поверхности подложки, механизмом отверждения, толщиной пленки, адгезионными процессами в системе покрyтие-подложка, параметрами окружающей среды [18–22]. Для эффективной защиты антикоррозионного покрyтия необходима внутренняя прочность, адгезия к подложке, достаточная гибкость.

2.1. Методы предотвращения коррозии

Методы предотвращения коррозии достаточно разнообразны и подробно рассмотрены на рис. 1.

Таблица 1
Методы формирования покрытий

Метод формирования	Достоинства метода	Недостатки метода
Напыление конденсацией из паровой фазы (PVD)	– вариативность работы с различными твердыми элементами и материалами; – нанесение покрытий любой толщины (5–260 мкм); – возможны вариации метода	– обработка исключительно открытой части подложки; – низкое распыляющее качество; – дорогое оборудование
Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)	– обработка поверхности химически активными элементами и соединениями химически активных в парообразном состоянии; – хорошее распыляющее качество; – толщина 5–260 мкм	– важен источник нагрева; – более высокие температуры, чем в методе PVD; – сложность регулирования нагрева подложки; – вероятность неволевого прямого осаждения
Диффузионное осаждение из твердой фазы	– хорошая однородность; – возможность обработки малых размеров; – высокая экономическая эффективность; – повышенная твердость покрытий; – толщина 5–80 мкм	– лимитированные размеры подложки; – пригодно только для термостабильных материалов; – излишне тонкие покрытия; – повышенное хрупчивание покрытий
Напыление	– возможность варьирования условий напыления и качества наносимого материала в ходе процесса; – возможность получения толстых однородных покрытий; – толщина 75–400 мкм.	– качество зависит от навыков оператора; – стойкость подложки к нагреву и ударному воздействию; – пористые покрытия с грубой поверхностью и возможными включениями
Плакирование	– возможность нанесения толстых покрытий; – обработка больших площадей; – толщина 5–10% от толщины подложки.	– не исключено коробление подложки; – для жестких подложек
Электроосаждение (в т.ч. химическое и электрофорез)	– экономически эффективно в случае растворов электролитов; – возможность нанесения драгоценных металлов и тугоплавких покрытий из расплавов солей; – возможность промышленного получения керметов; – толщина 0,25–250 мкм.	– спецоборудование для хорошей рассеивающей способности; – жесткий контроль исключения влаги и окисления; – вредные пары над расплавом; – пористые покрытия и в напряженном состоянии; – особые области высоких температур; – применимы лишь для некоторых элементов и типов подложек
Горячее окунание	– возможность нанесения толстых покрытий; – скорость нанесения покрытий; – толщина 25–130 мкм.	– ограничен нанесением Al для получения высокотемпературных покрытий; – пористость и несплошность

2.2. Рынок антикоррозионных покрытий

Мировой рынок защитных покрытий в 2018 году оценивался в 26,5 млрд евро, объем рынка в 2023 году 9,4 млн тонн (рис. 2) [23–24]. Спрос в значительной степени связан с расходами на инфраструктуру, электроэнергетику, а также на автомобильный, транспортный и нефтегазовый секторы.

Стоимость лакокрасочных материалов для капитального ремонта составляет от 5 до 21% от общих затрат, подготовка поверхности составляет около 45% от общей суммы. Несмотря на то, что затраты на высокоэффективные системы антикоррозионных покрытий, такие как эпоксидные, полиамидные, уретановые или цинковые, дорогостоящие, они

могут обеспечить экономию почти 40% при сроке службы более 10 лет [25].

Для антикоррозионной защиты металлических материалов наиболее широко используют полимерные покрытия, особенно в сфере транспорта и в инфраструктурном секторе (трубопроводы, мосты, здания) [26]. Однако по-прежнему для антикоррозионной защиты не теряют актуальности в промышленности неполимерные растворы на основе фосфатов [27], хроматов [28], силикатов [29]; а также металлические покрытия, полученные методом анодирования, цинкования, плакировкой, гальванические покрытия, термическое напыление [30–32]. Они проявляют отличные антикоррозионные свойства, но их необходимо заменить более экологичными технологиями

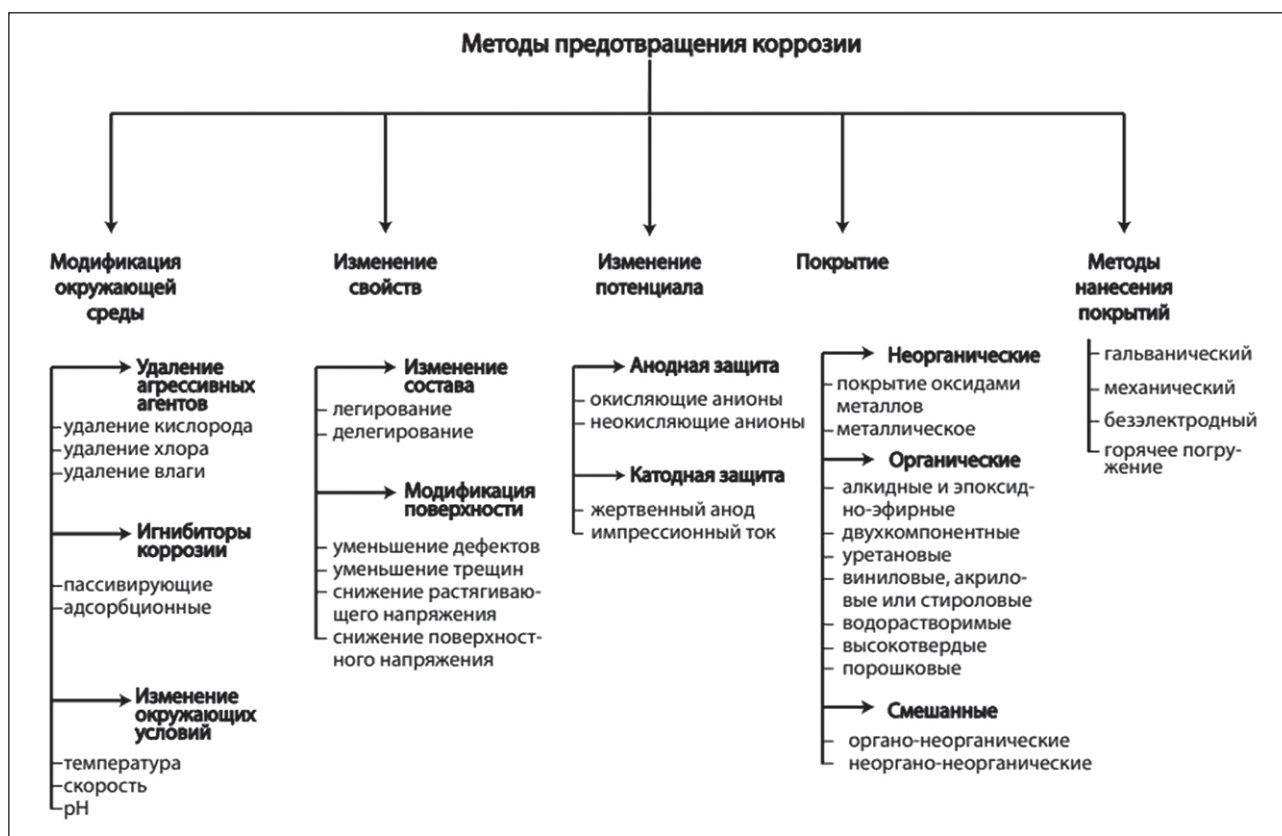


Рис. 1. Методы предотвращения коррозии

без образования осадка и использования токсичных веществ. Например, по-прежнему важной темой для сектора антикоррозионных покрытий и особенно для аэрокосмической промышленности является исключение шестивалентного хрома и тяжелых металлов (свинца, ртути) из рецептур покрытий и процессов нанесения покрытий [33]. В связи с этим промышленность и научные организации разрабатывают неорганические покрытия с использованием золь-гель технологий и с предварительной обработкой гибридными органо-неорганическими соединениями, например, покрытия типа нанокерамики с применением более экологичных альтернатив: титана [34], циркония [35], редкоземельных металлов [36], силиката и молибдатов [37]. Однако подобные рецептуры готовят в очень разбавленных водных растворах. Большие объемы сточных вод перед сбросом необходимо очищать до нормативов, установленных стандартами качества окружающей среды [38].

По типу связующего органические покрытия производят на основе эпоксидной смолы, полиуретановой, акриловой, алкидной или полиэфирной рецептуры. В основном полимерные покрытия при нанесении используют в виде растворов в органических растворителях. Поэтому ограничение выбросов летучих органических соединений способствует

разработке новых рецептов с низким содержанием органического растворителя [39]. Для решения этой задачи было определено несколько потенциальных направлений: покрытия с высоким твердым остатком [40], водоразбавляемые [41] и ультрафиолетовые (УФ) светоотверждаемые покрытия [42]. С целью снижения негативного воздействия токсичных веществ в производстве полиуретана актуальным остается поиск и внедрение альтернативных заменителей [43–46]. Авторы статьи проводят работы по снижению негативного воздействия получаемых полимеров в направлении разработки неизоцианатных полиуретанов. С привлечением углекислого газа в условиях катализа бромидом тетрабутиламмония были получены основные компоненты для синтеза неизоцианатных полиуретанов — циклокарбонаты эпоксидированного соевого масла и смол ЭД-20 и ЭД-16 [43]. Выбранный метод синтеза позволяет успешно получать ценные химические продукты органического синтеза, а также привлекать углекислый газ и, таким образом, способствовать снижению углеродного следа получаемых полимеров. Кроме того, внедрение регламента REACH (регистрация, оценка, авторизация и ограничение химических веществ) способствует разработке зеленых и более устойчивых решений в области антикоррозионных покрытий с использованием сырья на био-

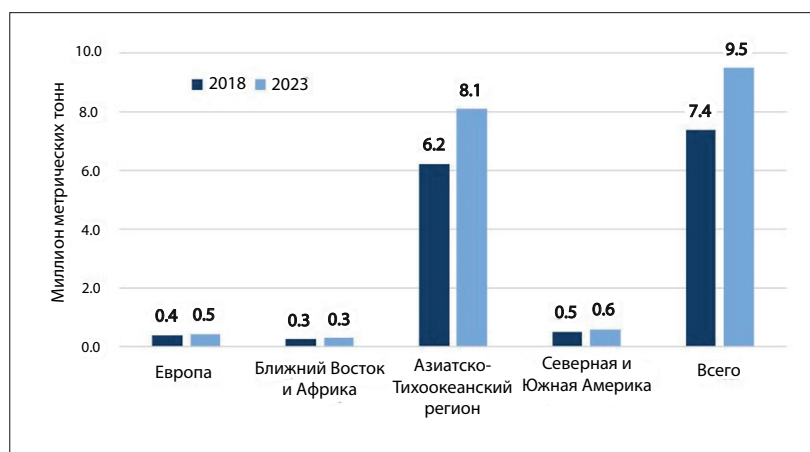


Рис. 2. Объем рынка антикоррозионных материалов

логической основе: связующее [47], растворитель [48], добавки [49].

2.3. Основные направления разработок антикоррозионных покрытий

Сфера применения антикоррозионных покрытий включает:

1) противообрастающие краски, используются совместно с антикоррозионными защитными покрытиями в качестве топливосберегающих покрытий для судов и сетчатых клеток в аквакультуре [50];

2) погружаемые в воду покрытия, используют на речных установках для пресной воды (гидроэлектростанции); в портовых сооружениях для защиты металлических конструкций (шлюзы, шлюзовые ворота, причалы); в морских зонах;

3) погружаемые в почву, например, заглубленные резервуары, стальные сваи и трубы.

Оптимальные варианты антикоррозионных покрытий производят практически для любого назначения. В настоящее время среди экологичных антикоррозионных технологий морских покрытий особенно важными направлениями разработок являются:

1) покрытия без растворителя с высоким содержанием твердых частиц и низким содержанием летучих органических соединений,

2) УФ отверждаемые покрытия [51],

3) водоразбавляемые покрытия,

4) на основе полимерных смол из растительного сырья [52] и природных соединений [53–54];

5) на основе нетоксичных соединений, таких как неизоцианаты [55], полиуретановые мочевины [56], графен [57] соли магния [58–60];

6) биоразлагаемые покрытия [61].

Ассортимент антикоррозионных покрытий с низким содержанием летучих органических соединений широко представлен на рынке, в частности, для судостроения и на шельфе. Покрытия на основе эпоксид-

ных смол с содержанием твердых веществ в интервале 70–100% чаще применяют для грунтовок и промежуточных слоев в судостроении [62], ветроэнергетических сооружениях [63], нефте- и газопроводах [64]. Полиуретановые покрытия с высоким сухим остатком отличаются превосходной устойчивостью к ультрафиолетовому излучению и предпочтительны в качестве финишных покрытий для атмосферных воздействий. Финишные покрытия для подводных зон применяются для предотвращения биообрастания, особенно на корпусах судов, и способны свести к минимуму лобовое сопротивление и расход топлива [62]. Биообрастание связано с микробнозависимой коррозией [65], которая является серьезной проблемой для трубопроводов и погружных резервуаров [66]. Прикрепление морских организмов также влияет на эксплуатационные характеристики антикоррозионных покрытий [67–69].

Стремительный рост на рынке защитных покрытий показывает порошковая покраска без растворителей. Получаемое покрытие обычно тверже и более прочное в сравнении с жидкими красками. Эпоксидные порошковые покрытия обеспечивают отличную барьерную защиту, износостойкость, характеризуются высокой адгезией к металлической поверхности и в основном обеспечивают защиту погружных трубопроводов [70]. Также автором обзора проведены работы по снижению класса опасности эпоксидных связующих [71–73]. Однако подобные технологии с высоким содержанием твердых частиц и без растворителей имеют более высокую стоимость, чем традиционные технологии на основе растворителей. Поэтому основной задачей является повышение стойкости системы покрытий в процессе эксплуатации, что увеличит долговечность конструкций и позволит уменьшить затраты на эксплуатацию и техническое обслуживание.

Водорастворимые краски применяют для защиты низкоагрессивных в средах [74–75]. Для сред высокой агрессивности в продаже представлены инно-

Таблица 2

Сравнительная характеристика защитных покрытий

Тип покрытия	Области применения	Преимущества покрытий	Недостатки покрытий
Барьерное	Погружение, морское, промышленность	— пониженная проницаемость для жидкостей, ионов, газов, — прочность и стойкость к истиранию, — УФ-стойкость, — может применяться вместе с катодной токовой защитой или протекторными анодами, — может наноситься в качестве грунтовки, промежуточного или финишного покрытия	— вероятность неполного удаления растворителя, — алюминиевый пигмент в кислых средах реагирует с выделением водорода, — в средах с высокой влажностью вероятность гальванической коррозии покрытий с алюминийсодержащими пигментами, нанесенных на цинкосодержащую грунтовку, — в зонах брызг и атмосферных средах дефектные покрытия недостаточно надежны, — вероятность стремительной миграции агрессивных частиц к подложке в случае неправильной ориентации пластинчатых пигментов
Жертвенное органическое	Зона брызг, морское, промышленность	Высокое антикоррозионное защитное действие благодаря катодной защите металлической подложки	— высокие затраты, — низкая адгезия и сцепление из-за высокого содержанию металла, — покрытия с высоким содержанием цинка не рекомендуются для погружения или нанесения вместе с катодной защитой с импрессионным током
Жертвенное неорганическое	Зоны брызг, морское, промышленность	Силикаты цинка устойчивы к нагреванию и погружению в воду с растворами химических веществ	— силикаты цинка требуют особых условий для отверждения, характеризуются низкой совместимостью с другими типами покрытий, — для надлежащей защиты необходимость электрического контакта между металлическими частицами
Ингибиторное	промышленная	— образование нерастворимого в воде пассивирующего слоя, который сохраняется или остается нерастворимым в большинстве сред, — более низкие затраты по сравнению с цинковыми пигментированными покрытиями	— не применимо для погружных конструкций, — покрытия должны быть полупроницаемыми для воды для эффективного ингибирования подложки, — риск увеличения скорости коррозии при добавлении недостаточного количества анодного ингибитора

полные взаимодействия, или силы Ван-дер-Ваальса с энергией от 4 до 8 кДж/моль; водородные связи с энергией связи от 8 до 35 кДж/моль.

Принято считать, что адгезия полимерных покрытий к металлическим поверхностям объясняется образованием водородных связей (рис. 4).

Верхний слой металлических поверхностей обычно представляет собой тонкий оксидный слой [87]. Сцепление полимерного покрытия и металла происходит за счет образующихся водородных связей. Поэтому связующие вещества с полярными группами проявляют отличные адгезионные характеристики. Сцепление эпоксидных смол со сталью напрямую зависит от количества ОН-групп, но такой тип адгезии не является основным и общим для связующих, таких как силикаты цинка и эпоксидные смолы [88]. Выдвинутый механизм адгезии не способен исчер-

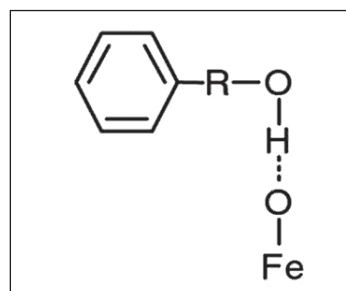


Рис. 4. Образование водородных связей между слоем оксида железа на стали и эпоксидной смолой

пывающе объяснить различную прочность связи между смолами и разными металлами и аномальную адгезию эпоксидных смол в сравнении с другими полимерами с равным количеством гидроксильных групп. В ходе исследований обнаружено, что эпоксисоединения диссоциируют по связи между фенокси-кислородом и алифатическим углеродом (рис. 5) [89].

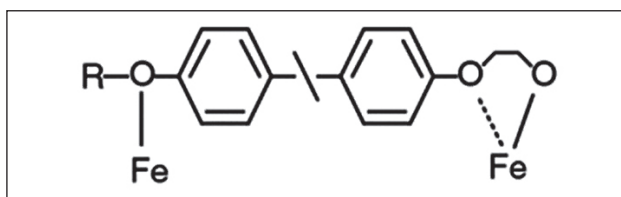


Рис. 5. Сцепление между эпоксидным связующим и сталью

Ранее по предложенному механизму считалось, что адгезионные взаимодействия осуществляются посредством атомов кислорода фенокси- и ОН-группы, при этом молекула эпоксидной смолы ориентирована на поверхности воды определенным образом: гидрофобная часть молекулы эпоксисмолы направлена в противоположную от границы раздела сторону [90].

Тем не менее, вне зависимости от механизма адгезии полимерного покрытия к металлу, более прочное сцепление можно обеспечить предварительной обработкой методами хроматизации или фосфатирования. Конверсионный слой на металлической поверхности пассивирует поверхность и действует как барьер для агрессивных веществ [91]. Загрязнения на металлических поверхностях (пыль, жир, оксиды, соли и остатки старых покрытий) отрицательно влияют на адгезию покрытий. При этом снижается механическая и химическая адгезия покрытия к основанию, а также повышается риск разрушения покрытия. Большинство водорастворимых загрязнений необходимо удалить обработкой раствором моющего средства [92]. Далее для подготовки поверхности и более тщательного удаления ржавчины, прокатной окалины и остатков предыдущего покрытия перед нанесением защитной покраски применяют абразивоструйную обработку. При этом происходит уве-

личение площади поверхности основания с целью улучшения адгезии [93]. Необходимость удаления водорастворимых загрязнений очевидна, поскольку они могут растворяться при проникновении влаги в покрытие и образовывать вздутие, расслоение и ускорять коррозионные процессы поверхности [94–97].

Улучшение адгезии между полимерным покрытием и металлической поверхностью возможно осуществить использованием промоторов адгезии — связующих агентов, которые образуют ковалентные связи, обеспечивая более прочное межфазное взаимодействие между подложкой и покрытием. Их роль в усилении адгезии покрытий к металлическим поверхностям тщательно изучена [97]. Усилители адгезии в основном представляют собой короткоцепочечные органические молекулы с различными концевыми группами: с одной стороны — органическая функциональная группа, совместимая с материалом покрытия, с другой — неорганическая группа, совместимая с подложкой. Образуется своего рода химический мостик между основанием и покрытием. Модифицированные силаны являются наиболее распространенным коммерческим усилителем адгезии между полимерными и неорганическими материалами [98]. Их вводят в состав покрытия или наносят непосредственно на подложку. Считается, что промоторы адгезии мигрируют в области границы раздела и прикрепляются к подложке или пигментам до того, как произойдет обширное отверждение. Известно, что молекулы, способствующие адгезии, ориентируются перпендикулярно поверхности, к которой они прикреплены. Таким образом, шероховатая поверхность препятствует образованию упорядоченного прилегающего слоя. Однако непрерывные тонкие слои все же способны к образованию прочных и долговечных клеевых соединений [99].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bui V.P., Liu H.Z., Low Y.Y., Tang. Evaluation of building glass performance metrics for the tropical climate. *Energy Build.* 2017; 157:195 – 203.
2. Sobolev K., Ferrada Gutiérrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. *Progress in Nanotechnology.* 2009; 113 – 116.
3. Shah K.W., Ong P.J., Chua M.H., Toh S.H.G., Lee J.J.C. Application of phase change materials in building components and the use of nanotechnology for its improvement. *Energy Build.* 2022; 262: 112018.
4. Gao N., Zhang Z., Deng J., Guo X., Cheng B., Hou H. Acoustic metamaterials for noise reduction: a review. *Adv. Mater. Technol.* 2022; 7 (6): 2100698.
5. Huang H., Huang M., Zhang W., Pospisil S., Wu T. Experimental investigation on rehabilitation of corroded RC columns with BSP and HPFL under combined loadings. *J. Struct. Eng.* 2020; 146 (8): 04020157.
6. Lu, Tingting, et al. Singlet oxygen-promoted one-pot synthesis of highly ordered mesoporous silica materials via the radical route. *Green Chemistry.* 2022;24(12): 4778–4782.
7. Wu Y., Zhao Y., Han X., Jiang G., Shi J., Liu P. Ultra-fast growth of cuprate superconducting films: dual-phase liquid assisted epitaxy and strong flux pinning. *Mater. Today Phys.* 2021; 18: 100400.

8. Frakes J. The 411 on SurfacePrep: An important component of the coatings process. *CoatingsPro Magazine – SurfacePrep Supplement*, no. March. 2014; 4 – 9.
9. Nazari M.H., Bergner D., Shi X., Fay L. Manual of Best Practices for the Prevention of Corrosion on Vehicles and Equipment used by Transportation Agencies for Snow and Ice Control Minnesota Department of Transportation. Research Services & Library, St. Paul, Minnesota. 2018; URL: http://clearroads.org/wp-content/uploads/dlm_uploads/Revised_Task-2_Corrosion-Manual.pdf
10. Sastri V.S., Ghali E., Elboudjaini M. *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*. Wiley, Chichester, England; Hoboken, NJ. 2007; 30.
11. Sharman S. Evaluation & Performance of Chemical Surface Treatments for Maintenance. 2009; 1: 125 – 142.
12. Aliofkhazraei M. *Nanocoatings: Size Effect in Nanostructured Films*. Springer Science & Business Media: Amsterdam, The Netherlands. 2011; 251.
13. Aliofkhazraei M. *Synthesis, Processing and Application of Nanostructured Coatings Nanocoatings*. Springer: Amsterdam, The Netherlands. 2011; 28.
14. Gu Y., Xia K., Wu D., Mou J., Zheng S. Technical Characteristics and Wear-Resistant Mechanism of Nano Coatings: A Review. *Coatings*. 2020; 10: 233.
15. Deyab M.A. Effect of carbon nano-tubes on the corrosion resistance of alkydcoating immersed in sodium chloride solution. *Progress in Organic Coatings*. 2015; 85: 146 – 150.
16. Wang C., Wang Y., Wang L., Hao G., Sun X., Shan F., Zou Z. Nanocomposite Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coating Deposited by Suspension Plasma Spray Process. *J. Therm. Spray Technol.* 2014; 23: 1030 – 1036.
17. Sharma A., Singh A.K. Electroless Ni-P-PTFE-Al₂O₃ dispersion nanocomposite coating for corrosion and wear resistance. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014; 23: 142 – 151.
18. Almeida E. Surface Treatments and Coatings for Metals. A General Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40: 3. DOI:10.1021/ie000209I
19. Dabral M., Francis L.F., Scriven L.E. Drying Process Paths of Ternary Polymer Solution Coating. *AIChE J.* 2002; 48: P. 25.
20. Santagata D.M., Sere P.R., Elsner C.I., Di Sarli A.R. Evaluation of the Surface Treatment Effect on the Corrosion Performance of Paint Coated Carbon Steel. *Prog. Org. Coat.* 1998; 33: P. 44.
21. Elsner C.I., Cavalcanti E., Ferraz O., Di Sarli A.R. Evaluation of the Surface Treatment Effect on the Anticorrosive Performance of Paint Systems on Steel. *Prog. Org. Coat.* 2003; 48: 50.
22. Narayanan T.N.S. Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings – A Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005; 9: 130.
23. Gagro D. Protective Coatings. *European Coatings Journal*. 2020; 10 – 11.
24. Sud A. Anticorrosive Coating. *European Coatings Journal*. 2015. 8 – 9.
25. Roberge P.R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. McGraw Hill Professional: New York, NY, USA. 2008. ISBN 978-0-07-164087-9.
26. Lyon S., Bingham R., Mills D. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Prog. Org. Coat.* 2017; 102: 2 – 7.
27. Tsn S.N. Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings – A Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005; 9: 130 – 177.
28. Osborne J.H. Observations on chromate conversion coatings from a sol–gel perspective. *Prog. Org. Coat.* 2001; 41: 280 – 286.
29. Parashar G., Bajpayee M., Kaman P. Water-borne non-toxic high-performance inorganic silicate coatings. *Surf. Coat. Int. Part B Coat. Trans.* 2003; 86: 209 – 216.
30. Ping Z., He Y., Gu C., Zhang T.Y. Mechanically assisted electroplating of Ni–P coatings on carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 2008; 202: 6023 – 6028.
31. Verma A., Van Ooij W. High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 2. Comparison of coatings formed in the temperature range 520–555 °C. *Surf. Coat. Technol.* 1997; 89: 143 – 150.
32. Jakobson S., Crotty D., Griffin R., Phipps D., Rubin E. Zinc anodizing. *Met. Finish.* 1998; 96: 114 – 118.
33. Gharbi O., Thomas S., Smith C., Birbilis N. Chromate replacement: What does the future hold. *NPJ Mater. Degrad.* 2018; 2: 12.
34. Milošev I., Frankel G.S. Review – Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. *J. Electrochem. Soc.* 2018; 165: 127 – 144.
35. Adhikari S., Unoci K., Zhai Y., Frankel G., Zimmerma J., Fristad W. Hexafluorozirconic acid-based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochimica Acta*. 2011; 56: 1912 – 1924.
36. Rudd A.L., Breslin C.B., Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corros. Sci.* 2000; 42: 275 – 288.
37. Walker D.E., Wilcox G.D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: A review. *Trans. IMF*. 2008; 86: 251 – 259.
38. Hodge J., Mirabile D. Pearson Most appropriate treatments to control the environmental impact of effluents in the iron and steel industry. URL: <http://op.europa.eu/es/publication-detail/-/publication/bc305c8d-1a4d-462c-8f4e-483da0aa4b74>
39. Cunningham M.F., Campbell J.D., Fu Z., Bohling J., Leroux J.G., Mabee W., Robert T. Future green chemistry and sustainability needs in polymeric coatings. *Green Chem.* 2019; 21: 4919 – 4926.
40. Salata R.R., Pellegrine B., Soucek M.D. Synthesis and properties of a high solids triethoxysilane-modified alkyd coatings. *Prog. Org. Coat.* 2019; 133: 340 – 349.
41. Bera S., Rout T., Udayabhanu G., Narayan R. Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. *Prog. Org. Coat.* 2016; 101: 24 – 44.
42. Zareanshahraki F., Asemani H., Skuza J., Mannari V. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings. *Prog. Org. Coat.* 2020; 138: 105394.

43. Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П.А. Карбонизация эпоксидов // Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации». Челябинск. 12–14 декабря 2023. 156 с.
44. Ramlan S.N.A., Basirun W.J., Phang S.W., Ang D.T.C. Electrically conductive palm oil-based coating with UV curing ability. *Prog. Org. Coat.* 2017; 112: 9 – 17.
45. Антипин В.Е., Вихарева И.Н., Еникеева Д.В., Кручинина П.А. Применение машинного обучения для прогнозирования активности аминных катализаторов в реакции присоединения CO₂ к эпоксидам // Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации». Челябинск. 12–14 декабря 2023. 161 с.
46. Фиговский О.Л., Большаков О.И., Вихарева И.Н. Неизоцианатные полиуретаны: экологичные решения: монография // Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2023. 46 с.
47. Derksen J.T., Cuperus F., Kolster P. Paints and coatings from renewable resources. *Ind. Crop. Prod.* 1995; 3: 225 – 236.
48. Sherwood J., De Bruyn M., Constantinou A., Moity L., McElroy C.R., Farmer T.J., Duncan T., Raverty W., Hunt A.J., Clark J.H. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents. *Chem. Commun.* 2014; 50: 9650 – 9652.
49. Marzorati S., Verotta L., Trasatti S.P. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules.* 2018; 24: 48.
50. Fitridge I., Dempster T., Guenther J., De Nys R. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: A review. *Biofouling.* 2012; 28: 649 – 669.
51. Li T., Zhang Z.P., Rong M.Z., Zhang M.Q. Self-healable and thiolene UV-curable waterborne polyurethane for anticorrosion coating. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019; 136: 47700.
52. Liang Y., Zhang D., Zhou M., Xia Y., Chen X., Oliver S., Shi S., Lei L. Bio-based omniphobic polyurethane coating providing anti-smudge and anti-corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 2020; 148: 105844.
53. VCI In Singapore. Preservemetals. URL: <https://www.preservemetals.com/environment-friendly-anti-corrosion-solution>
54. Rani B.E.A., Basu B.B.J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *Int. J. Corros.* 2012; 1 – 15.
55. Bizet B., Grau E., Cramail H., Asua J.M. Water-based non-isocyanate polyurethane-ureas (NIPUUs). *Polym. Chem.* 2020; 11: 3786 – 3799.
56. SYLOMASK Anti-Corrosion Pigment. Fuji Silysia Chemical. URL: <https://www.fujisilysia.com/products/sylomask/>
57. Cui G., Bi Z., Zhang R., Liu J., Yu X., Li Z. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chem. Eng. J.* 2019; 373: 104 – 121.
58. El-Hamid D., Blustein G., Deyá M., Del Amo B., Romagnoli R. The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints. *Mater. Chem. Phys.* 2011; 127: 353 – 357.
59. Langer E., Zubielewicz M., Kuczyńska H., Królikowska A., Komorowski L. Anticorrosive effectiveness of coatings with reduced content of Zn pigments in comparison with zinc-rich primers. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2019; 546: 627 – 635.
60. Pigmentan. Environmentally Friendly Anti Corrosive Protection. URL: <https://www.pigmentan.com/>
61. Alam M., Akram D., Sharmin E., Zafar F., Ahmad S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arab. J. Chem.* 2014; 7: 469 – 479.
62. Almeida E., Diamantino T.C., De Sousa O. Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Prog. Org. Coat.* 2007; 59: 2 – 20.
63. Momber A.W., Marquardt T. Protective coatings for offshore wind energy devices (OWEAs): A review. *J. Coat. Technol. Res.* 2017; 15: 13 – 40.
64. Olajire A.A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *J. Mol. Liq.* 2018; 269: 572 – 606.
65. Li Y., Ning C. Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling. *Bioact. Mater.* 2019; 4: 189 – 195.
66. Bhandari J., Khan F., Abbassi R., Garaniya V., Ojeda R. Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures. A technical review. *J. Loss Prev. Process. Ind.* 2015; 37: 39 – 62.
67. Buskens P., Wouters M., Rentrop C., Vroon Z. A brief review of environmentally benign antifouling and foul-release coatings for marine applications. *J. Coat. Technol. Res.* 2012; 10: 29 – 36.
68. Callow J.A., Callow M.E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nat. Commun.* 2011; 2: 244.
69. Ciriminna R., Bright F.V., Pagliaro M. Ecofriendly Antifouling Marine Coatings. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015; 3: 559 – 565.
70. Knudsen O.Ø., Forsgren A. Corrosion Control Through Organic Coatings. CRC Press: Boca Raton, FL, USA. 2017.
71. Shaydurova G.I., Gatina E.R., Vasiliev I.L., Antipin V.E., Shevyakov Ya.S. Reduction of the hazard class of low-viscosity epoxy binders. *Bulletin of Science and Practice.* 2018; 4: 234–240.
72. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F., Borisova I.A., Oshchepkova T.E., Antipin V.E., Tsvetkov R.V. Heat-resistant polymers and composites based on epoxisocyanate binders. *Adhesives. Sealants. Technologies.* 2018; 7: 7–14.
73. Федосеев М.С., Шатров В.Б., Шайдунова Г.И., Державинская Л.Ф., Антипин В.Е. Синтез и свойства эпоксид-ангидридных связующих и полимеров, полученных под действием катализаторов отверждения различной химической природы // Перспективные материалы. 2017. № 1. С. 39–48.
74. Anticorrosion Coating Industry Transitioning to Sustainable Development. URL: <https://www.pcimag.com/articles/103192-anticorrosion-coating-industry-transitioning-to-sustainable-development>

75. Almeida E., Santos D., Fragata F., Rincon O., Morcillo M. Alternative Environmentally Friendly Coatings for Mild Steel and Electrogalvanized Steel to Be Exposed to Atmospheres. *Mater. Corros.* 2001; 52: 904 – 919.
76. NanoPrime Water Based Primer, No VOCs. Nanorustx. URL: <https://www.nanorustx.com/>
77. Hemucryl. Hempel. URL: <https://www.hempel.com/products/brand/hemucryl/explore>
78. Eco-Friendly Corrosion Protection Systems. Evonik Industries. URL: <https://corporate.evonik.com/en/eco-friendly-corrosion-protection-systems-109077.html>
79. No Chance for Corrosion. Dynasylan the Brand for Functional Silanes. URL: <https://www.dynasylan.com/product/dynasylan/en/pages/article.aspx?articleId=26025>
80. Eco-Friendly Coatings for Transportation by Eco Smart. CoatingsTM. EcoOnyxTM. SmartArmRTM. AmortizeTM Rubberized. URL: https://ecosmartcoatings.com/transportation_coatings.html
81. Making the Switch to Eco-Friendly Coatings. URL: <https://www.solvay.com/en/article/eco-friendly-waterborne-solutions>
82. Steel Bridges. URL: <http://legacy.jotun.com/us/en/b2b/paintsandcoatings/bridges/Steel-Bridges.aspx?q=Solutions>
83. Anti-Corrosive Pigments for Water-Based Coatings. URL: <https://www.heubachcolor.com/news/anti-corrosive-pigments-for-water-based-coatings/>
84. Jones D.A. Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed. Macmillan: Upper Saddle River, NJ, USA. 1996.
85. Sell P.J., Neumann A.W. Surface Tension of Solids. *Angew. Chem.* 1966; 78: 321.
86. Bolger J.C. Adhesion Aspects of Polymer Coatings. Plenum Press, New York. 1983.
87. Fahlman M., Jasty S., Epstein A.J. Corrosion Protection of Iron/Steel by Emeraldine Base Polyaniline: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Synth. Met.* 1997; 85: 1323.
88. Glazer J. Monolayer Studies of Some Ethoxylin Resin Adhesives and Related Compounds. *J. Polym. Sci.* 1954; 13: 355.
89. Nakazawa M., Somorjai G.A. Adsorption of Substituted Benzenes on Polycrystalline Gold and on Zinc and Iron Oxide Overlayers. *Appl. Surf. Sci.* 1993; 68: 517.
90. Nakazawa M., Somorjai G. A Study of the Adsorption of Selected Organic Molecules to Model the Adhesion of Epoxy Resins: Thermal Desorption of Glycidyl and Phenoxy Compounds from Gold, Iron Oxide and Zinc Oxide. *Appl. Surf. Sci.* 1993; 68: 539.
91. Nakazawa M., Somorjai G. Coadsorption of Water and Selected Aromatic Molecules to Model the Adhesion of Epoxy Resins on Hydrated Surfaces of Zinc and Iron Oxide. *Appl. Surf. Sci.* 1994; 84: 309.
92. Nakazawa M. Mechanism of Adhesion of Epoxy Resin to Steel Surface. Nippon Steel Technical Report 63. 1994; 16.
93. Hare C. Good Painting Practice Steel Structures Painting Manual. Steel Structures Painting Council. Pittsburg. 1995.
94. Momber A.W., Koller S., Dittmers H.J. Effects of Surface Preparation Methods on Adhesion of Organic Coatings to Steel Substrates. *J. Protect. Coat. Linings.* 2004; 44.
95. Momber A.W., Koller S. How Surface Preparation Methods Affect Delamination in Ballast Tanks. *J. Protect. Coat. Linings.* 2008; 25: 43.
96. Momber A.W., Greverath W.D. Surface Preparation Standards for Steel Substrates – A Critical Review. *J. Protect. Coat. Linings.* 2004; 48.
97. Sathyanarayana M.N., Yaseen M. Role of Promoters in Improving Adhesion of Organic Coatings to a Substrate. *Prog. Org. Coat.* 1995; 26: 275.
98. Schrieber H.P., Qin R.Y., Sengupta A. The Effectiveness of Silane Adhesion Promoters in the Performance of Polyurethane Adhesives. *J. Adhes.* 1998; 68: 31.
99. Pettie E.M. Handbook of Adhesives and Sealants. McGraw-Hill. 2000.

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>

ВКЛАД АВТОРОВ

Вихарева И.Н. – концепция исследования; развитие методологии; написание исходного текста.

Антипин В.Е. – итоговые выводы.

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.