

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени академика И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

УДК 667.637.4
ГРНТИ 61.65.31

На правах рукописи



Уварова Екатерина Андреевна

**РАЗРАБОТКА БЕЗБИОЦИДНОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ
С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНОГО ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СУДОВ
ОТ ОБРАСТАНИЯ**

Специальность 2.6.17. – Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Анисимов А.В.

Санкт-Петербург

2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Состояние изучаемой проблемы.....	13
1.1 Биологическое обрастание и основные способы борьбы с ним.....	13
1.2 Биоцидосодержащие покрытия: механизм действия, оценка эффективности покрытий	17
1.3 Безбиоцидные покрытия: механизм действия, оценка эффективности безбиоцидных покрытий	23
1.3.1 Безбиоцидные покрытия с принципом действия «удаление обрастателей».....	25
1.3.1.1 Материалы на основе силикона	29
1.3.1.2 Материалы на основе фтора.....	34
1.3.1.3 Комбинированные материалы на основе фтора и кремния.....	38
1.3.2 Безбиоцидные покрытия с принципом действия «предотвращение прикрепления» обрастателей	41
1.3.2.1 Материалы на основе полиэтиленгликоля.....	41
1.3.2.2 Самособирающиеся монослои.....	44
1.4 Параметры, учитываемые при составлении рецептур лакокрасочных материалов и основное оборудование для производства	47
Постановка задачи исследования	50
Глава 2 Материалы и методики испытаний.....	54
2.1 Обоснование выбора химического состава исходных компонентов для синтеза пленкообразователя.....	54

2.2 Обоснование выбора модификаторов для регулирования поверхностной энергии пленкообразующего.....	57
2.3 Основные стадии и оборудование для синтеза пленкообразующего...	59
2.4 Методики оценки технологических характеристик материала.....	60
2.5 Методики исследований свойств покрытий.....	63
2.6 Методики исследований стойкости покрытия к воздействию эксплуатационных внешних факторов.....	70
Выводы к главе 2.....	74
Глава 3 Экспериментальные исследования эпоксидных пленкообразователей, модифицированных олигомерами на основе двухатомных фенолов, и создание на их основе покрытий с низкой поверхностной энергией.....	75
3.1 Синтез пленкообразователя в лабораторных условиях.....	76
3.2 Влияние модификаторов на краевой угол смачивания покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей. Выявление зависимости влияния твердости пленки пленкообразователей на краевой угол смачивания покрытия.....	82
3.2.1 Исследование влияния высокодисперсного фторопласта на краевой угол смачивания покрытий на основе эпоксидных пленкообразователей...	83
3.2.2 Исследование влияния перфторполиэфирных жидкостей на краевой угол смачивания покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей....	87
3.2.3 Исследование влияния перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей.....	94
3.3 Расчет поверхностной энергии.....	97
3.4 Исследование стабильности гидрофобности покрытий, влияние выбора отвердителя и пленкообразователя на сохранность гидрофобных	

свойств. Исследование зависимости водопоглощения пленки от плотности пленки эпоксидного покрытия.....	100
Выводы к главе 3.....	108
Глава 4 Создание эмалей на основе эпоксидных пленкообразователей и исследование влияния плотности пленки покрытия на физико-механические свойства эмалей. Натурные и ускоренные лабораторные испытания покрытия «Прогидроф».....	110
4.1 Разработка лабораторной технологии изготовления эмали на основе синтезированных пленкообразователей лабораторных образцов.....	112
4.2 Исследование влияния плотности пленки эмалевого покрытия на физико-механические характеристики и способность покрытий сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации.....	115
4.3 Отработка промышленной технологии изготовления лака и эмали «Прогидроф».....	123
4.4 Ускоренные лабораторные испытания эмали «Прогидроф».....	130
4.5 Натурные испытания покрытия «Прогидроф».....	134
Выводы к главе 4.....	137
Основные выводы.....	140
Список использованной литературы.....	143
Приложение А.....	155
Приложение Б.....	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время проблема обрастания судов и кораблей различными растительными и животными микро- и макроорганизмами представляется особенно актуальной.

Морское обрастание можно описать как нежелательное прикрепление и рост микроорганизмов, растений и животных на искусственных поверхностях, погруженных в морскую воду. Это явление приносит большие убытки судостроительной отрасли, государственным корпорациям и частным фирмам, сокращая эксплуатационный период оборудования и материалов.

На судах обрастание негативно сказывается на экономические и экологические показатели:

- высокое сопротивление движению вследствие увеличения шероховатости, вызванной прикреплением морских организмов к поверхности судна, что приводит к повышению веса и снижению скорости судна. В результате, для поддержания скорости увеличивается расход топлива, что приводит не только к повышению затрат на перевозку, но и к возрастанию вредных выбросов;

- увеличение количества сухого докования для устранения загрязнений, которые требуют рабочей силы, техники, потери времени и выбросов вредных отходов в морскую среду;

- разрушение лакокрасочного покрытия, в результате чего ускоряется коррозия, обесцвечивание и изменение электрической проводимости покрытия;

Для предотвращения обрастания применяются лакокрасочные покрытия различных типов. Принципиально можно выделить две группы покрытий для предотвращения обрастания: противообрастающие (содержащие биоциды) и необрастающие (не содержащие биоциды) лакокрасочные покрытия.

В настоящее время к покрытиям, препятствующим обрастанию, предъявляются не только экономические требования (стоимость материалов, технологичность их производства и нанесения, срок защиты от обрастания), но и требования по экологической безопасности.

Экологические требования определяются степенью и последствиями воздействия биоцидных веществ и продуктов их распада на флору и фауну. Ужесточение требований к экологической безопасности покрытий создает нишу на рынке для создания экологически чистых гидрофобных необрастающих покрытий, не содержащих биоциды.

Безбиоцидные покрытия – относительно новый вид покрытий, который обеспечивает защиту от обрастания подводных поверхностей судов и морских сооружений без использования биоцидов. Они не попадают под действие Федеральных законов по инсектицидам, фунгицидам и редентицидам, а также соответствуют в полной мере требованиям Международной конвенции о контроле за вредными противообрастающими системами на судах от 2008 г.

В основе работы покрытий безбиоцидного типа лежит принцип «отцепления обрастателей» за счет создания поверхности с низкой поверхностной энергией, которая максимально снижает способность обрастателей прочно прикрепляться к корпусу судна. Поверхности с низкой поверхностной энергией не дают возможности обрастателям закрепиться на поверхности судна, и они могут удаляться движущимся потоком воды.

Достигается это за счет использования пленкообразующего с низкой поверхностной энергией, в основном фтор- и кремнийорганических полимеров. Но покрытия, сформированные на основе этих пленкообразователей, имеют плохую адгезию к защищаемой поверхности, что приводит к их отслаиванию при изгибающих и ударных нагрузках. Поэтому для создания безбиоцидного материала в качестве основы лучше использовать эпоксидное плёнкообразующее, которое

обладает высокими барьерными и защитными свойствами, и вводить в него фтор и кремний в качестве модифицирующих добавок.

Модифицирующие добавки при добавлении их в эпоксидное связующее мигрируют в приповерхностные слои покрытия за счет разницы в значениях поверхностного натяжения модификатора и пленкообразующего. В результате, при полимеризации покрытия, образуются градиентные слои: верхний слой покрытия обогащён модификаторами, что придает покрытию гидрофобность, нижний слой покрытия обладает хорошей адгезией полимер/субстрат за счет эпоксидного пленкообразующего.

Срок службы таких покрытий определяется способностью сохранять свои поверхностные свойства в морской воде в течение длительного времени, а, как известно, поверхностная энергия имеет тенденцию к снижению в процессе эксплуатации. Такое изменение свойств поверхности выражается в снижении межфазового натяжения, что позволяет гидрофобизатору вымываться или мигрировать вглубь покрытия, что в свою очередь позволяет микроорганизмам легче прикрепляться к поверхности покрытия. Масштабы и скорость такого изменения зависят от состава покрытия, они ниже у покрытий с высокой степенью сшивки, поэтому необходимо создать покрытие с достаточной плотностью и твердостью пленки для удержания гидрофобизатора в покрытии и предотвращения перегруппировки поверхности.

Целью работы является разработка лакокрасочного покрытия с низкой поверхностной энергией для морских судов на основе эпоксидного пленкообразователя за счет модификации олигомерами двухатомных фенолов, обеспечивающей длительную сохранность гидрофобных свойств, и фтор- и кремнийорганическими гидрофобизаторами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- определить степень влияния модификаторов, применяемых при синтезе эпоксидного пленкообразователя: олигомеров на основе двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина, гидрохинона), на твердость и плотность пленки;
- исследовать влияние содержания фторорганических гидрофобизаторов (перфторполиэфирных жидкостей и высокодисперсного фторопласта) и типа отвердителя (на основе низкомолекулярной полиамидной смолы и гамма-аминопропилтриэтоксисилана) на краевой угол смачивания покрытия;
- установить закономерность влияния плотности и твердости пленки на гидрофобность покрытия и способность сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации;
- провести сравнение значений поверхностной энергии, рассчитанных по экспериментальным данным краевого угла смачивания, для покрытий, полученных при различном сочетании модификаторов эпоксидного пленкообразователя, гидрофобизаторов и отвердителей. Выбрать оптимальные системы лакокрасочных материалов;
- разработать лабораторную технологию изготовления выбранных составов лакокрасочных материалов (эмалей на основе исследуемых модифицированных пленкообразователей, гидрофобизирующих добавок, пигментов и наполнителей), включающую температурно-временные условия процессов синтеза олигомеров и их эпоксидирования. Выполнить отработку разработанной технологии в промышленных условиях. Выполнить опытное окрашивание морского транспортного средства для работы в акватории Черного моря;
- исследовать влияние состава эмалей на физико-механические и поверхностные свойства покрытия (адгезию, шероховатость, твердость, плотность, эластичность при изгибе, устойчивость к истиранию, прочность при ударе);
- определить стойкость покрытий (включая сохранность гидрофобных свойств) к воздействию эксплуатационных факторов: температуры, морской воды

и соляного тумана. Оценить защитные свойства ЛКП и устойчивость к микро- и макрообрастанию при натуральных испытаниях в морской воде.

Объектом исследования является синтезируемый эпоксидный материал, модифицированный изомерами двухатомного фенола на основе резорцина/ пирокатехина/ гидрохинона и гидрофобизированный различными фтор- и кремнийорганическими гидрофобизаторами.

Научная новизна результатов, полученных автором диссертации:

1. Доказано, что для создания безбицидного лакокрасочного покрытия, обладающего низкой поверхностной энергией, необходимо при синтезе эпоксидной смолы использовать модификатор (олигомер гидрохинона) с наибольшей плотностью, что позволяет при добавлении гидрофобизатора более прочно закреплять его в полученном покрытии, при этом плотностью пленки находится на уровне $1,5 \text{ г/см}^3$.

2. Установлено, что оптимальное количество гидрофобизатора (фторопласта, перфторполиэфирной жидкости и перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами) для создания покрытия с низкой поверхностной энергией составляет $3+0,1\%$, при этом при использовании перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой $\sim 2200 \text{ г/моль}$ возможно создать покрытие с краевым углом смачивания не менее 116° , обеспечивая значение поверхностной энергии не выше 20 мДж/м^2 .

3. Получены новые зависимости влияния плотности и твердости пленки на гидрофобные и физико-механические свойства покрытия: с увеличением твердости пленки в диапазоне $0,5 - 0,7 \text{ у.е.}$ увеличивается гидрофобность (снижается поверхностная энергия) покрытия и улучшается способность покрытия сохранять свои поверхностные свойства в процессе эксплуатации, без ухудшения физико-механических характеристик, дальнейшее увеличение твердости пленки приводит к охрупчиванию покрытий и ухудшению прочности пленки при ударе и

эластичности пленки при изгибе. С увеличением плотности пленки покрытия улучшается устойчивость покрытия к истиранию от 30% до 40%.

4. Разработан безбицидный лакокрасочный материал на основе эпоксидного пленкообразующего, модифицированного олигомером гидрохинона и с использованием в качестве гидрофобазитора перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами, что позволяет обеспечить значения краевого угла смачивания на уровне 116° и придать необрастающие свойства поверхности покрытия.

Практическая значимость работы.

1. Разработан состав безбицидного лакокрасочного покрытия и опробована технология изготовления пленкообразующего и эмали с низкой поверхностной энергией в промышленных условиях завода. Подписан Акт внедрения эмали «Прогидроф» на АО «Соликамский завод «Урал».

2. Разработана техническая и технологическая документация:

– ТИ «Опытная технология получения пленкообразующего» № 09.027-2013/ТИ-04, дата регистрации 15.08.2013 г;

– ТИ «Опытная технология изготовления эмалей»; № 09.027-2014/ТИ-05, дата регистрации 11.07.2014 г;

– ТИ «Опытно-промышленная технология нанесения противобрастающих покрытий» №09.027-2015/ТИ-06, дата регистрации 10.04.2015 г;

– Технические условия на пленкообразующее с литерой «О», № 2313-159-07516250-2015, дата введения 29.06.2015.

– Технические условия на эмаль с литерой «О» № 2313-160-07516250-2015, дата введения 29.06.2015.

3. Созданное лакокрасочное покрытие с низкой поверхностной энергией испытано в акватории Черного моря. Опробована технология нанесения эмали Прогидроф на подводной части корпуса морского транспортного средства «ПСК-139». На судоремонтном заводе подписан акт внедрения эмали.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом выполненных экспериментов с применением современных методов исследования на уникальном диагностическом и техническом оборудовании, прошедшем метрологическую поверку; апробацией результатов; воспроизводимостью результатов экспериментов. Выводы и рекомендации работы подтверждены результатами климатических и натурных испытаний.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Состав безбицидного лакокрасочного покрытия, обоснование выбора олигомера гидрохинона в качестве модификатора при синтезе эпоксидного пленкообразователя. Обоснование выбора перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2200 г/моль в качестве гидрофобизатора.

2. Влияние плотности и твердости пленки покрытия на поверхностную энергию, физико-механические и специальные свойства покрытия.

3. Результаты ускоренных климатических испытаний покрытия в лабораторных условиях, подтверждающие сохранение поверхностных свойств разработанного покрытия на уровне от 25 до 30 мДж/м².

4. Влияние плотности олигомера, используемого при модификации эпоксидной смолы, на плотность и твердость пленки полученных покрытий. Влияние гидрофобизирующей добавки, ее процентного содержания и ее молекулярной массы на поверхностную энергию покрытия.

Личный вклад автора заключается в:

- постановке задач исследований, планировании основных этапов работы;
- синтезе и выборе пленкообразующего, способного обеспечивать сохранность гидрофобных свойств в процессе испытаний;
- выборе пигментов, наполнителей и модификаторов для изготовления эмали с заданными технологическими, физико-механическими, защитными и поверхностными свойствами покрытия;

- исследовании поверхностной энергии и специальных свойств покрытия;
- разработке состава безбицидного материала, техническом сопровождении на всех этапах его изготовления в опытно-промышленных условиях завода;
- разработке технологии нанесения покрытия и техническом сопровождении при опытном нанесении покрытия на морское транспортное судно;
- обработке и анализе результатов натуральных испытаний покрытия на подводной части морского транспортного судна.

Апробация работы. Результаты и основные положения диссертационной работы лично представлены автором в виде устных докладов на четырех Российских и международных конференциях: XIII Ежегодной конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, 2014 г., XV Ежегодной конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, 2016 г., IV Ежегодной конференции молодых ученых и специалистов «Научно-технологическое развитие судостроения» ФГУП «Крыловский государственный научный центр», г. Санкт-Петербург, 2017 г., V Ежегодной конференции молодых ученых и специалистов «Научно-технологическое развитие судостроения» ФГУП «Крыловский государственный научный центр», г. Санкт-Петербург, 2019 г.

Публикации. Основные результаты диссертационных исследований опубликованы в 5 научных трудах, в том числе 4 статьях в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, из них 2 статьи изданы на английском языке и индексируются в БД WoS и SCOPUS, получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем работы. Диссертация изложена на 156 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы из 102 наименований и приложений. Работа содержит 54 рисунка и 12 таблиц.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ИЗУЧАЕМОЙ ПРОБЛЕМЫ

1.1 Биологическое обрастание и основные способы борьбы с ним

Обрастание подразделяют на микрообрастание, которое включает образование первичной биопленки, накопление диатомовых или кремниевых водорослей, и макрообрастание, которое связано с накоплением на поверхности субстрата моллюсков, мидий, усоногих ракообразных, мшанок и др [1]. Процесс биологического обрастания можно разбить на ключевые стадии роста:

- адсорбция органических и неорганических макромолекул (в основном белков) сразу после погружения, образование пленки для кондиционирования;
- бактериальное прикрепление к субстрату за счет производства внеклеточного полимера и формирование на поверхности бактериальной пленки;
- развитие более сложного сообщества многоклеточных видов, микроводорослей, обломков, отложений на поверхности;
- прикрепление крупных морских беспозвоночных, таких как ракушки, мидии и макроводоросли.

Кондиционирующая пленка, состоящая из белков, прикрепленных к поверхности, формируется в течение первых минут и создает условия для дальнейшего закрепления. В первые часы бактерии последовательно прикрепляются двумя фазами: первая фаза – мгновенная (~ 1 минута) с обратимой привязкой через гидродинамические и электростатические взаимодействия, вторая фаза протекает несколько часов и заключается в ковалентном прикреплении бактерий к поверхности [2].

На объем и скорость обрастания влияют различные факторы:

- география акватории – в тропических и субтропических районах обрастание развивается наиболее быстро и интенсивно, по сравнению с районами с умеренным и холодным климатом;
- соленость воды – морская вода содержит высокую концентрацию соли, образуя сложный раствор, содержащий большинство известных элементов, в котором личинки и споры развиваются более интенсивно. В пресной воде обрастание незначительно;
- скорость потока или скорость движения судна – в статических условиях обрастание происходит быстрее, чем при движении судна или в быстром потоке воды;
- солнечное излучение – с увеличением интенсивности солнечного излучения возрастает интенсивность обрастания. Наибольшая концентрация обрастателей на корпусе судна наблюдается на глубине до 15 метров;
- топография поверхности – макрошероховатость и пористость поверхности также влияет на обрастание, неровность поверхности увеличивает площадь для колонизации обрастателями.

Схематическое изображение процесса колонизации представлено на рисунке 1.1 [3].

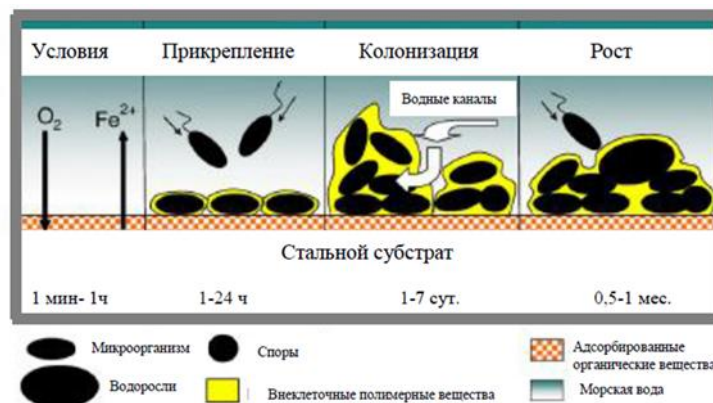


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение процесса колонизации

Биологическое обрастание было и до настоящего времени является одной из глобально важных проблем, приводящих к экологическим и значительным экономическим последствиям: расчетная стоимость транспортных издержек, ремонт корпуса, чистка и общее техническое обслуживание составляет 150 миллиардов долларов США в год [4, 5].

Одним из наиболее негативных эффектов биологического обрастания является повышение сопротивления трению корпуса судна из-за шероховатости, вызванной прикреплением морских организмов к поверхности. Микрообрастание (~ 100 мкм) вызывает увеличение сопротивления движению судна на 1–2%, тогда как макрообрастание (~1 мм) увеличивает этот показатель на 10–40% [5]. Различные фазы биологического обрастания и схематическое изображение увеличения шероховатости от времени нахождения в морской среде показаны на рисунке 1.2.

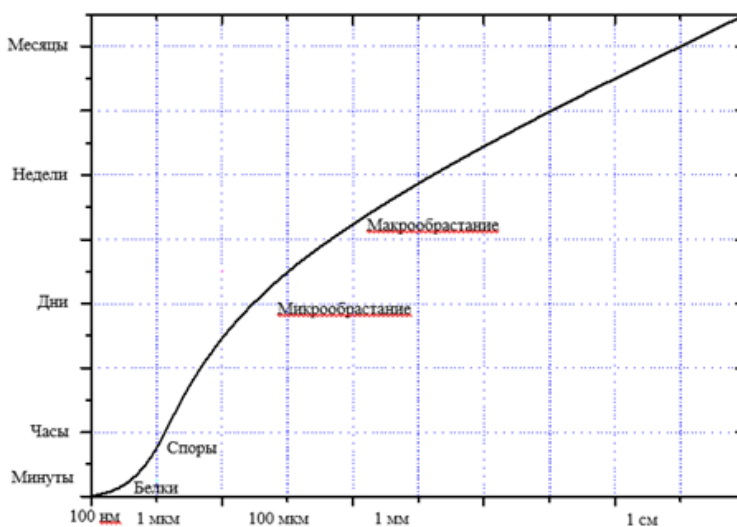


Рисунок 1.2 - Зависимость шероховатости покрытия от времени нахождения в морской среде. Фазы биологического обрастания

Помимо увеличения шероховатости обрастание увеличивает вес судна, что приводит к значительному снижению скорости и маневренности. В результате для поддержания необходимой скорости требуется повышенный расход топлива, что

приводит к дополнительным финансовым затратам и выбросам вредных газов в окружающую среду. Увеличение расхода топлива может составлять до 40% [6].

Для снижения расхода топлива в результате обрастания, необходимо увеличить частоту операций сухого докования для удаления обрастателей и ремонта [7], что приводит к увеличению трудозатрат, задействованию техники, потере времени и созданию отходов, потенциально опасных для здоровья и окружающей среды. Кроме того, обрастание вызывает разрушение лакокрасочного покрытия в результате чего ускоряется коррозия, обесцвечивание и изменение электрической проводимости покрытия [8]. Наконец, обрастание судна приводит к переносу животных и растительных видов в другую окружающую среду, где они могут оказаться агрессивными по отношению к эндемичным видам [9]. Таким образом, морское биологическое обрастание приводит к потере скорости судна, выбросу вредных химических веществ в атмосферу, увеличению расхода топлива и общих расходов, а также к распространению инвазивных животных и растительных видов.

В настоящее время разработаны многочисленные методы борьбы с обрастанием. Экологическая безопасность этих методов борьбы в основном определяется отсутствием или наличием биоцида и его видом.

Для защиты различных объектов, эксплуатируемых в морской среде от обрастания, используют разнообразные физические, химические, тепловые методы, а также защита лакокрасочными материалами [10, 11].

Несмотря на большое разнообразие методов защиты от обрастания, наиболее популярным является применение противообрастающих (содержащих биоциды) и необрастающих (не содержащих биоциды) лакокрасочных покрытий [11], а большинство физических, химических и тепловых методов защиты от обрастания не нашли широкого применения из-за малой производительности, сложности или дороговизны.

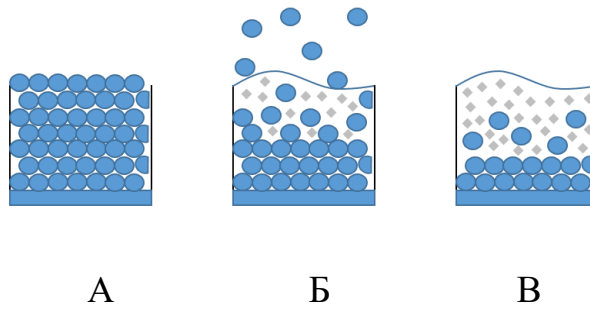
Биоцидосодержащие и безбиоцидные лакокрасочные материалы имеют разные основы, механизмы защиты от обрастания, способы изготовления и достоинства и недостатки.

1.2 Биоцидосодержащие покрытия: механизм действия, оценка эффективности покрытий

Для противообрастающих покрытий наиболее важной характеристикой, отвечающей за срок службы покрытия, является скорость выщелачивания биоцида, в качестве биоцидов обычно используют закись меди.

Использование противообрастающих покрытий для защиты от обрастания имеет долгую историю. Два основных механизма выщелачивания биоцида лежат в основе создания противообрастающих покрытий: с нерастворимой и с растворимой матрицей [12].

Покрытия контактного типа состоят из водостойкого, нерастворимого пленкообразователя, содержание которого достаточно для образования непрерывного, прочного и не подвергающегося эрозии каркаса, и биоцида. В процессе эксплуатации биоцид выщелачивается, и на поверхности покрытия образуется толстый, нерастворимый слой. С увеличением глубины нерастворимого, истощенного слоя, высвобождение биоцида из покрытия замедляется, и, следовательно, снижается эффективность противообрастающего покрытия. Срок службы таких покрытий не превышает двух лет [13, 14]. Принцип выщелачивания биоцида из противообрастающего покрытия контактного типа представлен на рисунке 1.3. В настоящее время для защиты от обрастания судов и кораблей используются следующие отечественные эмали контактного типа: ХС-5226, ХВ-5268, ХВ-5286С, КЧ-5224, срок службы которых составляет около 2,5 лет.

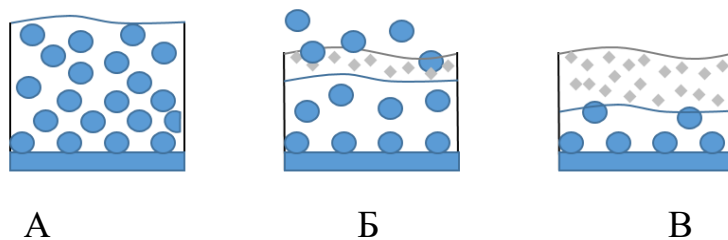


А –окрашенная поверхность; Б – высвобождение биоцида; В – образование остаточного поверхностного слоя подавляющего освобождение биоцидов.

Рисунок 1.3 - Схема выщелачивания биоцида из покрытий контактного типа

Покрытия с регулируемым выщелачиванием направляют процесс высвобождения биоцида по средствам пор и капилляров, образующихся после растворения биоцида, и позволяющих морской воде проникать в пленку. В результате в начале эксплуатации покрытия процесс диффузии биоцида происходит с избытком, затем количество высвобождаемого биоцида быстро снижается и становится недостаточным для предотвращения обрастания, из-за образования нерастворимого карбоната меди, который засоряет матрицу и препятствует освобождению биоцидов [15, 16]. Кроме того, из-за присутствия в покрытии в качестве биоцида закиси меди не допускается длительная выдержка подводной части корпуса судна на воздухе при доковании, т.к. из-за быстрого окисления биоцида теряются противообрастающие свойства. В связи с этим эмали рекомендуется применять для судов, район плавания которых ограничен северными и умеренными широтами. Примером являются отечественные эмали КФ-5225 и КФ-5228.

Принцип работы противообрастающего покрытия с регулируемым выщелачиванием представлен на рисунке 1.4.



А – окрашенная поверхность; Б – высвобождение биоцида; В – образование нерастворимого карбоната меди, препятствующего высвобождению биоцидов.

Рисунок 1.4 - Схема выщелачивания биоцида из покрытий регулируемого выщелачивания

К достоинствам покрытий контактного типа и покрытиям с регулируемым выщелачиванием можно отнести:

- простоту изготовления;
- невысокую стоимость ЛКМ;
- возможность использования на судах скоростного режима плавания.

К недостаткам этих покрытий относятся:

- короткий срок службы 1,5–2,5 года;
- наличие биоцидов;
- необходимость нанесения покрытия в несколько слоев;
- необходимость полива при нахождении на воздухе для предотвращения растрескивания покрытия.

Главным недостатком покрытий контактного типа и покрытий с регулируемым выщелачиванием является экспоненциальная скорость выщелачивания биоцида, и как следствие низкий срок эксплуатации покрытия. Зависимость срока службы от скорости выщелачивания биоцида представлена на рисунке 1.5.

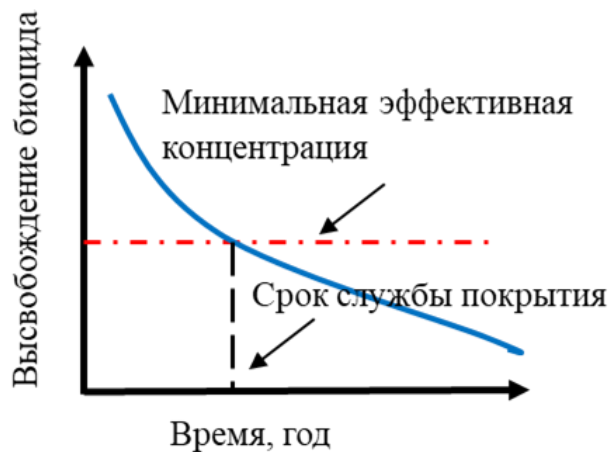


Рисунок 1.5 - Зависимость срока службы от скорости высвобождения биоцида из покрытия контактного типа

В связи с ростом требований к противообрастающим покрытиям следующим этапом стала разработка самополирующихся покрытий, срок защиты от обрастания которых достигает 5 лет. При этом повышаются скоростные характеристики судна в результате снижения сопротивления трения в процессе его движения.

Принцип действия **самополирующихся покрытий** основан на постоянном поверхностном гидролизе пленкообразователей, по этой причине происходит равномерная шлифовка поверхности и равномерная скорость высвобождения биоцида. Самополирующийся эффект возможен благодаря разрушению верхнего слоя покрытия: пленкообразующее – сополимер вступает в реакцию с морской водой, образует кислотные полимеры, растворяющиеся в морской воде. Молекулы биоцида при начале движения судна взаимодействуют с морской водой, образуя поры, которые немедленно начинают заполняться водой. Заполнение пор водой приводит к химической деструкции полимера и также изменяет микроструктуру покрытия – вызывает размывание поверхности, и как следствие дальнейшее высвобождение биоцидов. Это приводит к более тонкому высвобождению слоя и, таким образом, гораздо более эффективному контролю за высвобождением биоцида. Таким образом, происходит удаление слоя полимерного покрытия при

движении воды – эффект самополирования [17, 18, 19]. Свойство «самополирования» при движении в воде делает покрытие более гладким, что приводит к уменьшению трения и сопротивлению движению. Принцип действия самополирующихся покрытий и зависимость срока службы от скорости выщелачивания биоцида представлены на рисунках 1.6 и 1.7 соответственно [20].

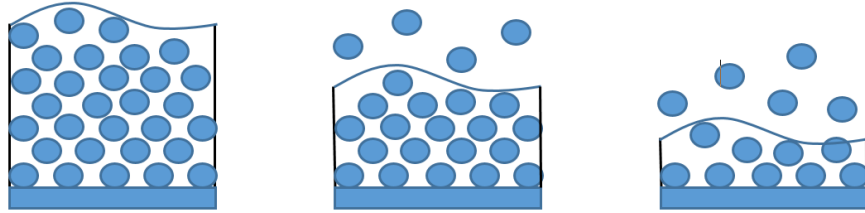


Рисунок 1.6 - Схема выщелачивания биоцида из самополирующихся покрытий



Рисунок 1.7 - Зависимость срока службы от скорости выщелачивания биоцида из самополирующихся покрытий

К самополирующимся покрытиям предъявляют следующие требования:

- равномерное выщелачивание биоцида;
- скорость выщелачивания биоцида должна происходить линейно, а не экспоненциально;

- толщина «сполированного» слоя должна быть неизменной (10–20 мкм);
- при стоянке судна покрытие должно сохранять противообрастающий эффект.

К преимуществам *самополирующихся покрытий* относится:

- высокий срок службы (до 5 лет);
- возможность использования на судах любого скоростного режима плавания.

К недостаткам можно отнести:

- отсутствие в РФ производства сырья и ЛКМ;
- высокую стоимость ЛКМ;
- наличие биоцидов.

В настоящее время к покрытиям, препятствующим обрастанию предъявляются не только требования по таким характеристикам, как стоимость материалов, технологичность их производства и нанесения, срок защиты от обрастания, но и требования по экологической безопасности.

Экологические требования определяются степенью воздействия биоцидных веществ и продуктов их распада и последствиями этого воздействия на флору и фауну.

Введение запрета на использование оловосодержащих биоцидов привело к увеличению содержания меди в противообрастающих покрытиях, а, следовательно, к увеличенному содержанию меди в мировом океане. Несмотря на то, что медь менее токсична, чем оловосодержащие добавки, она так же приводит к определенным экологическим проблемам, особенно заметных в закрытых пространствах. Ужесточение в части требований к экологической безопасности покрытий создает нишу на рынке для создания экологически чистых гидрофобных необрастающих покрытий, не содержащих биоциды.

1.3 Безбицидные покрытия: механизм действия, оценка эффективности безбицидных покрытий

Безбицидные покрытия – радикальное решение задачи по поддержанию чистоты мирового океана, подводных поверхностей судов и морских сооружений [21, 22, 23]. Они не попадают под действие Федеральных законов по инсектицидам, фунгицидам и рентицидам, а также соответствуют в полной мере требованиям Международной конвенции о контроле за вредными противообрастающими системами на судах от 2008 г.

Для разработки таких покрытий необходимо применять фундаментальные знания о стадиях образования обрастания, теоретические и практические аспекты, которые приводят к прикреплению микроорганизмов к поверхности. Различные фазы образования биологического обрастания исследовались с разных аспектов, а именно биологических [24] и химико-физических [25, 26], которые подробно описаны в обзорах [27- 30].

При испытаниях необрастающих покрытий особое внимание уделяется следующим показателям:

- скорость обрастания;
- прочность прилипания «псевдомоллюска»;
- склонность к «самоочистке».

Скорость обрастания оценивают весовым методом в неподвижной среде.

Прочность прилипания «псевдомоллюска» – тест для условного определения прочности сцепления обрастателей с поверхностью покрытия. Роль «псевдомоллюска» выполняет металлический стержень, который прикрепляют к покрытию с помощью эпоксидного клея, а затем его отрывают вместе с покрытием, оценивая адгезионную (когезионную) прочность материала покрытия.

Склонность покрытия к самоочистке определяют по количеству биомассы, удаляемой струей воды под определенным давлением, имитирующей воздействие движение воды или судна.

Но наиболее объективными считаются стендовые или натурные (судовые) испытания, которые проводят на специально оборудованных станциях или судах.

Испытательные станции находятся в местах, где наиболее интенсивно происходит обрастание. Для получения заданной скорости движения воды в основном используют роторные установки. При судовых испытаниях кассеты, с установленными в них образцами с покрытиями, прикрепляют к подводной части корпуса судна.

Результаты натуральных испытаний оценивают в баллах, наивысший балл – 5 (при отсутствии обрастания), наименьший балл – 1 (когда обрастанию подвергается 40% поверхности). При осмотре образцов оценивают внешний вид покрытия, индукционный период (время до начала обрастания) и количество осевшей биомассы.

Безбицидные покрытия могут быть разделены на две основные группы в соответствии с их механизмом действия: «удаление» обрастателей и «предотвращение прикрепления» обрастателей.

В покрытиях, механизм действия которых основан на «удалении» обрастателей, главным параметром является величина адгезии т.е. легкость, с которой осажденные микроорганизмы удаляются с поверхности при воздействии гидродинамического напряжения сдвига и, следовательно, в покрытиях такого типа стремятся добиться минимальной поверхностной энергии для снижения прочности сцепления обрастателей с поверхностью.

В покрытиях, механизм действия которых основан на «предотвращении прикрепления» обрастателей, основная идея состоит в том, чтобы избежать появления первичной биопленки на поверхности покрытия.

1.3.1 Безбицидные покрытия с принципом действия «удаление обрастателей»

Принцип действия покрытий «удаление обрастателей» основан на малой поверхностной энергии и высоком краевом угле смачивания. Благодаря малой поверхностной энергии такие покрытия обладают гладкой поверхностью с низким коэффициентом трения, за счет этого движение воды вдоль таких поверхностей облегчено, обрастатели не могут прочно прикрепиться к поверхности судна и смываются встречным потоком воды или отделяются под действием собственной массы. Проведенные исследования [31] доказали, что обрастание не происходит, если краевой угол смачивания покрытия более 98° и покрытие обладает низкой поверхностной энергией (< 25 мДж/м²).

В процессе испытаний безбицидных покрытий учеными [31] была выявлена зависимость степени обрастания покрытия от гидрофобности поверхности и определены оптимальные значения для этих показателей.

Считается, что адгезия морских организмов сильно связана с поверхностной энергией материалов. Зависимость между степенью обрастания и поверхностной энергией подложки была предложена Р. Байером [31]. Как правило, кривая Байера, показывающая степень сохранения обрастания в зависимости от поверхностной энергии, имеет минимум в диапазоне от 20 до 30 мДж/м². Другие исследователи [32–35] подтвердили минимум, но не указывают на максимум и не комментируют его. Относительно кривой Байера следует сделать еще одно замечание: некоторые исследователи получили противоположный результат относительно зависимости степени обрастания покрытия от поверхностной энергии, т.е. плотность прикрепления обрастателей увеличивается с уменьшением поверхностной энергии [36–38].

В целом полученные результаты сводятся к тому, что минимум кривой Байера достаточно хорошо обоснован экспериментально, но однозначное

объяснение этого минимума отсутствует, а объяснение (возможно присутствующего) максимума не дано.

Кривая Байера представлена на рисунке 1.8. Видно, что минимум обрастания соответствует покрытию с краевым углом смачивания в 113° , и соответствует краевому углу смачивания $110\text{--}116^\circ$.

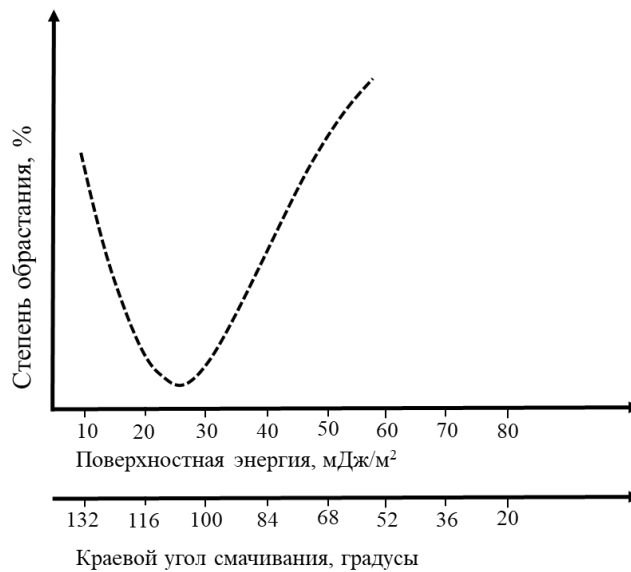


Рисунок 1.8 - Кривая Байера

Необходимым условием «открепления» обрастания является также скорость движения судна, которая должна быть не менее 10–11 узлов.

Были проведены исследования для понимания, какие свойства материала необходимы для придания покрытию необрастающих свойств. Свойства поверхности были изложены в работе Брейди [39], по которой полимеры должны:

- иметь в своем составе достаточное количество поверхностно-активных групп, которые могут обеспечивать поверхностную энергию в желаемом диапазоне;
- формировать покрытие с плотной упаковкой, для удержания поверхностно-активных групп на поверхности;

- обладать гладкой поверхностью, чтобы избежать проникновения в глубину поверхности биологического клея, приводящего к первичной стадии обрастания;
- обеспечивать возможность формирования толщины покрытия, достаточной для обеспечения защиты от механических разрушений;
- поверхностные свойства используемых полимеров должны сохранять в процессе эксплуатации.

Кроме того, противообрастающие покрытия должны обладать высокими физико-механическими свойствами и удовлетворять следующим требованиям:

- адгезия к подложке не более балла 2;
- прочность пленки при ударе не менее 40 см;
- эластичность пленки при изгибе не более 3 мм;
- износостойкость покрытия после 1000 циклов (груз 1000 г, диски CS-17) не более 120 мг;
- содержание нелетучих веществ не менее 65%;
- покрытие должно обеспечивать защиту от обрастания не менее 5 лет;
- допускать нанесение любым способом в температурном интервале от 5 до 35°C.

Увеличение гидрофобных свойств покрытий может быть осуществлено следующими путями: путем модификации поверхности покрытий и путем модификации пленкообразователя. Для модификации поверхности покрытия используют прямое фторирование, плазменную обработку и обработку поверхности гидрофобизаторами. Однако эти методы зачастую требуют сложного оборудования и нетехнологичны. Наиболее перспективным способом получения гидрофобных покрытий является модификация пленкообразователя.

Модификацию пленкообразователя, в свою очередь, можно разделить на два типа: физическую и химическую. В первом случае функциональная добавка не вступает в химическое взаимодействие с пленкообразующим веществом. В случае же химической модификации гидрофобизатор становится химически связанным с пленкообразователем и входит в состав полимерной матрицы.

Физическую модификацию условно можно отнести к объемной гидрофобизации, поскольку гидрофобизатор вводят непосредственно в лакокрасочные материалы. В эпоксидный пленкообразователь, который используется для создания покрытий с высокими барьерными, и защитными свойствами, вводят фтор и кремний в качестве модифицирующих добавок [40–42]. Фтор- и кремнийорганические гидрофобизаторы, обладая меньшим поверхностным натяжением, по сравнению с используемым с ними в композиции эпоксидным пленкообразователем, мигрируют в приповерхностные слои покрытия. В результате покрытие становится градиентным: верхний слой покрытия обогащен гидрофобными модификаторами, что придает покрытию низкую поверхностную энергию, нижний слой покрытия обладает хорошей адгезией полимер/субстрат за счет эпоксидного пленкообразователя [43, 44].

Срок службы таких покрытий определяется способностью сохранять свои поверхностные свойства в морской воде в течение длительного времени, а как известно, поверхностная энергия имеет тенденцию к увеличению в процессе эксплуатации.

Как показывает анализ литературных данных [31], наиболее часто функциональные добавки для получения гидрофобных ЛКП классифицируются по природе гидрофобной части, входящей в их состав. Гидрофобизирующие добавки можно разделить на следующие основные группы:

- кремнийорганические соединения;
- фторорганические соединения.

Несмотря на то, что фтор- и кремнийорганические гидрофобизаторы придают покрытию низкую поверхностную энергию, они имеют свойство к перегруппировке в поверхности покрытия в процессе эксплуатации, что приводит к снижению необрастающих свойств. Поэтому для дальнейших исследований были рассмотрены сочетания гидрофобизатор с различными пленкообразователями и изменение свойств этих покрытий морской среде.

1.3.1.1 Материалы на основе силикона

Покрyтия на основе полидиметилсилоксана используются для создания необрастающих покрyтий в основном из-за их низкой поверхностной энергии, практически отсутствующей микрошероховатости. Эти свойства возникают благодаря химической структуре и боковым группам с низкой поверхностной энергией (как правило, $-\text{CH}_3$). В химической структуре по сравнению с углеводородными C-C-C-связями (1,54 Å и 112° соответственно), основа связей Si-O-Si (1,65 Å и 159° соответственно) более гибкая, длинная и прямая. Кроме того, частично ионный (ненаправленный) характер связей Si-O и чередующихся двухвалентных групп в основной цепи приводит к увеличению расстояния между соответствующими заместителями метильных групп (2,99 Å) [39]. Следовательно, поверхности полидиметилсилоксана показывают конформационную подвижность, которая позволяет плотно упаковывать метильные группы на границе раздела, что снижает адгезию морских организмов [39]. Многие виды силиконовых соединений и составов в настоящее время коммерчески доступны [45]. Недостатки покрyтий на основе полидиметилсилоксана связаны с их плохой адгезией и недостаточными механическими свойствами, что может привести к их повреждению во время эксплуатации судов и снижению их противообрастающих характеристик и сроку службы.

Как и большинство покрyтий, покрyтия на основе полидиметилсилоксана содержат наполнители, обычно неорганические соединения, такие как диоксид кремния (SiO_2), карбонат кальция (CaCO_3), диоксид титана (TiO_2), оксиды железа или сажи. Эти пигменты и наполнители улучшают физико-механические свойства, но с другой стороны большинство из них может снизить гидрофобность матрицы полидиметилсилоксана [46, 47].

Еще одним способом повышения эффективности противообрастающих покрyтий на основе силикона, является введение в материал жидкости с низкой

поверхностной энергией, частицы которой мигрируют к границе раздела воздуха и в результате эксплуатации выщелачиваются, тем самым создавая слабые поверхностные слои, которые препятствуют обрастанию [48–50]. Но в большинстве случаев данные добавки снижают физико-механические свойства покрытий, делают их более хрупкими, что приводит к растрескиванию покрытия и последующему обрастанию [51]. Выщелачивание добавок на основе силикона нежелательно, прежде всего, с экологической точки зрения.

Конструкция сшитых систем на основе эпоксидных полимеров с градиентной структурой является одним из наиболее перспективных подходов к разработке необрастающих покрытий на основе силикона с улучшенными механическими и адгезионными свойствами. В градиентных покрытиях компоненты, придающие низкую энергию поверхности, мигрируют на границу раздела с воздухом во время формирования пленки, прежде чем происходит сшивка покрытия.

Градиентные сшитые полисилоксановые-полиуретановые покрытия были исследованы в работах Д. Вебстера [52–57]. Первые системы, представленные Д. Вебстером, состояли из сшитых полидиметилсилоксан-полиуретановых покрытий: области полидиметилсилоксана в матрице полиуретана, образовавшиеся путем разделения фаз при формировании пленки. Данные покрытия продемонстрировали значительное снижение адгезионной прочности к некоторым видам обрастателей и побудили к дальнейшим исследованиям системы полидиметилсилоксан-полиуретан.

Для улучшения механических и адгезионных свойств полидиметилсилоксана были включены сегменты полимочевины, эпоксидных и оксетанных групп в силиконовое покрытие (рисунок 1.9).

Исследования [55] показали, что для большинства покрытий, содержащих блоки полидиметилсилоксана, поверхностная энергия уменьшается по мере увеличения процента силоксанового полимера (от ~21 до ~16 мДж/м²). Эти результаты соответствуют минимуму кривой Байера. Увеличение содержания

поли мочевины в композиции полидиметилсилоксана также уменьшает поверхностную энергию, делая покрытия более гидрофобными. Покрытия сохраняли свои поверхностные свойства после 30 дней погружения в воду [55].

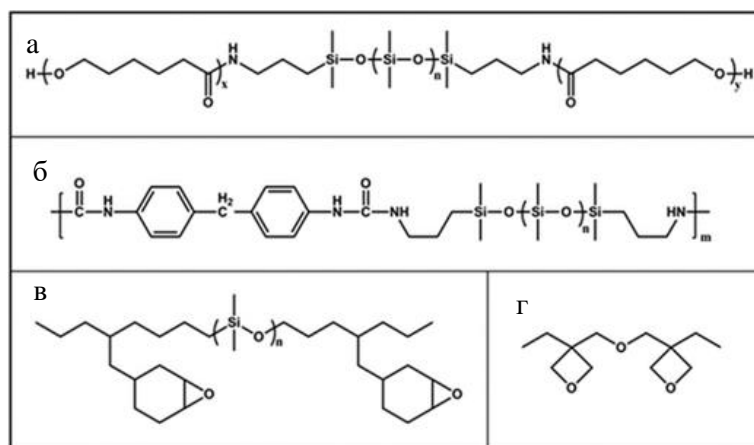


Рисунок 1.9 - Примеры типичных химических сегментов (химических структур), вводимых в состав полидиметилсилоксана или преполимеров, для улучшения его механических и адгезионных свойств: (а) полиуретан; (б) поли мочевина; (в) эпоксид; (г) оксетан.

Р.-Б. Бодхе и другие [57] исследовали влияние добавления в рецептуры различных растворителей (например, метиламилкетон, этил-3-этоксипропионат и бутилацетат) и метод нанесения покрытия, на свойства поверхности градиентного силиконового полиуретанового покрытия. В стандартных условиях покрытия полидиметилсилоксана показали хорошую способность к «отрыву обрастателей» от поверхности по сравнению с покрытиями на основе силикона, ориентированными на промышленный выпуск, такими как Intersleek® [58]. Рецептура полидиметилсилоксановых-полиуретановых материалов может оказывать сильное влияние на химический состав верхнего слоя, и соответственно силу сцепления обрастателей с поверхностью. Например, характер и содержание растворителя оказывают значительное влияние на распределение полидиметилсилоксана в покрытии. Высокое содержание неподходящего

растворителя для полидиметилсилоксана, например, этил-3-этоксипропионата ограничивает способность к образованию градиентного покрытия, что в свою очередь приводит к увеличению шероховатости покрытий и соответственно снижает эффективность защиты от обрастания.

Дж. Фанг и другие [59] получили покрытие полидиметилсилоксана содержащее полимочевинные связи (рисунок 1.9 б), состоящее из взаимосвязанной сетки с «жесткими» областями, что придает ему повышенную механическую прочность. Авторы показали, что изменение степени сегрегации фаз, а также размеров микро- и нанообластей, приводит к совершенно различным топографическим структурам, и таким образом можно обеспечить хорошие механические свойства и хорошие необрастающие свойства.

Санграм К. Рат [60] модифицировал алифатическую эпоксидную смолу преполимерами полидиметилсилоксана с изоцианатными блоками (рисунок 1.9 в). Модифицированные силиконом эпоксидные смолы показали хорошую термическую стабильность по сравнению с немодифицированными, а также значительно более низкую поверхностную энергию и шероховатость, благодаря высокому содержанию силикона на поверхности покрытия. Эпоксидные-полидиметилсилоксановые покрытия были экспонированы в морской воде и после испытаний обрабатывались проточной водой для оценки характеристик отрыва обрастателей. Обрастатели, осевшие на поверхности покрытия после 60-дневного погружения (слизь, поселение ракушек, устриц), намного легче отделялись от модифицированных полидиметилсилоксановых покрытий, чем от эталонных немодифицированных смол [61]. Однако после 90 дней испытаний в морской воде обрастателей не удалось удалить струей воды. Это объясняется автором реорганизацией поверхности – так как вода проникает через пленку полидиметилсилоксана, то твердые сегменты сложноэфирных и уретановых групп мигрируют к границе с водой, тем самым приводя к изменению поверхностной

энергии и увеличению гетерогенности полимера, и, следовательно, к снижению необрастающих свойств поверхности.

Полидиметилсилоксановым-эпоксидным полимерам была придана жесткость путем реакции с оксетановыми группами (рисунок 1.9 г) за счет ультрафиолетовой (УФ)-инициированной катионной фотополимеризации [62]. Покрытия, содержащие от 10 до 20% оксетана, показали более высокий модуль упругости при растяжении, по сравнению с полидиметилсилоксановыми-эпоксидными смолами и низкую поверхностную энергию (<15 мДж/м²). При погружении в морскую воду они показали хорошую стабильность поверхностных свойств покрытия, без признаков поверхностных перегруппировок.

Несмотря на то, что силиконовые покрытия являются одними из наиболее широко применяемых противообрастающих покрытий в части предотвращения обрастания, некоторые разновидности обрастателей, в основном диатомовые водоросли, имеют высокое значение адгезии к ним даже при высоких рабочих скоростях, и в этом случае по-прежнему требуется подводная очистка.

В работе [63] показано, что различные виды диатомовых водорослей крепко сцепляются с гидрофобной поверхностью эластомера полидиметилсилоксана, что приводит к обширной колонизации поверхности, которая первоначально была разработана для легкой очистки поверхности покрытия от обрастания. Известно, что диатомовые водоросли выделяют различные типы адгезивов, но мало известно о характере взаимодействия между этими клеями и поверхностью и о том, как они варьируются между видами, а также могут ли диатомовые водоросли адаптироваться к различным поверхностям. Это говорит о том, что вклад ученых биологов необходим, если мы хотим создать универсальное необрастающее покрытие.

Было рассмотрено несколько систем на основе силикона с улучшенными механическими и адгезионными свойствами, большинство этих систем базируются на высокой концентрации компонентов на основе кремния в верхних слоях

покрытий, образованных путем разделения фаз при образовании пленки. Основная проблема заключается в истощении и выщелачивании из покрытия силиконовых модификаторов, в процессе эксплуатации покрытия, что приводит к изменениям химического состава поверхности и снижению защиты от обрастания.

1.3.1.2 Материалы на основе фтора

Фторполимеры используют для образования непористых пленок с низкой поверхностной энергией (в диапазоне 10–20 мДж/м²) и гладкой поверхностью. Низкая адгезия к фторполимерам возможна благодаря фрагментам CF₃ на границе раздела покрытие/воздух. Поверхностная энергия фторполимеров зависит от химических групп и уменьшается в следующем порядке: -CH₂ (36 мДж/м²) > -CH₃ (30 мДж/м²) > -CF₂ (23 мДж/м²) > -CF₃ (15 мДж/м²) [64]. Следовательно, концентрация плотно упакованных перфторалкильных групп, на поверхности минимизирует поверхностную энергию. Жесткость, добавленная атомами фтора, приводит к ограниченной подвижности, которая препятствует вращению вокруг основных связей, следовательно, молекулярные перестройки на поверхности ограничены, что приводит к уменьшению обрастания.

Политетрафторэтилен или фторированные этиленпропиленовые сополимеры могут быть использованы для создания необрастающих покрытий благодаря их высокой устойчивости к воздействию pH, солености, УФ, температуре и органическим веществам (растворители и масла), но их нерастворимость в обычных органических растворителях создает определенные ограничения. Кроме того, эти покрытия могут накапливать биологическое обрастание из-за неоднородностей, создаваемых микрополостями, в которые обрастатели проникают и прикрепляются.

Были созданы необрастающие покрытия [65] на основе фторированных эпоксидных и полиуретановых составов, содержащих частицы

политетрафторэтилена, неровности на созданных покрытиях способствовали обрастанию ракушками. А. К. Епштейн и др. [66] разработали новый подход, в котором для создания необрастающих покрытий поры субстратов из политетрафторэтилена заполняются смазывающей жидкостью (SLIPS). Таким образом покрытия, состоящие из пористых мембран политетрафторэтилена или микроструктурированных фтор-силанизированных субстратов, демонстрируют хорошие необрастающие свойства при испытаниях в условиях непрерывного движения потока воды по сравнению с немодифицированными покрытиями. Такой эффект можно объяснить высокой подвижностью на скользкой гладкой поверхности, создаваемой посредством заполнения пор жидкостью с низкой поверхностной энергией, которая не смешивается с водной средой. Принцип заполнения пустот смазывающей жидкостью остается перспективной разработкой, несмотря на определенные ограничения в части использования свободнорастворимых фторированных смазок в морской среде.

Другие виды фторированных полимеров также были использованы при создании необрастающих покрытий [67]. Среди них наиболее распространены фторированные метакрилаты, перфторполиэфиры и полиэтиленгликоль фторполимеры.

Полиперфторметакрилаты были использованы для создания необрастающих покрытий [68–70]. Полимерные пленки состояли из простых перфторированных полиметакрилатов с перфторированными цепями разной длины и обладали низкой поверхностной энергией (<10 мДж/м²) [68] и демонстрировали невысокую склонность к обрастанию в начале испытаний [69]. Аналогичные полимеры с двумя боковыми фторалкильными цепями тоже демонстрировали хорошие необрастающие свойства [70]. Потеря необрастающих свойств наблюдалась после 7 месяцев испытаний в морской воде, что объясняется изменением поверхности за счет перегруппировки групп. Избежать поверхностных перегруппировок стало возможным благодаря использованию сополимера перфторметакрилата акриловой

кислоты, сшитого с 2-изопропенил-2-оксазолин-метакрилатным сополимером. Данное покрытие (рисунок 1.10 а) [71] обладает низкой поверхностной энергией (12–17 мДж/м²) благодаря группам -CF₃, находящимся на границе из плотноупакованных перфторалкильных групп, которые лишены подвижности из-за высокой плотности сшивки. Перегруппировка поверхности становится затруднена, что способствует легкому отрыву обрастателей от поверхности покрытия.

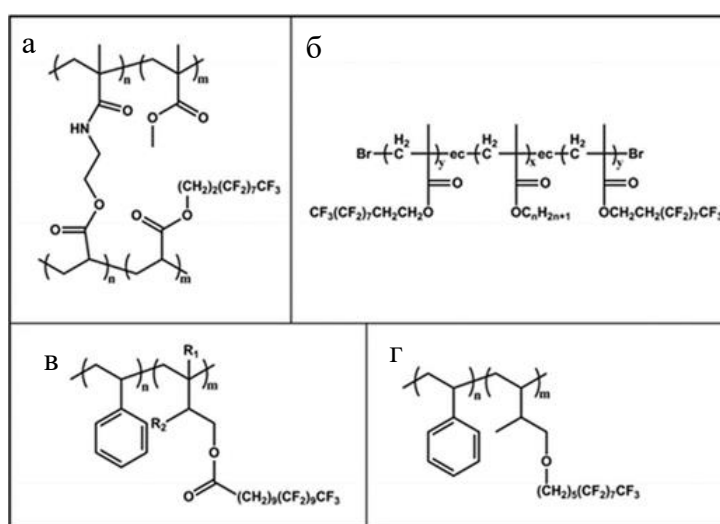


Рисунок 1.10 - Примеры перфторполимеров, используемых для создания необрастающих покрытий с низкой подвижностью перфторалкильных групп: (а) сополимер перфторметакрилата акриловой кислоты, сшитый с 2-изопропенил-2-оксазолинметакрилатом, (б) поли-*n*-алкилметакрилат с концевыми с 2-перфтороктилметакрилатами и (в) и (г) фторированные блок-сополимеры с полифторированными жидкокристаллическими боковыми цепями, соединенными сложноэфирной и эфирной связью.

В работе были исследованы [72] поли-*n*-алкилметакрилаты с концевыми 2-перфтороктилметакрилатами, имеющие упорядоченную структуру фторированных цепей, что приводит к различным отношениям CF₃/CF₂ на

поверхности покрытия (рисунок 1.10 б). Адсорбция белков на поверхности линейно уменьшается с увеличением отношения CF_3/CF_2 , что придает покрытию низкую поверхностную энергию и, следовательно, устойчивость к прикреплению белка.

Другим способом фиксации перфторалкильных групп является использование жидких кристаллических алкильных прокладок, обеспечивающих лучшую ориентацию и упаковку фторированных групп, которая может быть достигнута с помощью блок-сополимеров, модифицированных полифторированными боковыми цепями, соединенными сложноэфирной [73, 74] (рисунок 1.10 в) или эфирной связью [75] (рисунок 1.10 г).

В работе был проведен ряд исследований [76] для поперечно сшиваемых тройных сополимеров на основе перфторполиэфира, полученных комбинацией трех мономеров: алкилметакрилата, глицидилметакрилата и макромономера перфторполиэфира метакриламида. При изменении алкильных фрагментов, температура стеклования материалов может варьироваться от минус 6 до 125°C, что позволяет исследовать влияние температуры стеклования на характеристики необрастающих покрытий. Чем выше температура стеклования и плотность упаковки полимеров, тем ниже вероятность перегруппировки поверхности в процессе эксплуатации из-за ограниченной сегментарной подвижности полимерных цепей, что приводит к повышению эффективности необрастающих покрытий.

Как и в случае использования кремнийорганических гидрофобизаторов, основная проблема фторогранических материалов также заключается в истощении и выщелачивании из покрытия фторированных модификаторов в процессе эксплуатации покрытия, что приводит к изменению перегруппировки поверхности и снижению срока службы покрытия.

1.3.1.3 Комбинированные материалы на основе фтора и кремния

В рамках подхода к созданию необрастающих покрытий был использован метод, объединяющий низкое поверхностное натяжение, обеспечиваемое материалами на основе кремния, а также «жесткость» цепи и «плотность» упаковки, обеспечиваемые материалами на основе фтора, что уменьшает возможности перегруппировки поверхности во время эксплуатации.

Перфторполиэфирные нереакционно-фторированные добавки или жидкие масла Fomblin Y (рисунок 1.11 а) и Fomblin Z (рисунок 1.11 б) добавляли к стандартным материалам на основе полидиметилсилоксана в количестве от 2 до 10%. После 3 месяцев погружения количество обрастателей на покрытии было значительно меньше по сравнению с немодифицированной силиконовой композицией.

Композиции на основе фторированных силоксановых акриловых сополимеров с матрицей полидиметилсилоксана были использованы для создания необрастающих покрытий [77]. Фторированные сополимеры (рисунок 1.11 г), мигрировали на границу покрытия с воздухом, что придавало поверхности низкую поверхностную энергию без существенного изменения физико-механических свойств покрытия. Сополимеры фтора способны насыщать поверхность даже при очень низкой концентрации (0,3%). В результате поверхность покрытия была насыщена двумя различными группами: группами углеводородов ($-CH_3$) силоксановых цепей и группами фторированных боковых цепей. Подобный состав поверхностного слоя можно объяснить наличием анкерных петель гибких и подвижных силоксановых цепей, а также существованием жидкокристаллической структуры перфторированных цепных сегментов в верхней части. Эта комбинация приводит к образованию смешанных пленок с лучшими необрастающими свойствами по сравнению с чистыми полидиметилсилоксановыми покрытиями.

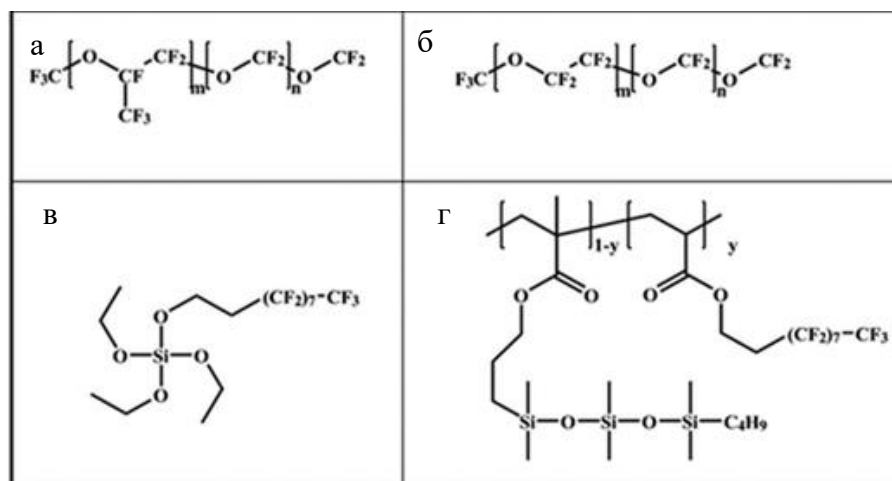


Рисунок 1.11 - Примеры силиконо-фтористых компонентов для необрастающих покрытий: (а) трифторметил-разветвленный фтор с концевой ПФПЭ (Fomblin Y); (б) линейный диоргано-концевой PFPE (Fomblin Z) (в) гептадекафтор-1,1,2,2-тетрагидродецил триэтоксисилан (фторированный тетраэтилортоксидат) и (г) сополимер перфторированных и полисилоксановых модифицированных акрилатов.

Также были исследованы силиконовые составы с реакционно-способными фторированными соединениями. Фторированный материал с реакционноспособными силоксановыми группами (фторированный тетраэтилортоксидат) (рисунок 1.11 в) использовали в качестве отвердителя для α , ω -дигидрокси полидиметилсилоксан [78]. Поверхность фторированных покрытий насыщена областями с фторированными кремнийсодержащими группами. Такая поверхность имеет стойкость к перегруппировке поверхности, водонепроницаемости и гидролизу пленок при погружении в воду [78, 79]. Для сравнения: на гладких пленках полидиметилсилоксана, отвержденных стандартным тетраэтилортоксидатом, появилась шероховатость, трещины и эрозионные ямы после погружения в воду.

В работе [80] рассматривался другой вариант, а именно использовался аминифункциональный полисилоксан, смешанный с перфторированной

додекановой кислотой, которая образует комплексы с аминогруппами. Каучукоподобные материалы проявляли высокую репеллентность к воде и маслам из-за их чрезвычайно низкого поверхностного натяжения (всего 6 мДж/м²), что объясняется высокой концентрацией на поверхности CF₃ групп. Данные материалы можно рассматривать в качестве основы для создания необрастающих покрытий.

Также было изучено использование амфифильных сополимеров [81 - 83] или в виде отдельных компонентов, или в смеси с силиконовыми добавками для создания необрастающих покрытий. Блок-сополимеры полистирол-*b*-полистирола, несущие амфифильную полиоксиэтилен-политетрафторэтиленовую боковую группу [81] и полидиметилсилоксановый-*b*-полиэтиленгликоль-фторалкил полистирол [82], получали с различной степенью полимеризации путем радикальной полимеризации с переносом атомов. Соплимеры поли(этиленгликоль)-фторалкилакрилата-*g*-полисилоксанового метакрилата были синтезированы радикальной полимеризацией [84]. Амфифильные системы с блок-сополимерами обычно получались с преобладанием одного из блоков на поверхности покрытия, а у сополимеров, синтезированных путем радикальной полимеризации, поверхность может состоять из химических компонентов обоих полимеров [84]: поверхностная сегрегация фторалкильных сегментов амфифильных сополимеров способствует обогащению фтором поверхности, но при этом и сегменты полиэтиленгликоля так же находятся на поверхности на границе раздела полимер/воздух.

Наличие различных групп на поверхности покрытия (молекулярная гетерогенность) может быть использовано в качестве основы для соединения двух стратегий защиты от обрастания: сочетание способности к отделению обрастателей и предотвращению образования первичной пленки [85].

Несмотря на то, что полисилоксаны и фторполимеры обеспечивают хорошие необрастающие свойства и широко используются для создания необрастающих

покрытий, их недостатки вынуждают искать другие способы защиты от обрастания.

1.3.2 Безбицидные покрытия с принципом действия «предотвращение прикрепления» обрастателей

Одной из проблем для создания универсального необрастающего покрытия является разнообразие клеящих веществ, выделяемых морскими организмами, поскольку они прилипают к поверхности с использованием различных механизмов, что требует различных подходов. Обрастание начинается с образования кондиционирующей пленки – адгезии белков – как описано выше, следовательно, теоретически возможно создание необрастающих покрытий, применимых ко всем видам обрастателей, путем предотвращения адгезии белков. Для этой цели широко используются гидрофильные соединения.

1.3.2.1 Материалы на основе полиэтиленгликоля

На сегодняшний день одним из наиболее распространенных подходов к предотвращению адсорбции белков на поверхности посредством гидрофильных взаимодействий является использование цепей полиэтиленгликоля, сшитых с химически модифицированными поверхностями [86–90]. Несмотря на относительно высокую поверхностную энергию покрытий на основе полиэтиленгликоля (> 43 мДж/м²), они проявляют хорошую устойчивость к адсорбции белка и адгезии клеток, что позволяет обеспечить хорошую стабильность [73]. Несмотря на то, что сопротивляемость гидрофильной поверхности к адсорбции белков не до конца доказана, существует несколько теоретических объяснений этого явления.

Одним из наиболее часто используемых полимеров в стратегии «отрыва обрастателей» являются полидиметилсилоксаны, которые имеют достаточно высокую межфазную энергию с водой около 52 мДж/м^2 [91], что способствует адсорбции белков на их поверхности. Но на гидрофильных поверхностях адсорбция белков практически не происходит из-за низкой межфазной энергии с водой. Например, поверхностная энергия воды и полиэтиленгликоля составляет менее 5 мДж/м^2 .

Наиболее приемлемое объяснение низкой адгезии белков основано на исследовании, проведенном С. И. Чон [86], который использовал поверхности, функционализированные с помощью цепей полиэтиленгликоля. Это было сделано для того, чтобы объяснить взаимодействие между этими поверхностями и белками. Белки были смоделированы как блок бесконечной длины, расположенный параллельно поверхности – перпендикулярно цепям полиэтиленгликоля (рисунок 1.12). По результатам исследования было выдвинуто две основные причины, которые объясняют низкую адгезию белков к поверхности, функционализированной полиэтиленгликолем. Первая причина – это отталкивающая упругая сила, которая возникает в результате сжатия цепей полиэтиленгликоля когда белок движется к поверхности, а вторая причина связана с развитием термодинамического осмотического напряжения, что делает удаление молекул воды из сильно гидратированных цепей полиэтиленгликоля невыгодным.

М. Хьюбергер и другие исследователи [92] подтвердили это объяснение, продемонстрировав, что содержание воды в поверхностных привитых цепях полиэтиленгликоля выше на 80%. Большое количество воды приводит к высокой степени организации в комплексе полиэтиленгликоль/вода, который энергетически и кинетически невыгоден для разрушения. В этом исследовании также были рассмотрены параметры, влияющие на величину упругих и осмотических напряжений, приводящих к отталкиванию белков. Было установлено, что поверхностная плотность привитых цепей полиэтиленгликоля и длина цепи

полиэтиленгликоля увеличивают сопротивление поверхности к прикреплению белка. Однако точное влияние молекулярной массы привитого полиэтиленгликоля все же вызывает некоторые противоречия среди исследователей в этой области, поскольку в ряде работ сообщалось о «белок-привлекательном», а не о «белково-отталкивающем» состоянии для цепей полиэтиленгликоля [93, 94].

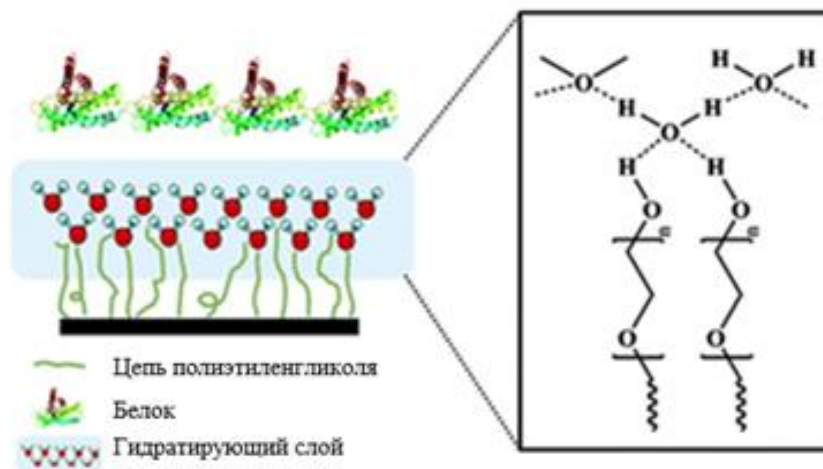


Рисунок 1.12 - Схематическое изображение предотвращения присоединения белков через слой гидратации, полученный из цепей полиэтиленгликоля

Для закрепления цепей полиэтиленгликоля на поверхности покрытия были рассмотрены различные методы оптимизации поверхности, что позволило свести адсорбцию белка до минимума и предотвратить присоединение обрастателей. Были исследованы физадсорбция, хемосорбция и ковалентная сшивка цепей полиэтиленгликоля из раствора – эти методы способствовали снижению адсорбции белка, но закрепление цепей полиэтиленгликоля этими методами не способно обеспечить требуемую плотность цепей на поверхности покрытия из-за объемного эффекта.

В результате проведенных исследований был сделан вывод, что существуют определенные параметры, которые влияют на снижение адгезии белка:

- длина цепи полиэтиленгликоля и молекулярная структура;
- плотность цепи;
- гибкость цепи.

Необходимо отметить, что данный подход создания необрастающих покрытий в значительной мере зависит от способа проведения поверхностной химической модификации, которая в свою очередь сильно зависит от природы и химического состава подлежащей модификации поверхности (наличие реакционно способных групп или иницирующих участков на поверхности).

Использование таких покрытий в медицине может оказаться весьма эффективным, но для отрасли судостроения и судоремонта такие покрытия являются непригодными – такие химически модифицированные поверхности практически не имеют стойкости к механическим повреждениям и износу покрытия в процессе эксплуатации, что, безусловно, является одним из основных требований для судовых покрытий.

1.3.2.2 Самособирающиеся монослои

Другим подходом, широко рассматриваемым в литературе для создания противообрастающего покрытия с функцией предотвращения «присоединения обрастателей», является использование самособирающихся монослоев с единицами этиленгликоля. В работе [95] было показано что самособирающиеся монослои с несколькими единицами этиленгликоля на молекулу имеют высокую устойчивость к адсорбции белка.

В работе [96] была изучена связь между выборочным обрастанием и смачиваемостью поверхности путем исследования устойчивости к адсорбции белка и прилипанию спор Ульвы и диатомовых водорослей различными

гексаэтиленгликолями (EG6), содержащими алкантиолы с разной конечной группой (-ОН и $-C_3H_7$). Исследование показало, что количество прикрепившихся спор обрастателей увеличивается с увеличением краевого угла смачивания, но процент легко удаляемых обрастателей уменьшается с увеличением гидрофобности. По результатам исследования было сделано два вывода:

– для колонизации поверхности споры обрастателей должны признать эту поверхность пригодной, в результате происходит выборочное обрастание определенной поверхности, т.е. выбирается поверхность с определенной смачиваемостью;

– прочность сцепления споры с поверхностью также определяется межфазными свойствами.

Следовательно, небольшое обрастание, наблюдаемое в этом исследовании, было следствием того, что плавающие споры обрастателей избегали гидрофильные поверхности, но как только обрастатели оседают на гидрофильную поверхность, то образуется прочное сцепление обрастателей с поверхностью, что затрудняет их удаление.

В работе [97] исследовали влияние длины цепи этиленгликолевых фрагментов и количество связанной воды на адгезию белков самособирающихся монослоев на основе этиленгликоля. Были исследованы олигоэтиленгликоль содержащий x единиц этиленгликоля ($x = 1-6$). Результаты показали, что краевой угол смачивания этих покрытий находятся в одном и том же диапазоне ($28-34^\circ$). Но в покрытиях, содержащих одну единицу этиленгликоля, наблюдается прикрепление как белковых, так и водорослевых клеток, тогда как на покрытиях, содержащих шесть единиц этиленгликоля, почти не наблюдается осаждения обрастателей. Уменьшение количества единиц этиленгликоля приводит к снижению гидратации самособирающихся монослоев, в то время как краевой угол смачивания остается постоянным. Если количество единиц этиленгликоля в покрытии сводится к единице, то энергия гидратации уже не имеет достаточной

силы для предотвращения смещения молекул гидратированной воды, и сцепление белков с поверхностью становится необратимым, т.е. происходит обрастание. Увеличение единиц этиленгликоля в цепи улучшает сопротивление к обрастанию не только для самособирающихся монослоев, но и для полиэтиленгликолевых модифицированных цепей. Однако влияние гидроксильных и метоксильных концевых полиэтиленгликолевых цепей играет более важную роль в защите от обрастания, чем олигоэтиленгликолевые цепи.

Авторы работы [97] объяснили полученные результаты высокой степенью конформационной свободы полиэтиленгликолевых цепей, что позволяет их концевым группам уходить вглубь пленки, в отличие от кристаллических и плотно упакованных олигоэтиленгликолевых самособирающихся монослоев. Полученные результаты подтвердили, что основной причиной устойчивости к обрастанию покрытий с использованием полиэтиленгликолевых цепей, является образование гидратирующего слоя на гидрофильной поверхности, а не стерическое отталкивание, вызванное расширением полиэтиленгликолевых цепей.

Несмотря на то, что материалы на основе полиэтиленгликоля имеют высокую устойчивость к обрастанию, они так же имеют тенденцию к автоокислению (с образованием альдегидов и эфиров) в присутствии кислорода, они легко повреждаются и могут терять свои свойства при незначительных повреждениях и не могут быть использованы в судостроении в качестве необрастающих покрытий.

Необрастающие покрытия с гидрофильной поверхности не могут быть применены в судостроении из-за низкой стойкости к механическим повреждениям, поэтому наиболее перспективным способом создания необрастающего безбицидного покрытия является гидрофобизация поверхности фтор- и кремнийорганическими добавками.

В аналитическом обзоре наряду с гидрофобизирующими добавками были в меньшей степени рассмотрены пленкообразователи, которые использовались с ними в композиции. Но так как в судостроении на подводную часть корпуса в

основном используются эпоксидные пленкообразователи благодаря тому, что они обладают наиболее полным комплексом свойств, необходимым для водостойких покрытий (высокими барьерными, физико-механическими и адгезионными свойствами) они и были использованы в качестве основы для создания необрастающего покрытия с низкой поверхностной энергией [40].

1.4 Параметры, учитываемые при составлении рецептур лакокрасочных материалов и основное оборудование для производства

Лакокрасочными материалами называют вещества в жидком, пастообразном или порошковом виде, в состав которых входят пленкообразующее, а также, пигменты и другие красящие вещества, наполнители, растворители и прочие добавки.

Обычно лакокрасочные материалы классифицируют на основании:

- пленкообразующего;
- назначения лакокрасочного материала;
- содержания растворителя.

Компоненты, входящие в состав лакокрасочного материала, можно разделить на четыре группы в соответствии с их назначением: пленкообразующие, пигменты и наполнители, растворители, модификаторы.

Пленкообразующее придает лакокрасочному материалу основные физико-механические и защитные свойства.

Модификаторы придают специальные свойства лакокрасочным материалам или минимизируют некоторых нежелательные свойства. Их обычно вводят в количестве менее 5%, иногда даже 0,01-1%.

Растворители регулируют вязкость, а в химически отверждаемых покрытиях растворители могут влиять на реакционную способность композиции. Они так же влияют на розлив материала при пленкообразовании, а значит и на время

высыхания и свойства покрытия за счет разной скорости и последовательности испарения из пленки.

Пигменты и наполнители придают цвет и определенную укрывистость покрытию, и благодаря им достигается определенные механические свойства. Так же из-за низкой стоимости наполнители могут использоваться в качестве удешевляющих добавок для повышения степени наполнения материала.

Состав ЛКМ зависит от многочисленных требований, из которых необходимо выбрать, какие являются первоочередными:

- тип и назначение ЛКМ;
- природа субстрата;
- требуемые физические и химические свойства покрытия;
- оптические свойства;
- требования безопасности и охраны окружающей среды;
- возможность производства материалов на существующем оборудовании;
- издержки производства и конечная цена.

Учитывая различные требования к лакокрасочным материалам, не представляется возможным полностью учесть все из них. Поэтому при составлении рецептуры материала необходимо находить варианты, которые бы учитывали, как можно больше этих требований, и при этом не приводили к ухудшению свойств материала. Поэтому, при составлении рецептур необходимо провести целый ряд испытаний, прежде чем выбрать окончательный вариант.

Производство лакокрасочных материалов (за исключением синтеза пленкообразующего) происходит без использования химических реакций, и лакокрасочный материал является результатом оптимального сочетания операций взвешивания, смешения, диспергирования и фильтрации. Отдельные стадии производства ЛКМ могут до определенной степени быть совмещены, и для конкретных стадий существует различное оборудование.

Процесс производства лакокрасочных материалов может быть представлен следующим образом:

- синтез пленкообразователя;
- предварительное диспергирование пленкообразователя, пигментов и наполнителей в диссольвере - процесс диспергирования твердых частиц в жидкость для получения смеси с низкой степенью дисперсности;
- диспергирование на бисерной мельнице и доведение смеси до требуемой степени дисперсности;
- составление эмали и типизация в смесителе (подгонка);
- очистка эмали на центрифуге или на патронном фильтре;
- розлив эмали в тары.

Синтез пленкообразующего является одной из наиболее сложных стадий производства лакокрасочных материалов и проводится в реакторе оборудованным мешалкой и рубашкой для обогрева. Основная реакция, условия и время синтеза зависит от природы и типа пленкообразующего.

Диспергирование заключается в смешении пигментов, наполнителей и модификаторов и равномерном распределении их в пленкообразователе.

Для процесса диспергирования существует такое понятие как явление шока – частичное слипание частиц пигмента (образование агломерации кристаллитов пигмента), которая может происходить в пигментсодержащей смеси на последних стадиях диспергирования при увеличении концентрации пленкообразователя. Агломерация пигментов может также происходить при добавлении в пигментную пасту чистого растворителя («шок растворителя», «шок разбавления»).

Последовательность, в которой компоненты добавляются при диспергировании или растворении играет важную роль в процессе производства материала: при растворении пленкообразователя, в смеси органических растворителей пленкообразователь всегда сначала должен быть поглощен более слабым растворителем или нерастворяющим веществом, чтобы предотвратить

агломерацию за счет склеивания частиц. Только затем можно добавлять более сильный растворитель, при необходимости порциями, при интенсивном перемешивании.

Перед стадиями фильтрации и фасовки проводятся различные корректировки, число и сложность которых зависят от конкретной области применения и требований к качеству. Состав смеси, после диспергирования, почти всегда отличается от состава конечного лакокрасочного материала, так как диспергирование пигментов в конечной композиции обычно неэффективно. Подгонка, известная также как «корректировка», служит для точного обеспечения требуемых свойств ЛКМ по вязкости, сухому остатку и оттенку.

Процесс изготовления лакокрасочных материалов многоступенчатый и требует использования специализированного оборудования, поэтому разработка необрастающего безбицидного покрытия должна быть воспроизводима не только в лабораторных, но и в заводских условиях. Таким образом выпуск пленкообразующего был запланирован на заводе ОАО «Соликамский завод «Урал», имеющем опыт синтеза разнообразных смол, выбор режима синтеза был произведен с учетом имеющегося оборудования и опыта.

Постановка задачи исследования

Проблема обрастания судов и кораблей различными растительными и животными микро- и макроорганизмами до настоящего времени не находит решения, которое бы полностью удовлетворяло требованиям с экологической и экономической точки зрения [98].

В процессе создания противообрастающих покрытий было выявлено отрицательное влияние органических бицидов, таких как соединения мышьяка, ртути, свинца, олова. Введение запрета на использование оловосодержащих бицидов привело к увеличению содержания меди в противообрастающих

покрытиях, а, следовательно, к увеличенному содержанию меди в Мировом океане. Несмотря на то, что медь менее токсична, чем оловосодержащие добавки, она также приводит к определенным экологическим проблемам, особенно заметным в закрытых пространствах.

Ужесточение требований к экологической безопасности покрытий создает нишу на рынке для создания экологически чистых гидрофобных необрастающих покрытий, не содержащих биоциды.

Безбиоцидные покрытия – покрытия, которые обеспечивают защиту от обрастания подводных поверхностей судов и морских сооружений без использования биоцидов.

Но в связи с тем, что разрабатываемые безбиоцидные покрытия в результате перегруппировки поверхности имеют низкий срок защиты от обрастания, необходимо создать материал и покрытие на его основе, способное сохранять свои поверхностные свойства в процессе эксплуатации.

Поэтому для создания безбиоцидных покрытий полимеры должны:

- иметь достаточное количество поверхностно-активных групп, которые могут обеспечивать поверхностную энергию в желаемом диапазоне, и которая достигается за счет модификации фтор и – кремнийорганических модификаторов;
- иметь плотную и твердую упаковку, для удержания поверхностно-активных групп на поверхности (сохранения поверхностных свойств);
- сохранять свои поверхностные свойства в процессе эксплуатации в морской среде.

В связи с вышеизложенным создание покрытий, способных защитить поверхность корпуса морского транспортного средства от обрастания на длительный срок (5 и более лет) и без использования биоцидов, является актуальной задачей.

Целью работы является разработка лакокрасочного покрытия с низкой поверхностной энергией для морских судов на основе эпоксидного

пленкообразователя за счет модификации олигомерами двухатомных фенолов, обеспечивающей длительную сохранность гидрофобных свойств, и фтор- и кремнийорганическими гидрофобизаторами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- определить степень влияния модификаторов, применяемых при синтезе эпоксидного пленкообразователя: олигомеров на основе двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина, гидрохинона), на твердость и плотность пленки;
- исследовать влияние содержания фторорганических гидрофобизаторов (перфторполиэфирных жидкостей и высокодисперсного фторопласта) и типа отвердителя (на основе низкомолекулярной полиамидной смолы и гамма-аминопропилтриэтоксисилана) на краевой угол смачивания покрытия;
- установить закономерность влияния плотности и твердости пленки на гидрофобность покрытия и способность сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации;
- провести сравнение значений поверхностной энергии, рассчитанных по экспериментальным данным краевого угла смачивания, для покрытий, полученных при различном сочетании модификаторов эпоксидного пленкообразователя, гидрофобизаторов и отвердителей. Выбрать оптимальные системы лакокрасочных материалов;
- разработать лабораторную технологию изготовления выбранных составов лакокрасочных материалов (эмалей на основе исследуемых модифицированных пленкообразователей, гидрофобизирующих добавок, пигментов и наполнителей), включающую температурно-временные условия процессов синтеза олигомеров и их эпоксидирования. Выполнить отработку разработанной технологии в промышленных условиях. Выполнить опытное окрашивание морского транспортного средства для работы в акватории Черного моря;

– исследовать влияние состава эмалей на физико-механические и поверхностные свойства покрытия (адгезию, шероховатость, твердость, плотность, эластичность при изгибе, устойчивость к истиранию, прочность при ударе);

– определить стойкость покрытий (включая сохранность гидрофобных свойств) к воздействию эксплуатационных факторов: температуры, морской воды и соляного тумана. Оценить защитные свойства ЛКП и устойчивость к микро- и макрообрастанию при натурных испытаниях в морской воде.

Объектом исследования является синтезируемый эпоксидный материал, модифицированный изомерами двухатомного фенола на основе резорцина/ пирокатехина/ гидрохинона и гидрофобизированный различными фтор- и кремнийорганическими гидрофобизаторами.

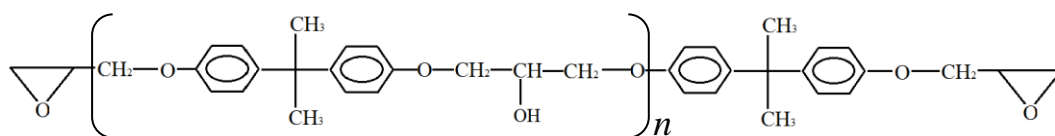
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ

2.1 Обоснование выбора химического состава исходных компонентов для синтеза пленкообразователя

Наиболее полным комплексом свойств, необходимых для водостойких противообрастающих покрытий, обладают покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей.

В данной работе рассмотрены эпоксидные пленкообразователи, модифицированные ароматически сопряженным гидроксифениленом. Исследования показали, что такие покрытия обладают высокой адгезией, превосходными барьерными, физико-механическими и электроизоляционными свойствами, низким внутренним напряжением и малой поверхностной энергией.

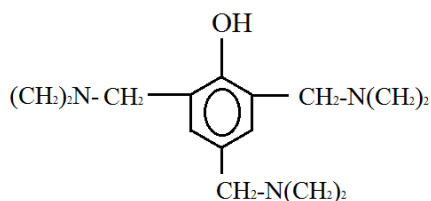
В качестве сырья для эпоксидирования олигомера была выбрана эпоксидная смола с химической структурой:



Эпоксидная смола представляет собой низковязкий (7-10 Па*с при $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, прозрачный олигомерный продукт на основе эпихлоргидрина и бисфенола А. Данные эпоксидные смолы имеют массовую долю эпоксидных групп 23,2–24,4%.

Учитывая, что данная реакция эпоксидирования выполняется методом прямого сплавления, а не в обычной щелочной среде или в растворе, в качестве катализатора

(ускорителя) было выбрано соединение – 2,4,6-тридиметил-аминометилфенола с химической структурой:



При проведении реакции в его присутствии происходит раскрытие оксиранового кольца, за счет чего и происходит реакция присоединения, при этом в конце реакции олигомер имеет массовую долю эпоксидных групп 9–10 %. Это позволяет получить целевой эпоксидированный олигомерный продукт с выходом до 90%.

Наличие эпоксидных групп в пленкообразователе придает покрытию дополнительную стойкость к коррозионным средам, а также повышает адгезию.

В качестве сырья для синтеза олигомеров, которыми будет проводиться модификация эпоксидной смолы, были выбраны двухатомные фенолы: резорцин, пирокатехин, гидрохинон (рисунок 2.1).

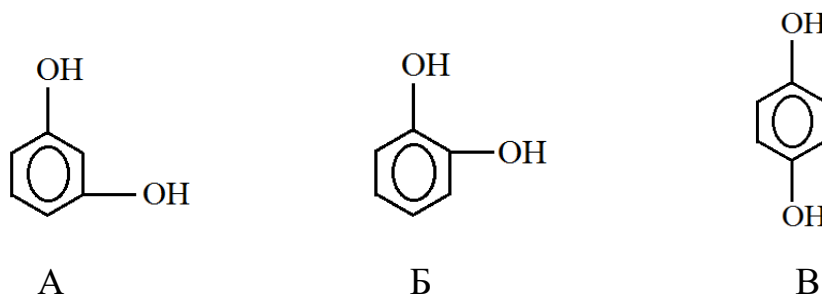


Рисунок 2.1 - Структурные формулы резорцина (а), пирокатехина (б), гидрохинона (в).

Данные двухатомные фенолы, имея одинаковую молекулярную формулу, отличаются температурами плавления, что свидетельствует о разной химической структуре. При вступлении в реакцию поликонденсации при температуре 250°C

двухатомные фенолы образуют термопластические ароматически сопряженные олигомеры со средней молекулярной массой 340 у.е.

Ароматическое сопряжение представляет собой прочную химическую связь, что объясняется делокализацией электронной плотности по длине олигомерного блока и наличием неспаренного электрона у некопланарно расположенных регулярных гидроксильных групп.

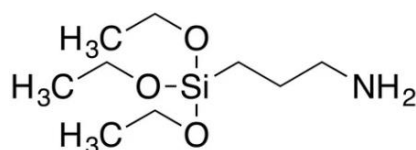
Общим признаком данных олигомеров являются высокие волокнообразующие свойства и нерастворимость в неполярных растворителях.

Основным различием олигомеров, полученных из различных изомеров двухатомного фенола, является длина ароматически сопряженной связи, что в свою очередь влияет на твердость пленки покрытия и, следовательно, на свойства материала: вязкость, эластичность, прочность. Чем темнее олигомер, тем длина ароматически сопряженной связи короче.

Самую короткую и прочную ароматически сопряженную связь имеет олигомер, полученный с использованием гидрохинона, а самую гибкую связь имеет олигомер, полученный с использованием резорцина.

Для формирования покрытия на основе синтезированного эпоксидного пленкообразующего, модифицированного ароматически сопряженным гидроксифениленом, использовали отвердители:

- Стандартный отвердитель № 5 (50 мас.% раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в этилцеллозольве).
- Отвердитель АГМ-9 (гамма-аминопропилтриэтоксисилан) с химической структурой:



В составе отвердителя АГМ-9 содержатся триэтоксисилановые группы, которые имеют низкое значение поверхностной энергии, и использование отвердителя позволяет ввести кремнийорганические добавки в покрытие без снижения его твердости, и тем самым увеличить значение краевого угла смачивания. Отвердитель № 5 является стандартным отвердителем и не имеет дополнительных гидрофобных групп.

Использование данных отвердителей позволит проверить влияние кремнийорганических групп на значение краевого угла смачивания покрытия.

2.2 Обоснование выбора модификаторов для регулирования поверхностной энергии пленкообразующего

На основании аналитического обзора литературы в Главе 1 параграфа 1.3 установлено, что наиболее эффективными модификаторами лакокрасочных материалов являются фтор- и кремнийорганические модификаторы.

И те, и другие обеспечивают высокий гидрофобизирующий эффект, сохраняющийся в процессе эксплуатации. При этом сохраняются и изначальные физико-механические и адгезионные свойства модифицируемых материалов. Однако следует отметить, что использование кремнийорганических модификаторов зачастую ухудшает твердость и когезионную прочность, а, следовательно, износостойкость покрытия.

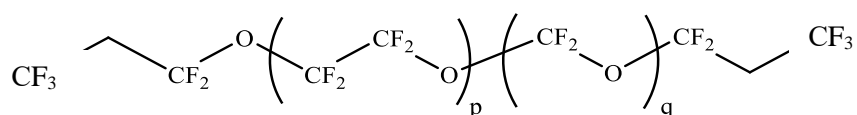
Поэтому главное внимание было уделено фторорганическим добавкам, т.к. основные требования к разрабатываемым покрытиям высокие физико-механические, барьерные, гидрофобные и износостойкие свойства.

Эффективность фторорганических добавок обусловлена наименьшей (из соединений, известных на сегодняшний день) поверхностной энергией фторуглеродных структур, в особенности групп CF_3 . Кроме того, наличие фторированных фрагментов как в полимерной матрице, так и в полимерных

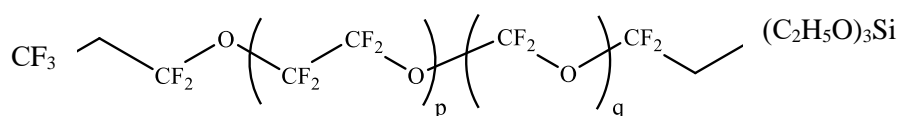
системах представляет большой интерес вследствие их особенных свойств, таких как химическая и термическая стойкость, атмосферостойкость, низкое поверхностное натяжение, электрические и антифрикционные свойства, обусловленные присутствием фтора. В то же время для модификации поверхностных свойств полимерных покрытий, как показано множеством научно-исследовательских работ, нет необходимости во введении значительных количеств дорогостоящего модификатора в объем пленок, так как процесс саморасплаивания основного пленкообразователя и фторсодержащей добавки при формировании полимерных покрытий обеспечивает получение гидрофобной поверхности при малых массовых концентрациях гидрофобизатора (~ 0,5–5,0 мас.%). Для данных систем сегрегация столь значительна, что химический состав поверхности полностью отличается от состава объема даже при очень малых концентрациях добавок.

В качестве модификаторов были выбраны:

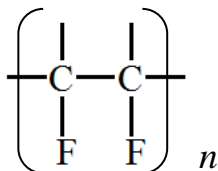
1. Перфторполиэфирные жидкости с различной молекулярной массой ~1000, 2200, 2800, 3400 и 4000 г/моль (ПФП 1000, ПФП 2200, ПФП 2800, ПФП 3400, ПФП 4000), представляющие собой бесцветную маслянистую жидкость с химической структурой:



2. Перфторполиэфирные жидкости с концевыми триэтоксисилановыми группами с различной молекулярной массой ~ 1000, 2200, 2800, 3400 и 4000 г/моль (ПФПС 1000, ПФПС 2200, ПФПС 2800, ПФПС 3400, ПФПС 4000), представляющие собой прозрачную желтоватую маслянистую жидкость с химической структурой:



3. Высокодисперсный фторопласт (марка XRENOL 2400). Представляет собой белый мелкодисперсный порошок, с размером частиц 1 мкм с химической структурой:



Данные модификаторы были использованы как добавки к разработанным эпоксидным пленкообразователям.

2.3 Основные стадии и оборудование для синтеза пленкообразующего

Синтез пленкообразующего в лабораторных условиях проводился в несколько стадий:

- 1) Синтез олигомера
- 2) Эпоксидирование олигомера

Основное оборудование, необходимое для выполнения синтеза следующее:

- трехгорлая колба на 1000 мл;
- мешалка металлическая с раскрывающимися лопастями с приводом электромотора на 220 В с регулятором вращения;
- термометр ртутный стеклянный со шлифом 14 и шкалой 0 - 300°C;
- капельница для загрузки серной кислоты;
- колбонагреватель с диапазоном регулирования температуры 20 - 400 °C;
- шариковый воздушный холодильник (теплообменник) на колбу со шлифом 24 мм;
- прямой холодильник для отгонки конденсационной воды со шлифом 14 мм;
- ловушка Дина-Старка со шлифом 14 мм;
- колба приемная для конденсационной воды со шлифом 14 мм.

Схема лабораторной установки приведена на рисунке 2.2.

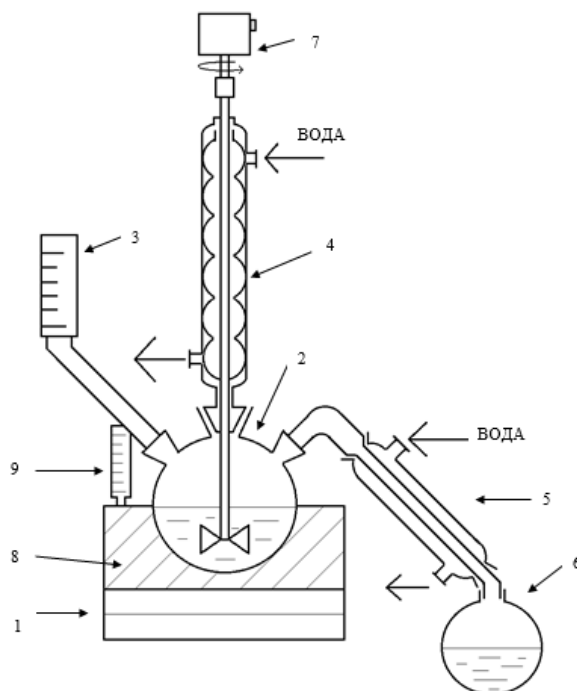


Рисунок 2.2 – Установка, используемая при синтезе и эпоксидировании олигомера:

1 – колба нагреватель, 2 – трехгорлая колба, 3 – воронка с серной кислотой, 4 – обратный холодильник, 5 – прямой холодильник, 6 – сборник воды, 7 – мотор с мешалкой, 8 – стеклоткань, 9 – ртутный термометр (при эпоксидировании олигомера термометр устанавливается в позицию 3).

2.4 Методики оценки технологических характеристик материала

Для оценки технологических, физико-механических и эксплуатационных характеристик лакокрасочных материалов и покрытий на их основе в большинстве случаев применяются стандартизированные методики, имеющие ранг ГОСТ или ISO.

Определение внешнего вида покрытия

Внешний вид оценивают визуально при естественном или искусственном дневном рассеянном свете, на расстоянии 300–500 мм от глаз наблюдателя.

Поверхность покрытия должна представлять собой однородную, гладкую пленку без кратеров, пор и посторонних включений.

Определение массовой доли нелетучих веществ

Массовую долю нелетучих веществ определяют в соответствии с ГОСТ Р 52487-2010. Суть метода заключается в определении разности массы навески до и после испытаний. Навески готового к применению материала в количестве 1 г сушат при температуре $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Рассчитывают среднее значение двух достоверных результатов параллельных испытаний и записывают в протоколе результат с точностью до 0,1%.

Определение массовой доли эпоксидных групп

Определение массовой доли эпоксидных групп материала выполняют по ГОСТ 12497-78 (обратный метод). Суть метода заключается в титровании раствором щелочи избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после реакции с эпоксидным соединением. Конечную точку определяют с помощью метилового красного индикатора.

Рассчитывают среднее значение двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать 0,25%.

Определение степени перетира

Степень перетира определяют по ГОСТ Р 52753-2007. Суть метода заключается в заполнении пробой клинообразного паза прибора «Клин» (гриндометр) и определении глубины паза в микрометрах, в месте видимых частиц на поверхности слоя эмалей.

Чистый и сухой прибор устанавливают на гладкую горизонтальную поверхность. Помещают образец испытуемого материала в количестве, достаточном для заполнения всего паза так, чтобы он несколько переливался через края паза, избегая при этом попадания пузырьков воздуха. Затем берут скребок, зажав его между большими и остальными пальцами обеих рук, и устанавливают лезвие перпендикулярно к поверхности прибора за самым глубоким концом паза. При этом

длина скребка должна быть параллельна ширине прибора. С небольшим нажимом скребок перемещают под углом 90° по измерительной поверхности плиты от максимальной глубины паза за нуль с равномерной скоростью в течение 1–2 секунд. При этом паз должен быть полностью заполнен образцом для испытаний, а избыток удален. Поверхность слоя испытуемого материала сразу же (в течение 6 с) осматривают на свету при направлении взгляда перпендикулярно к длине паза, под углом зрения не более 30° и не менее 20° , и определяют положение частиц в пазе, где они стали видимыми. Отмечают точку, где впервые появились частицы. Степень перетира определяют по верхней границе полосы шириной 3 мм поперек паза, на которой видны от 5 до 10 частиц. Отдельные частицы, расположенные вне границы основного количества частиц, не учитываются.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение трех параллельных испытаний, допускаемые расхождения между которыми не превышают $\pm 15\%$.

Определение условной вязкости

Определение условной вязкости лакокрасочного материала выполняют по ГОСТ 8420-74. За условную вязкость принимают время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого материала через калиброванное сопло вискозиметра ВЗ-246.

Вискозиметр помещают в штатив и с помощью уровня устанавливают в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставят сосуд. Отверстие сопла закрывают пальцем, испытуемый материал наливают в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Наполняют вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки воздуха удаляют при помощи стеклянной пластинки или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовалась воздушной прослойки. Открывают отверстие сопла и одновременно

с появлением испытываемого материала из сопла включают секундомер. В момент первого прерывания струи испытываемого материала секундомер останавливают и отсчитывают время истечения. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов не менее трех измерений времени истечения в секундах.

Определение жизнеспособности материала после смешения компонентов

Жизнеспособность эмалей определяли по ГОСТ Р 53653-2009. Метод определения жизнеспособности заключается в измерении условной вязкости материала по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм сразу после смешения компонентов, затем после выдержки испытываемой пробы при заданной температуре в течение определенного времени.

Испытание проводят при температуре окружающего воздуха $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Берут по две параллельные пробы смеси компонентов и выдерживают 6 часов в термостате при заданной температуре. Материал пригоден к использованию, если вязкость пробы, измеренная по истечении заданного времени, превышает исходную в допустимых пределах.

Критерием потери жизнеспособности считалось нарастание условной вязкости ЛКМ не более, чем на 10 с.

2.5 Методики исследований свойств покрытий

Определение прочности при ударе методом падающего груза

Определение прочности при ударе выполняют по ГОСТ 4765-73.

Суть метода заключается в оценке сопротивления сухой пленки лакокрасочного материала растрескиванию или отслаиванию от окрашенной поверхности под действием деформации, вызванной падающим грузом.

Испытания выполняют при температуре $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65\pm 5)\%$. Проверяют, чтобы направляющая трубка находилась в вертикальном положении. Присоединяют груз, чтобы получить требуемую нагрузку. Регулируют высоту падения до требуемой точки отпуска (используя градуировку направляющей трубки) и фиксируют в этом положении груз. Помещают испытуемую пластинку на наковальню окрашенной стороной вверх. Удерживают испытуемую пластинку рукой или с помощью прижимной втулки. Отпускают груз и дают ему упасть на испытуемую пластинку. Исследуют покрытие с помощью лупы с 10-кратным увеличением. Фиксируют в протоколе появление на покрытии испытуемой пластинки трещин или отслоений от окрашиваемой поверхности. Испытание повторяют еще четыре раза в различных точках, чтобы в целом получить пять падений. Покрытие удовлетворяет требованиям, если, по крайней мере, в четырех из пяти точек не было растрескивания или отслаивания от окрашиваемой поверхности.

Определение эластичности пленки при изгибе

Определение эластичности пленки при изгибе выполняется по ГОСТ 6806-73.

Метод заключается в определении минимального диаметра металлического цилиндрического стержня, изгибание на котором окрашенной металлической пластинки не вызывает механического разрушения или отслаивания пленки. Испытания проводят при $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности $(65\pm 5)\%$. Пластину накладывают на стержень наибольшего диаметра (20 мм) покрытием наружу и, плотно прижимая ее к стержню, плавно изгибают в течение 1–2 с на 180° вокруг стержня. Затем покрытие в месте изгиба рассматривают в лупу с 4-кратным увеличением на наличие трещин и отслаивания. Если эти дефекты отсутствуют, то производят изгибание пластинки каждый раз в другом месте последовательно от стержня большего диаметра к меньшему до тех пор, пока не будут обнаружены указанные выше дефекты. За результат испытания принимают минимальный

диаметр стержня в миллиметрах, при изгибании образца на котором испытываемая пленка осталась неповрежденной.

Оценку эластичности пленки при изгибе на металлическом стержне производят после испытания трех пластинок на одном и том же стержне.

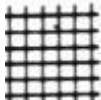
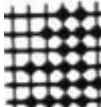
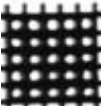
Результат испытания должен совпадать не менее, чем для двух испытываемых пластинок, если совпадение не достигнуто, испытание повторяют на шести образцах. При оценке результатов не принимают во внимание состояние поверхности на расстоянии до 5 мм от края пластинки.

Определение адгезии покрытия

Определение адгезии проводят по ГОСТ 15140-78 методом решетчатых надрезов. Суть метода заключается в нанесении на готовое лакокрасочное покрытие решетчатых надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по четырехбалльной системе.

Испытание проводят на двух образцах и не менее, чем на трех участках поверхности каждого образца при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$. На каждом испытываемом участке поверхности образца на расстоянии от края не менее 10 мм делают режущим инструментом по линейке не менее 6 параллельных надрезов до металла. Аналогичным образом делают надрезы в перпендикулярном направлении. В результате на покрытии образуется решетка из квадратов одинакового размера. После нанесения надрезов отслоившиеся кусочки покрытия удаляют мягкой кистью. Контроль прорезания покрытия до металла осуществляется при помощи лупы. Адгезию оценивают в соответствии с таблицей 2.1, используя при необходимости лупу.

Таблица 2.1 - Адгезия покрытия в баллах

Балл	Описание поверхности лакокрасочного покрытия после нанесения надрезов в виде решетки	Внешний вид покрытия
1	Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решетки.	-
2	Незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки. Нарушение наблюдается не более, чем на 5% поверхности решетки.	
3	Частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решетки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее, чем на 5% и не более, чем на 35% поверхности решетки.	
4	Полное отслаивание покрытия или частичное, превышающее 35% поверхности решетки.	

За результат испытания принимают значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, определенных на всех испытуемых участках поверхности двух образцов; при этом расхождение между значениями не должно превышать 1 балл. При расхождении значений адгезии, превышающем 1 балл, испытание повторяют на том же количестве образцов и принимают среднее округленное значение, полученное по четырем образцам, за окончательный результат. При равной повторяемости двух значений адгезию оценивают по большему значению.

Определение времени высыхания до степени 3

Испытания покрытий проводят в соответствии с ГОСТ 19007-73.

Суть метода заключается в определении промежутка времени от нанесения лакокрасочного материала до момента, когда происходит формирование покрытия с определенной степенью высыхания пленки при заданной толщине лакокрасочного слоя и при определенных условиях сушки. Испытание проводят

при температуре окружающего воздуха $(20\pm 2)^\circ\text{C}$. На окрашенную пластину помещают чистыми руками или пинцетом листок бумаги. На листок бумаги накладывают резиновую пластинку, в середине которой устанавливают гирю массой 200 г. Через (60 ± 2) с снимают гирю и резиновую пластинку, а окрашенную пластину с листком бумаги ребром свободно бросают с высоты 28–32 мм на деревянную поверхность. Если при этом листок не прилипает к покрытию, то степень высыхания 3 достигнута. За результат испытания принимают время в минутах, часах или сутках, необходимое для достижения степени 3. При этом необходимая степень считается достигнутой, если из трех параллельных определений не менее двух соответствуют данной степени высыхания. Время высыхания вычисляют как среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышают $\pm 15\%$.

Определение твердости покрытия по маятниковому прибору

Определение твердости покрытия выполняют по ГОСТ 5233-89.

Суть метода заключается в определении времени (числа колебаний) в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещенного на покрытие, уменьшается от 6° до 3° . Испытания выполняют при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65\pm 5)\%$. Испытуемый образец помещают на столик прибора, который плавно поднимают до соприкосновения с опорными шариками маятника. Проверяют установку маятника в нулевое положение. Маятник А отклоняют на 6° , не допуская бокового смещения опоры, и фиксируют с помощью ограничителя хода. Маятник освобождают и определяют число колебаний по показанию счетчика при прекращении отсчета колебаний, после чего столик отпускают, пластинку передвигают и повторяют испытание. Измерение проводят не менее чем на трех участках пластинки. За результаты испытания принимают среднее арифметическое полученных результатов измерения числа колебаний маятника на испытуемом образце.

Определение водопоглощения пленки на окрашиваемой поверхности

Испытания покрытий проводят в соответствии с ГОСТ 21513-76.

Суть метода заключается в определении массы воды, поглощенной лакокрасочной пленкой на окрашенной поверхности, погруженной в воду при определенных температуре и времени испытания. Пластинки с покрытием свободно располагают на расстоянии 10 мм друг от друга, опускают крючком из медной проволоки в ванночку, наполненную дистиллированной водой с температурой $(20\pm 2)^\circ\text{C}$. Пластинки должны быть полностью погружены в воду. Пузырьки воздуха, появившиеся на покрытии после погружения образца в воду, удаляют мягкой кисточкой. Через сутки пластинки вынимают из воды, осушают фильтровальной бумагой, помещают в предварительно взвешенный стаканчик, закрывают крышкой и снова взвешивают. За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должно превышать 10% относительно среднего результата, вычисляемого водопоглощения.

Определение шероховатости покрытия

Испытания покрытий проводят в соответствии с ГОСТ 2789-73.

Суть метода заключается в определении высоты и частоты неровностей рельефа лакокрасочного покрытия. Для определения шероховатости поверхности используют цифровой профилемер. Замеры проводят на трех образцах покрытий.

Определение удельного износа покрытия

Испытания покрытий проводят в соответствии с ASTM D4060.

Суть метода заключается в определении стойкости к истиранию (абразивному износу) лакокрасочных покрытий, нанесенных на металлическую подложку, с помощью абразивной машины при воздействии абразивных колес, находящихся под нагрузкой. Износостойкость покрытий оценивают по следующим показателям: потеря массы, удельный износ ЛКП. Испытания проводят при температуре окружающего воздуха $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(50\pm 5)\%$.

Образцы с покрытием взвешивают с точностью 0,1 мг. Стойкость покрытия к истиранию выражают потерей масса образца при истирании в течение 1000 циклов абразивными колесами CS-17 при нагрузке на них 1000 г. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение трех определений потери массы. Испытания проводили на абразивной машине типа TaberAbraser.

Определение краевого угла смачивания покрытия

Испытания покрытий проводят в соответствии с Методика № 09.027-2012/М-01.

Гидрофобно-гидрофильные свойства и структуру поверхности оценивают по контактному краевому углу смачивания поверхности жидкостью представленному на рисунке 2.3. Краевые углы смачивания определяют методом проектирования капли на экран. Покрытие считается гидрофобным, если краевой угол смачивания превышает 90° .

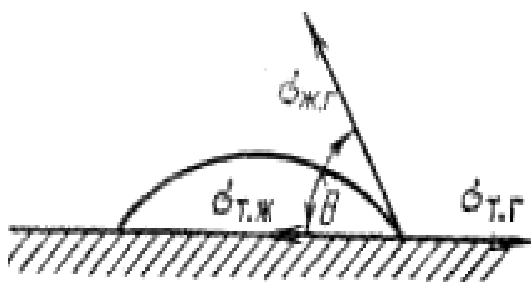


Рисунок 2.3 – Смачиваемость твердого тела жидкостью

Для оценки краевого угла смачивания и поверхностной энергии был использован прибор OCA 15 ES фирмы Dataphysics (Германия).

На основании результатов измерения краевых углов смачивания покрытий определяли универсальную характеристику поверхности – значение поверхностной энергии, наличие которой является следствием нескомпенсированности энергии когезии на поверхности границы фаз твердое тело/воздух. Поверхностная энергия твердых тел рассчитывается по формуле:

$$\gamma_t = 1/2\gamma_{ж}(1 + \cos\theta) \quad (2.1)$$

где:

$\gamma_{\text{т}}$ – поверхностная энергия пленки, мДж/м²;

$\gamma_{\text{ж}}$ – поверхностная энергия тестовой жидкости, которой являлась вода, для которой $\gamma_{\text{ж}} = 72,7$ мДж/м².

2.6 Методики исследований стойкости покрытия к воздействию эксплуатационных внешних факторов

Определение стойкости покрытия к воздействию окружающей среды при пониженной температуре

Определение стойкости покрытия к воздействию окружающей среды при пониженной температуре выполняют по ГОСТ 9.401-91 (метод А).

Суть метода заключается в оценке внешнего вида покрытия и определении адгезии по ГОСТ 15140-78 после воздействия пониженной температуры в течение заданного времени. Образцы помещают в камеру холода и выдерживают при температуре минус $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем определяют адгезию методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 с единичным квадратом 2×2 в течение 20–25 с после извлечения из камеры. Покрытие считают стойким к воздействию окружающей среды при пониженной температуре, если адгезия покрытия после испытаний составляет не более балла 3 на двух образцах из трех.

Определение стойкости покрытия к воздействию окружающей среды при повышенной температуре

Определение стойкости покрытия к воздействию окружающей среды при повышенной температуре выполняют по ГОСТ Р 53651-2009.

Суть метода заключается в оценке внешнего вида покрытия и определении адгезии по ГОСТ 15140-78 после воздействия повышенной температуры в течение заданного времени. Образцы помещают в низкотемпературную электропечь (электрошкаф) и выдерживают при температуре $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. После окончания испытания образцы вынимают из электрошкафа и охлаждают до

температуры $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Затем определяют адгезию методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 с единичным квадратом 2×2 мм. Покрытие считают стойким к воздействию окружающей среды при пониженной температуре, если адгезия покрытия после испытаний составляет не более балла 3 на двух образцах из трех.

Определение стойкости покрытия к воздействию окружающей среды при перепаде температур

Определение стойкости покрытия к воздействию окружающей среды при перепаде температур выполняют по ГОСТ 27037-86.

Суть метода заключается в оценке внешнего вида покрытия и определении адгезии по ГОСТ 15140-78 после воздействия перепада температур в течение заданного времени. Образцы помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, затем образцы переносят в камеру холода и выдерживают при температуре минус $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Образцы извлекают из камеры холода и выдерживают при температуре $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин, одновременно производят осмотр внешнего вида покрытий. Цикл повторяют 10 раз. Время переноса образцов из камеры в камеру составляет 2 мин. После испытаний с образцов фильтровальной бумагой удаляют влагу. Затем определяют адгезию методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 с единичным квадратом 2×2 мм. Покрытие считают стойким к воздействию окружающей среды при перепаде температур, если адгезия покрытия после испытаний составляет не более балла 3 на двух образцах из трех.

Определение стойкости системы покрытий к воздействию соляного тумана

Испытания покрытий проводят в соответствии с ISO 12944-6:1998 в камере соляного тумана (ISO 9227:2006) в течение 720 ч.

Суть метода заключается в контроле скорости распространения коррозии от надреза при воздействии соляного тумана (по ISO 9227) и определении при этом степени разрушения лакокрасочного покрытия. Испытуемые образцы размещают в

камере лицевой поверхностью вверх под углом $(20\pm 5)^\circ\text{C}$ к вертикали. Образцы располагают таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом или с камерой, а на экспонируемую поверхность свободно попадал распыляемый раствор. Образцы в камере размещаются на одном уровне, чтобы капли раствора не могли стекать с пластинок или их подставок на другие образцы, размещенные ниже. Температура внутри камеры должна быть $(35\pm 2)^\circ\text{C}$. Средняя скорость сбора раствора в каждый сборник для горизонтально собирающей площади 80 см^2 (воронка $\text{Ø } 100\text{ мм}$), измеряемая не реже чем через каждые 24 часа, должна составлять 1–2,5 мл/ч. Концентрация хлорида натрия в каждом сборнике должна составлять $(50\pm 10)\text{ г/л}$, $\text{pH} = 6,5\text{--}7,2$. Периодически проводят визуальный осмотр образцов, не повреждая испытуемых поверхностей покрытия. Время осмотра не должно превышать 30 мин. Осмотры должны выполняться не чаще 1 раза в 24 часа и должны проводиться, по возможности, в одно и то же время дня. Образцы в течение осмотра не должны полностью высохнуть.

В конце установленного периода испытуемые образцы, промывают водопроводной водой от соляного раствора и просушивают фильтровальной бумагой. Сразу же оценивают внешний вид по стандартам ISO 4628, ч. 2–5 на наличие пузырей, трещин, коррозии и др. дефектов. Осмотр состояния покрытия производят с помощью лупы при 10-кратном увеличении. После чего покрытие вокруг надреза размягчают смывкой и удаляют с образца, осторожно поднимая пленку покрытия лезвием, не повреждая зону, прилегающую к надрезу и оценивают величину распространения коррозии от надреза и потерю адгезии.

Значение распространения коррозии от надреза определяют по среднему значению, рассчитанному с учетом максимального поражения через каждые 10 мм линии надреза.

Значение распространения коррозии от надреза (M) в миллиметрах вычисляют по формуле:

$$M = (C - W) / 2 \quad (2.2)$$

где:

C – общая ширина распространения коррозии, мм.

$$C = \frac{\sum c_{i\max}}{n}$$

$C_{i\max}$ – максимальная ширина распространения коррозии на каждом участке линии надреза длиной 10 мм;

n – число участков линии надреза длиной 10 мм; $n=4-5$;

w – ширина первоначального надреза, равная 0,2 мм.

До и после испытаний контролируют адгезию покрытия методом решетчатых надрезов в соответствии с ISO 2409:2013.

Покрытие считается выдержавшим испытания, если:

а) после испытаний покрытие не имеет дефектов, оцениваемых в соответствии с ISO 4628, ч. 2-5:2003;

б) после испытаний ширина распространения коррозии подложки от надреза не более 2 мм;

в) адгезия методом решетчатых надрезов до и после испытаний не более балла 2.

Определение стойкости системы покрытий в морской воде

Определение стойкости покрытий в морской воде выполняют в соответствии с ISO 2812-2:2007.

Суть метода заключается в определении внешнего вида, защитных свойств покрытий и определении адгезии по ISO 2409:2013 после воздействия 5%-ного раствора NaCl в установке с аэрацией в течение заданного времени.

Установку для испытаний заполняют раствором хлористого натрия (50 г NaCl в дм^3 воды). Затем в емкость установки помещают кассеты с образцами таким образом, чтобы разместить образцы под углом 15-20° к вертикали, на расстоянии не менее 30 мм друг от друга, от стен и от дна резервуара, при этом образцы должны

быть погружены в раствор на $3/4$ длины. Испытания проводят при температуре $(40\pm 1)^\circ\text{C}$. Образцы периодически меняют местами. Промежуточные осмотры образцов проводят через каждые 250 часов. Продолжительность испытаний для покрытий со средним сроком службы (от 5 до 15 лет) в соответствии с ISO 12944-6:1998 составляет 2000 ч. При промежуточных осмотрах образцы извлекают из емкости, промывают водопроводной водой, высушивают фильтровальной бумагой и оценивают внешний вид покрытия в соответствии с ISO 4628, ч. 2-5:2003. При окончательном осмотре дополнительно определяют адгезию методом решётчатых надрезов по ISO 2409:2013.

Покрытие считается выдержавшим испытания, если после 2000 часов непрерывного погружения в воду (ISO 2812-2:2007) покрытие не имеет дефектов, оцениваемых в соответствии с ISO 4628, ч.2-5:2003, а оценка адгезии методом решётчатых надрезов в соответствии с ISO 2409:2013 не более, чем балл 2.

Выводы к главе 2

1. Работа выполнена с использованием современного исследовательского оборудования, программных средств и методик, в том числе и методики исследований стойкости покрытия к воздействию эксплуатационных внешних факторов.

2. Использование современного исследовательского оборудования: абразивной машины типа TaberAbraser, прибора для определения краевого угла смачивания и поверхностной энергии прибор OCA 15 ES фирмы Dataphysics (Германия), а также климатических камер (камеры соляного тумана, камеры тепла и холода), позволяет выполнить поставленные цели и задачи диссертационной работы и обеспечить высокую достоверность полученных результатов.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ ПОКРЫТИЙ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

В данной главе были представлены результаты изготовления лабораторных партий пленкообразователя с низкой поверхностной энергией.

Для создания безбиоцидных покрытий полимеры должны иметь:

- достаточное количество поверхностно-активных групп, которые могут обеспечивать поверхностную энергию в желаемом диапазоне;
- плотную и твердую упаковку, для удержания поверхностно-активных групп на поверхности (сохранения поверхностных свойств);
- поверхностные свойства должны сохранять свои свойства в процессе эксплуатации в морской среде.

В качестве гидрофобизаторов, которые отвечают за наличие достаточного количества поверхностно-активных групп на поверхности, были выбраны перфторполиэфирные жидкости, перфторполиэфирные жидкости с концевыми триэтоксисилановыми группами с различной молекулярной массой и высокодисперсный фторопласт.

Принцип действия гидрофобизации заключается в том, что модификатор вводится непосредственно в эпоксидное плёнкообразующее, а так как перфторполиэфирные жидкости и высокодисперсный фторопласт обладают меньшим поверхностным натяжением по сравнению с используемым с ними в композиции эпоксидным пленкообразователем, модификатор мигрирует в приповерхностные слои покрытия. В результате покрытие становится градиентным: верхний слой покрытия обогащен гидрофобными модификаторами,

что придает покрытию низкую поверхностную энергию, нижний слой покрытия обладает хорошей адгезией полимер/субстрат за счет эпоксидного пленкообразователя.

Для определения оптимального количества гидрофобизатора в покрытии необходимо изучить влияние процентного содержания и молекулярной массы добавок на поверхностную энергию покрытия.

Одним из необходимых свойств таких покрытий является свойство сохранять свои поверхностные свойства в процессе эксплуатации, а как известно, поверхностная энергия имеет тенденцию к снижению в процессе эксплуатации за счет вымывания или миграции гидрофобизатора в глубь покрытия.

Для предотвращения «движения» гидрофобизатора в покрытии необходимо увеличить плотность пленки пленкообразующего за счет модификации пленкообразующего в процессе синтеза.

В качестве модификаторов пленкообразующих были выбраны олигомеры двухатомного фенола. Они имеют ароматическое сопряжение, что увеличивает твердость покрытия, а также, обладая разветвленной химической структурой, создают покрытие с большей плотностью.

Для оценки эффективности модификации пленкообразующего и его гидрофобизации были проведены ускоренные лабораторные испытания имитирующие условия эксплуатации покрытия в морской воде.

3.1 Синтез пленкообразователя в лабораторных условиях

Разработка необрастающего покрытия проводилась в несколько этапов.

Схема получения безбицидного покрытия с низкой поверхностной энергией представлена на рисунке 3.1.

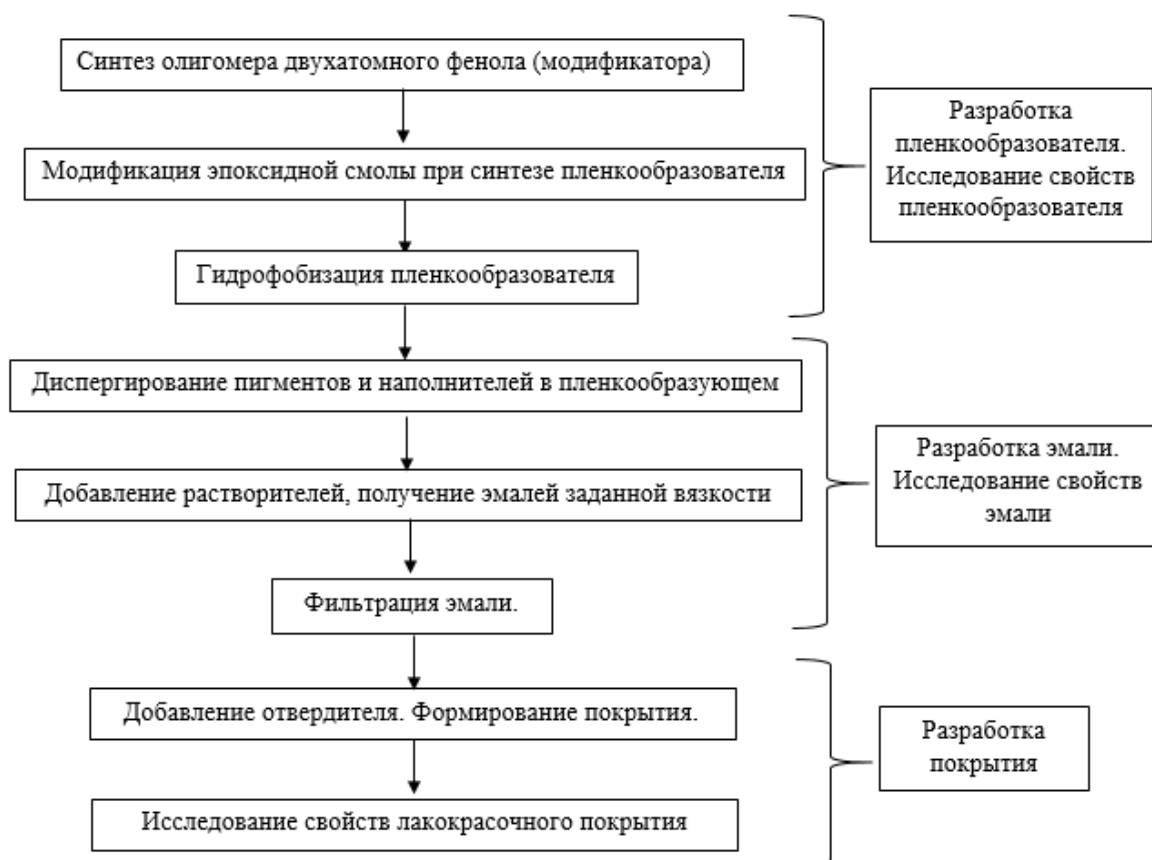


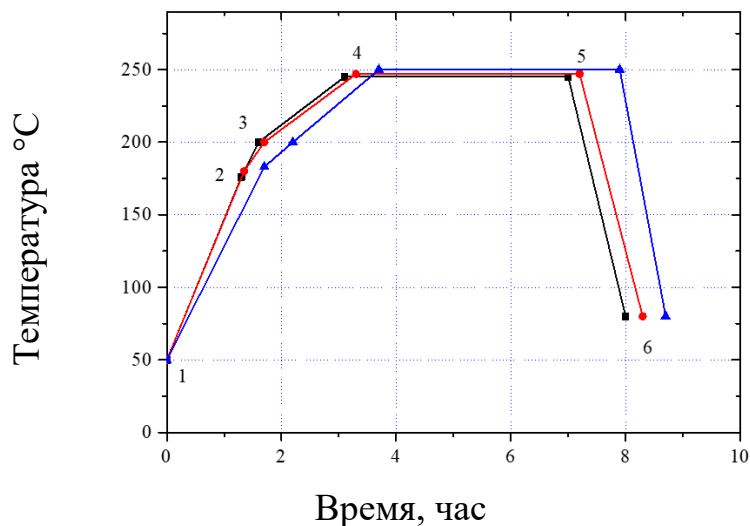
Рисунок 3.1 - Схема получения безбицидного покрытия с низкой поверхностной энергией

Синтез двухатомного фенола (гидрохинон, резорцин и пирокатехин) был проведен путем реакции поликонденсации при температуре 240°C , в течение 8–9 часов (рисунок 3.2). В качестве катализатора использовалась серная кислота, которая добавлялась при температуре 180°C . В процессе протекания реакции выделялась реакционная вода, о завершении реакции свидетельствует прекращение выделения потока реакционной воды.

На основании синтеза было установлено, что, несмотря на разную температуру плавления изомеров (гидрохинон – 174°C , резорцин – 110°C , пирокатехин – 105°C), реакция поликонденсации протекала одинаково и при одной и той же температуре для всех рассмотренных олигомеров. Было отмечено, что олигомеры приобретают различную окраску в зависимости от того, какой

двухатомный фенол был использован во время синтеза (гидрохинон – черный цвет, резорцин – красно-коричневый цвет, пирокатехин – темно-коричневый цвет).

Температурно-временной график процесса синтеза представлен на рисунке 3.2.



- Протекание реакции синтеза олигомера пирокатехина;
- Протекание реакции синтеза олигомера резорцина;
- ▲ Протекание реакции синтеза олигомера гидрохинона.

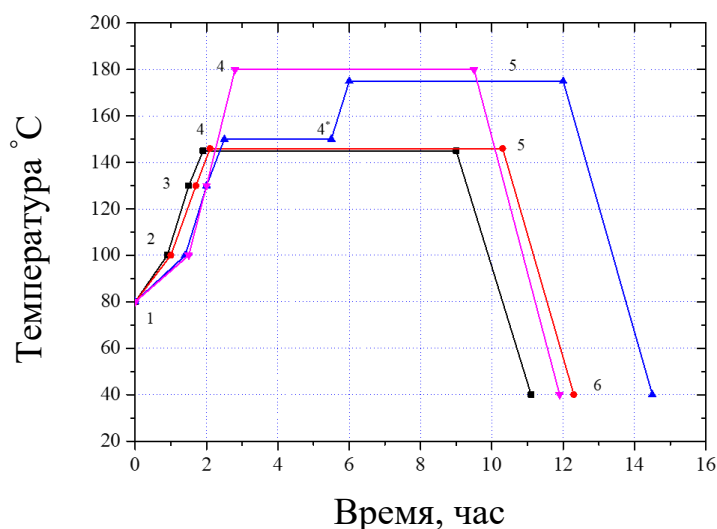
Рисунок 3.2 - График процесса синтеза олигомера:

1 – загрузка двухатомного фенола; 2 – введение серной кислоты; 3 – начало реакции поликонденсации; 4–5 – выдержка при заданной температуре; 5 – окончание реакции поликонденсации, начало охлаждения; 6 – слив олигомера.

В эпоксидную смолу добавлялся синтезированный олигомер в количестве 20% и ускоритель. Реакцию эпоксидирования с введением эпоксидной смолы и ускорителя в олигомер резорцин и пирокатехин проводили при температуре 140–150°C, в олигомер гидрохинона, вследствие медленного протекания реакции поднимали температуру реакции до 170–180°C (рисунок 3.3). В процессе нагрева

производился отбор проб каждый час для определения массовой доли эпоксидных групп, снижение доли эпоксидных групп свидетельствовало о начале реакции эпоксидирования. Когда массовая доля эпоксидных групп достигает 9–11%, процесс считался законченным.

Температурно-временной график процесса эпоксидирования олигомера представлен на рисунке 3.3.



- Протекание реакции эпоксидирования олигомера на основе пирокатехина;
- Протекание реакции эпоксидирования олигомера на основе резорцина;
- ▲ Протекание реакции эпоксидирования олигомера на основе гидрохинона;
- ▼ Протекание реакции эпоксидирования олигомера на основе гидрохинона с добавлением тетрабромдифенилолпропана.

Рисунок 3.3 - График процесса эпоксидирования олигомера:

1 – загрузка олигомера; 2 – введение ускорителя; 3 – начало реакции эпоксидирования, подъем температуры за счет экзотермической реакции; 4–5 – выдержка при заданной температуре; 4* – повышение температуры реакции; 5 – окончание реакции эпоксидирования, получение положительных результатов анализа по содержанию массовой доли эпоксидных групп; 5–6 – загрузка этилцеллозолява, ксилола; 6 – добавление ацетона, слив пленкообразователя.

Было изготовлено четыре лабораторных образца пленкообразователя на основе различных двухатомных фенолов (резорцин, пирокатехин, гидрохинон,) по 1 кг каждого:

- Эпоксидный пленкообразователь, модифицированный олигомером на основе резорцина (По.Рц);
- Эпоксидный пленкообразователь, модифицированный олигомером на основе пирокатехина (По.Пр);
- Эпоксидный пленкообразователь, модифицированный олигомером на основе гидрохинона (По.Гд);
- Эпоксидный бромированный пленкообразователь, модифицированный олигомером на основе гидрохинона, – По.Гд.Бр.

Основное отличие в получении пленкообразователя По.Гд.Бр заключается в том, что при эпоксидировании дополнительно с эпоксидной смолой добавлялся тетрабромдифенилолпропан, для дополнительного «усиления» пленки пленкообразователя и увеличения ее плотности.

На полученных образцах пленкообразователей были определены следующие показатели качества: контроль внешнего вида (визуальный контроль), массовая доля эпоксидных групп, массовая доля нелетучих веществ, реологические характеристики. Основным различием пленкообразователей, полученных из различных изомеров двухатомного фенола, является плотность и твердость пленки. Испытания выполняли в соответствии с ГОСТами и стандартами, описанными в Главе 2. Результаты испытаний приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Общие технические показатели качества пленкообразующих

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя				ГОСТ
		По.Рц	По.Пр	По.Гд	По.Гд.Бр	
1	Внешний вид	Однородная жидкость без механических включений				Оценивают визуально при

№ п/ п	Наименование показателя	Значение показателя				ГОСТ естественном или искусственном рассеянном свете
		По.Рц	По.Пр	По.Гд	По.Гд.Бр	
2	Цвет	красно- коричне вый	темно- коричне вый	черный	черный	
3	Массовая доля эпоксидных групп, %	10	9	10	10	ГОСТ 12497
4	Массовая доля нелетучих веществ,%	59	61	63	66	ГОСТ 31939
5	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0±0,5) °С, с	51	54	57	60	ГОСТ 8420
6	Твердость покрытия по маятниковому прибору, у.е.	0,5	0,6	0,7	0,9	ГОСТ 5233
7	Плотность пленки пленкообразующего, г/см ³	1,2	1,3	1,5	1,6	-
8	Время высыхания покрытия до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	14	14	14	14	ГОСТ 19007
9	Срок годности (жизнеспособность) лака после смешения компонентов при температуре (20±2)°С, ч, не менее	6	6	6	6	ГОСТ Р 53653

Так как синтезированные пленкообразователи имеют одинаковую химическую природу, будем считать, что более плотная структура свидетельствует о более прочных связях. Поэтому основным показателем, по которому оценивали влияние химической структуры на свойства пленкообразующего и эмали, выбрали плотность пленки пленкообразующего/эмали.

3.2 Влияние модификаторов на краевой угол смачивания покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей. Выявление зависимости влияния твердости пленки пленкообразователей на краевой угол смачивания покрытия

Для выбора наиболее эффективного модификатора и оптимального количества его введения готовили различные композиции на основе полученных пленкообразователей (По.Рц, По.Пр, По.Гд, По.Гд.Бр.) и определяли краевой угол смачивания полученных покрытий.

В качестве гидрофобизаторов использовали:

- перфторполиэфирные жидкости с различной молекулярной массой и процентным содержанием от 1 до 5%;
- перфторполиэфирные жидкости с триэтоксисилановыми группами с различной молекулярной массой и процентным содержанием от 1 до 5%.
- высокодисперсный фторопласт (марка XRENOL 2400) с процентным содержанием 1 до 5%.

В качестве отвердителей использовали:

- отвердитель № 5 (50% раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в этилцеллозольве);
- отвердитель АГМ-9 (гамма-аминопропилтриэтоксисилан).

Лаковое покрытие для испытаний получали нанесением слоя разработанных пленкообразователей на подготовленную поверхность подложек и последующей сушкой этого слоя.

Перед применением в пленкообразователь вводили отвердитель в соотношении: на 100 мас. ч. пленкообразующего – 17 мас. ч. отвердителя. Смесь тщательно перемешивали в течение 5 мин и выдерживали в течение 20 минут. Затем полученные материалы (лаки) наносили на подготовленные образцы (подложки) в условиях лабораторного помещения при температуре 20–22°C и

относительной влажности воздуха 60–65% кистью и методом налива (для определения гидрофобно-гидрофильных свойств лаковых покрытий).

Пленкообразователи легко наносились кистью, хорошо смачивали поверхность и имели хороший розлив. Нанесенное на подложку плёнкообразующее сушилось до степени 3 по ГОСТ 19007-73. После высыхания замерялась толщина полученных покрытий и проводились дальнейшие комплексные лабораторные испытания свойств, полученных пленкообразующих.

Изначальный краевой угол смачивания пленок на основе полученных пленкообразователей, сформированных с использованием отвердителя №5/отвердителя АГМ-9:

- эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина, – 56°/58° (По.Рц);
- эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе пирокатехина, – 62°/63° (По.Пр);
- эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, – 70°/72° (По.Гд);
- эпоксидного бромированного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, – 70°/72° (По.Гд.Бр).

3.2.1 Исследование влияния высокодисперсного фторопласта на краевой угол смачивания покрытий на основе эпоксидных пленкообразователей

Было изучено влияние процентного содержания высокодисперсного фторопласта и плотности пленки упаковки на краевой угол смачивания покрытий на основе эпоксидных пленкообразователей, сформированных с использованием различных отвердителей.

В качестве гидрофобизаторов использовали высокодисперсный фторопласт с процентным содержанием от 1 до 5%.

В качестве отвердителей использовали:

- отвердитель № 5 (50% раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в этилцеллозольве);
- отвердитель АГМ-9 (гамма-аминопропилтриэтоксисилан).

Результаты исследований представлены на рисунках 3.4 - 3.6.

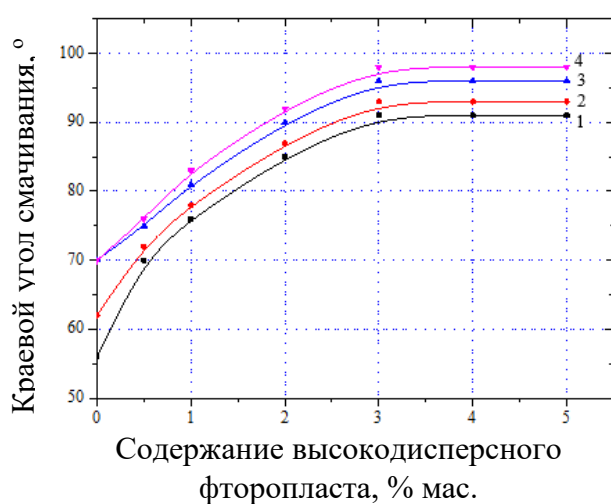


Рисунок 3.4 - Влияние процентного содержания высокодисперсного фторопласта на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами (отвердитель № 5)

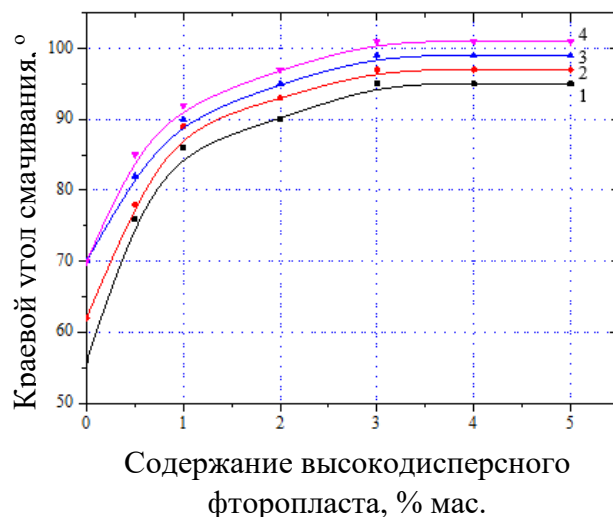


Рисунок 3.5 - Влияние процентного содержания высокодисперсного фторопласта на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами (отвердитель АГМ 9)

На рисунках 3.4 и 3.5:

- 1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона; 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона.

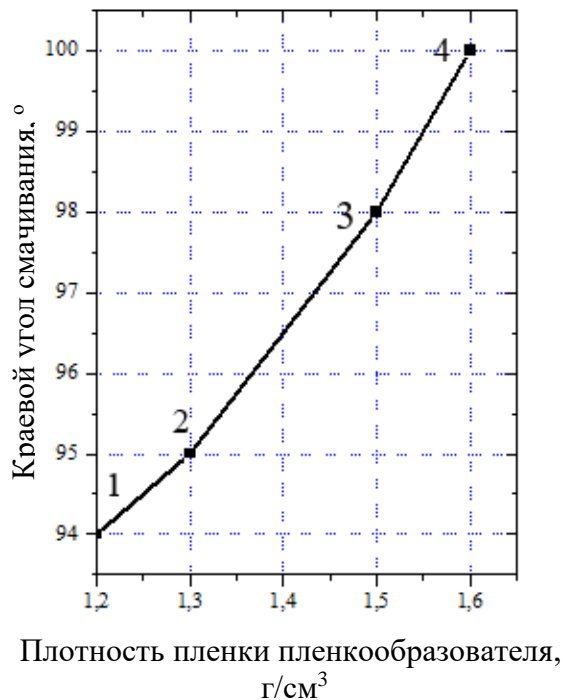


Рисунок 3.6 - Влияние плотности пленки пленкообразователя на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% фторопласта (отвердитель АГМ-9):

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона; 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона.

Как видно из графиков:

- при введении в композицию высокодисперсного фторопласта краевой угол смачивания возрастает с увеличением процентного содержания с 1 до 3%; наблюдается увеличение краевого угла смачивания на 30–40% от первоначального значения немодифицированного эпоксидного покрытия;
- увеличение процентного содержания высокодисперсного фторопласта с 3% до 5% не влияет на значение краевого угла смачивания;

– покрытия, сформированные с использованием отвердителя АГМ-9, имеют краевой угол смачивания на 3–5% выше, чем покрытия, сформированные с использованием отвердителя № 5.

– в значительной степени на значение краевого угла смачивания сказывается выбор эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами. Чем выше плотность пленки эпоксидного покрытия, тем значение краевого угла выше. Бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, имеет значение краевого угла смачивания на 6–7% выше, чем эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина.

Выход на постоянное значение краевого угла смачивания при содержании 3% высокодисперсного фторопласта можно объяснить тем, что, когда содержание высокодисперсного фторопласта достигает 3%, площадь поверхности полностью насыщается гидрофобизатором и образуется градиентное покрытие, описанное в Главе 1, параграфе 1.3.1. При дальнейшем увеличении содержания высокодисперсного фторопласта в композиции, гидрофобизатор начинает распределяться в объеме покрытия и не влияет на значение краевого угла смачивания.

Увеличение значения краевого угла смачивания при формировании покрытия с использованием отвердителя АГМ-9 на 3–5% по сравнению с использованием отвердителя № 5 при формировании покрытия можно объяснить тем, что в составе отвердителя АГМ-9 содержатся триэтоксисилановые группы, и что подтверждает предположение высказанное в Главе 2, параграфе 2.1.

Увеличение краевого угла смачивания с увеличением плотности пленки пленкообразующего можно объяснить тем, что при полимеризации гидрофобизатор более прочно закрепляется в покрытии с наибольшей плотностью пленки.

3.2.2 Исследование влияния перфторполиэфирных жидкостей на краевой угол смачивания покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей

Было изучено влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания синтезированных эпоксидных покрытий, сформированных с использованием различных отвердителей.

В качестве гидрофобизаторов использовали:

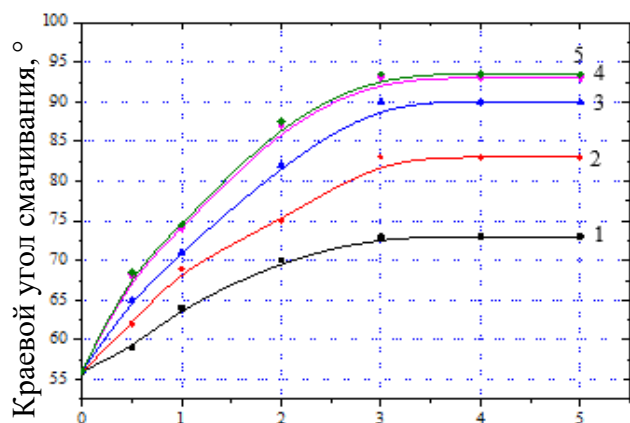
– перфторполиэфирные жидкости с различной молекулярной массой (~1000, 2200, 2800, 3400 и 4000 г/моль) и процентным содержанием от 1 до 5%.

В качестве отвердителей использовали:

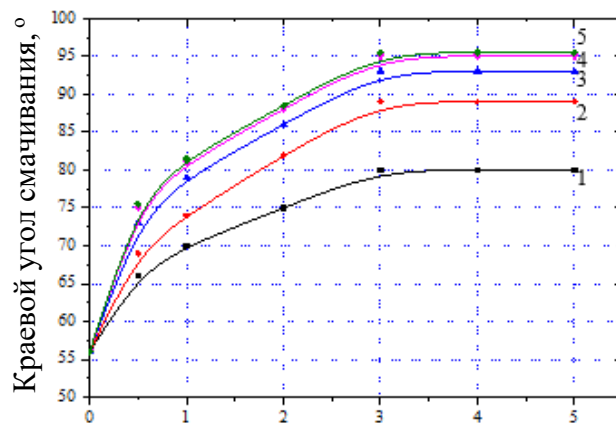
– отвердитель № 5 (50% раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в этилцеллозольве);

– отвердитель АГМ-9 (гамма-аминопропилтриэтоксисилан).

Результаты исследований представлены на рисунках 3.7–3.16.



Содержание перфторполиэфирной жидкости, % мас.



Содержание перфторполиэфирной жидкости, % мас.

Рисунок 3.7 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5)

Рисунок 3.8 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.7 и 3.8:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 1000 г/моль; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2200 г/моль; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2800 г/моль; 4 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 3400 г/моль; 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 4000 г/моль.

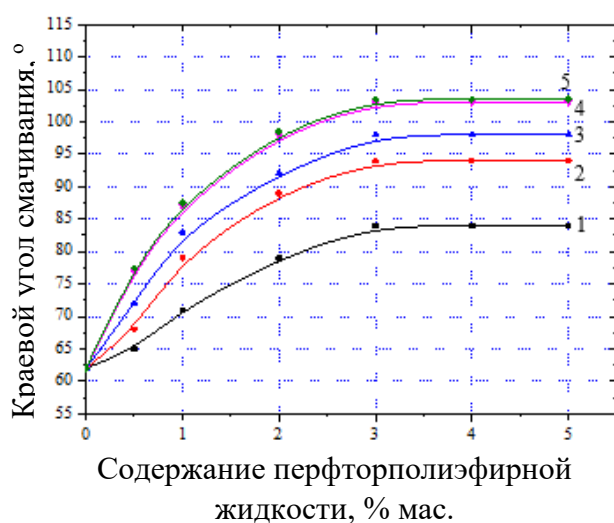


Рисунок 3.9 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5)

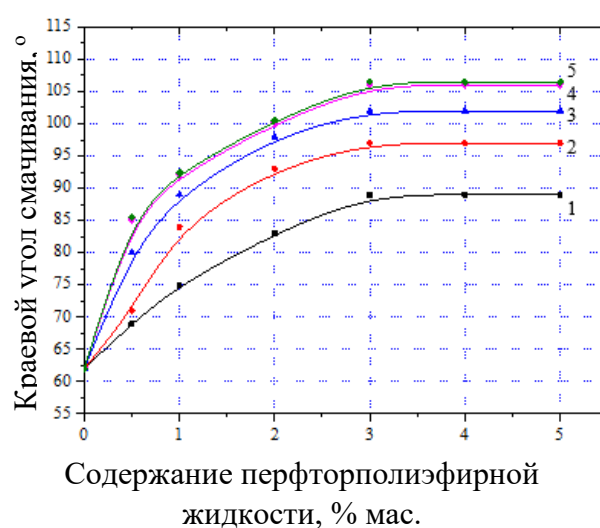


Рисунок 3.10 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.9 и 3.10:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 1000 г/моль; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2200 г/моль; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2800 г/моль; 4 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 3400 г/моль; 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 4000 г/моль.

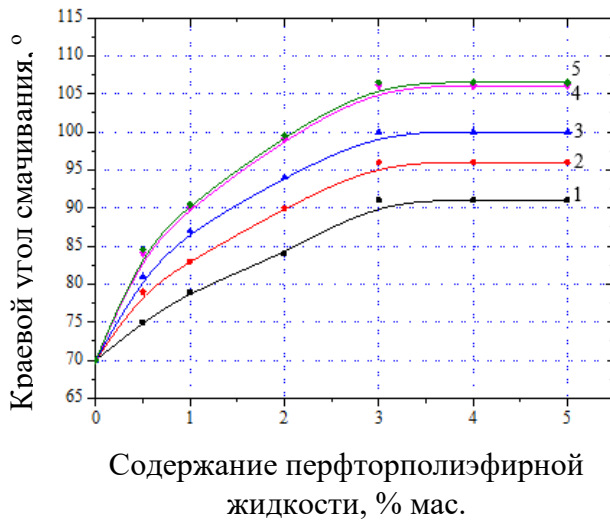


Рисунок 3.11 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5)

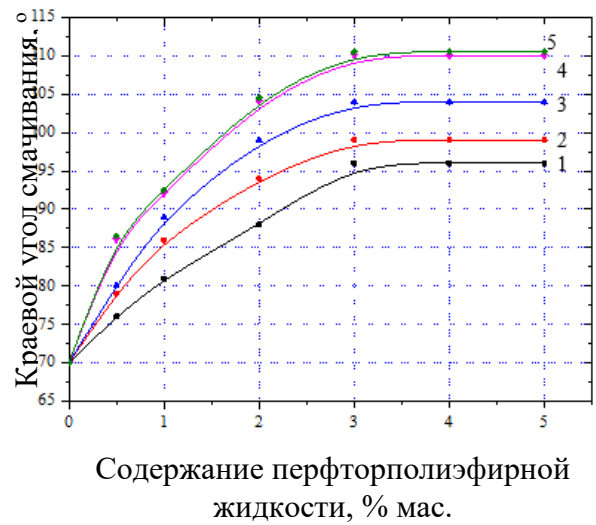


Рисунок 3.12 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.11 и 3.12:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 1000 г/моль; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2200 г/моль; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2800 г/моль; 4 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 3400 г/моль; 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 4000 г/моль.

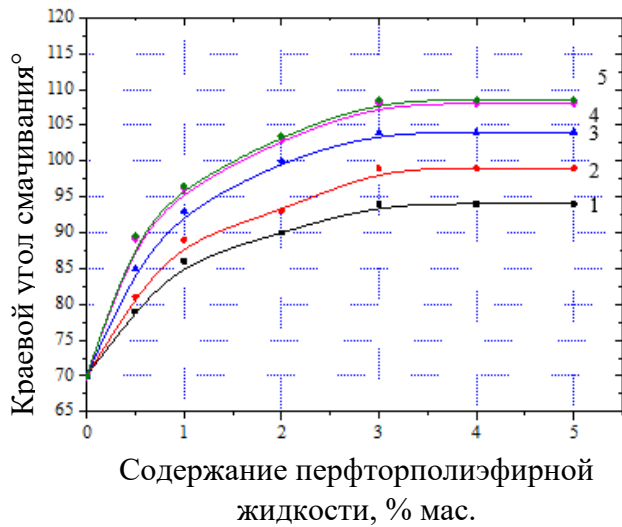


Рисунок 3.13 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного бромированного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5)

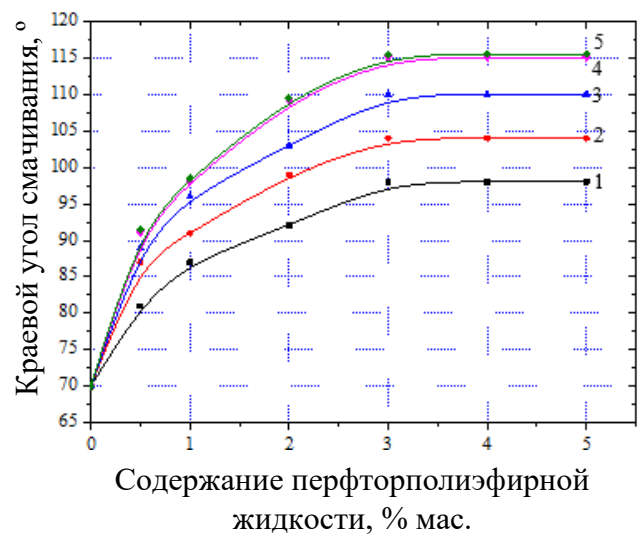


Рисунок 3.14 - Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного бромированного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.13 и 3.14:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 1000 г/моль; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2200 г/моль; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 2800 г/моль; 4 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~ 3400 г/моль; 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~4000 г/моль.

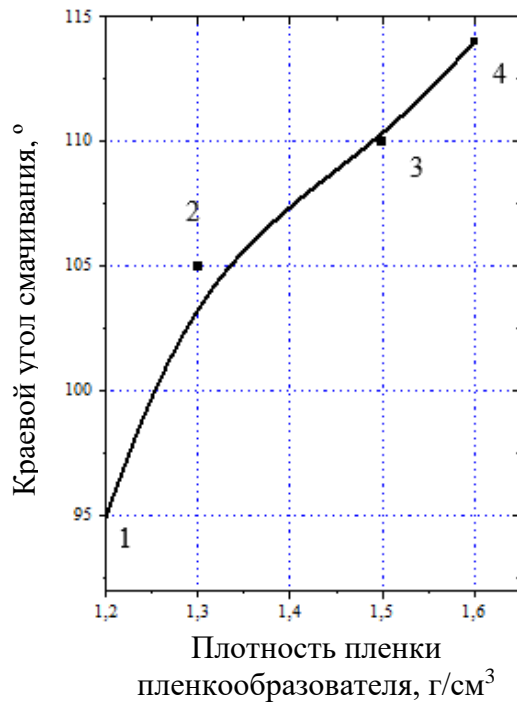


Рисунок 3.15 - Влияние плотности пленки пленкообразователя на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% перфторполиэфирной жидкости (отвердитель АГМ-9)

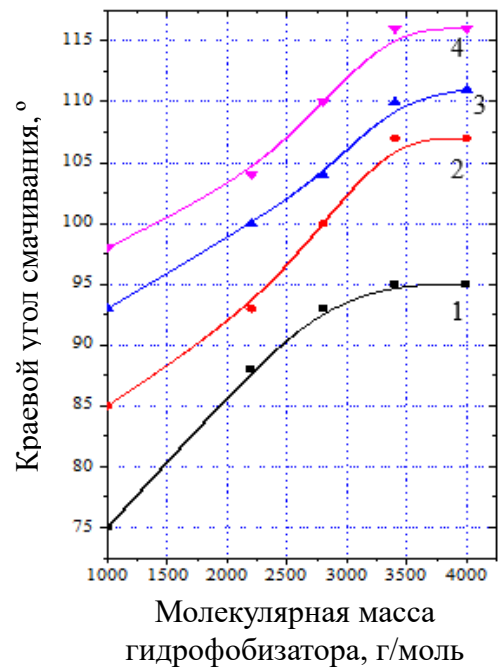


Рисунок 3.16 - Влияние молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% перфторполиэфирной жидкости (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.15 и 3.16:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона; 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона.

При использовании в качестве гидрофобизаторов перфторполиэфирных жидкостей прослеживаются такие же зависимости краевого угла смачивания от процентного содержания гидрофобизатора от используемого отвердителя при формировании покрытия и от плотности пленки пленкообразующего, как и при использовании в качестве гидрофобизатора высокодисперсного фторопласта.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- при использовании перфторполиэфирных жидкостей на краевой угол смачивания влияет процентное содержание перфторполиэфирной жидкости: с увеличением процентного содержания с 1% до 3% краевой угол смачивания возрастает на 30–40% от первоначального значения немодифицированного эпоксидного покрытия;
- увеличение процентного содержания перфторполиэфирной жидкости с 3% до 5% не влияет на значение краевого угла смачивания;
- при использовании перфторполиэфирных жидкостей на краевой угол смачивания влияет молекулярная масса гидрофобизирующей добавки: краевой угол смачивания возрастает с увеличением молекулярной массы гидрофобизирующей добавки с ~1000 до ~3400 г/моль;
- увеличение молекулярной массы гидрофобизирующей добавки с ~3400 до ~4000 г/моль не влияет на значение краевого угла смачивания;
- покрытия, сформированные с использованием отвердителя АГМ-9, имеют краевой угол смачивания на 3–7% выше, чем покрытия, сформированные с использованием отвердителя № 5;
- в значительной степени на значение краевого угла смачивания сказывается выбор эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами. Чем выше плотность пленки эпоксидного покрытия, тем значение краевого угла выше. Бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, имеет значение краевого угла смачивания на 15–17% выше, чем эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина [99].

3.2.3 Исследование влияния перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей

Было изучено влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания синтезированных эпоксидных покрытий, сформированные с использованием различных отвердителей.

В качестве гидрофобизаторов использовали:

– перфторполиэфирные жидкости с триэтоксисилановыми группами с различной молекулярной массой (~2200, 2800, 3400 и 4000 г/моль) и процентным содержанием от 1% до 5%.

В качестве отвердителей использовали:

– отвердитель № 5 (50% раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в этилцеллозольве);

– отвердитель АГМ-9 (гамма-аминопропилтриэтоксисилан).

Результаты исследований представлены на рисунках 3.18 - 3.21.

При использовании в качестве гидрофобизаторов перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами также прослеживаются зависимости краевого угла смачивания от процентного содержания гидрофобизатора, от используемого отвердителя при формировании покрытия и от плотности пленки пленкообразующего, как и при использовании в качестве гидрофобизатора высокодисперсного фторопласта и перфторполиэфирных жидкостей:

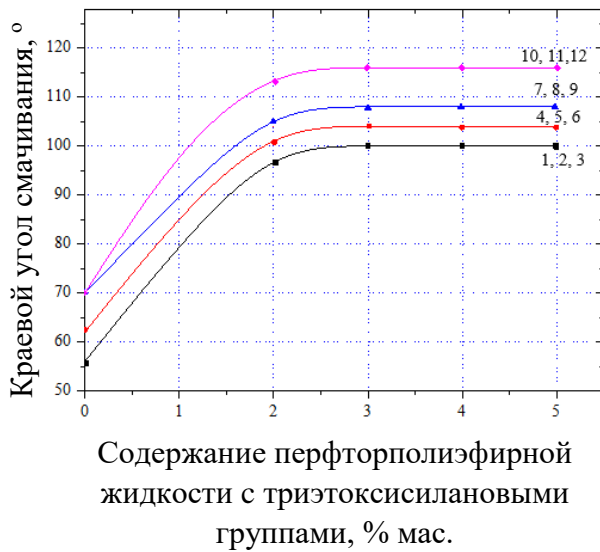


Рисунок 3.17 - Влияние процентного содержания перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами (отвердитель № 5)

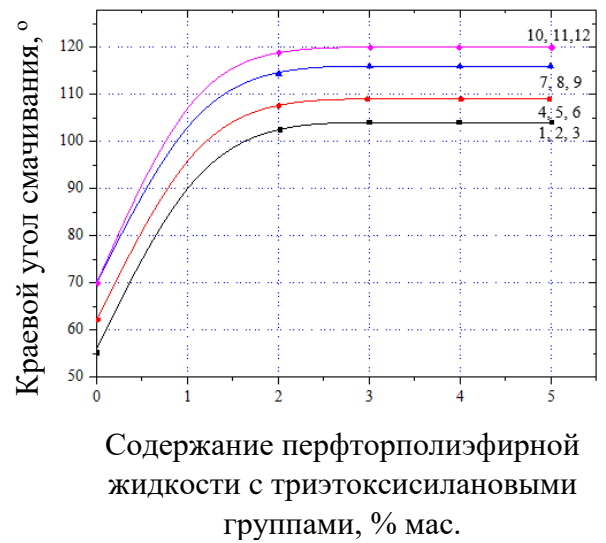


Рисунок 3.18 - Влияние процентного содержания перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.17 и 3.18:

1, 2, 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина, с содержанием перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами молекулярной массой 2200/3400/4000 г/моль; 4, 5, 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина, с содержанием перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой 2200/3400/4000 г/моль; 7, 8, 9 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, с содержанием перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой 2200/3400/4000 г/моль; 10, 11, 12 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, с содержанием перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой 2200/3400/4000 г/моль.

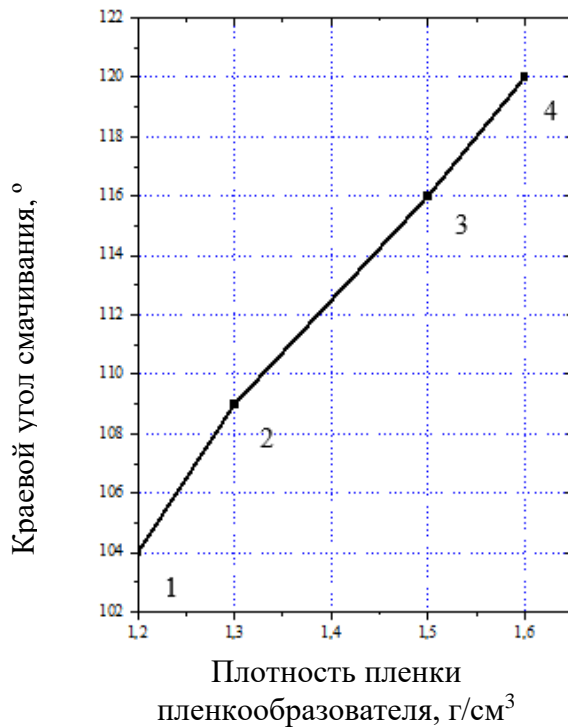


Рисунок 3.19 - Влияние плотности пленки пленкообразователя на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами (отвердитель АГМ-9)

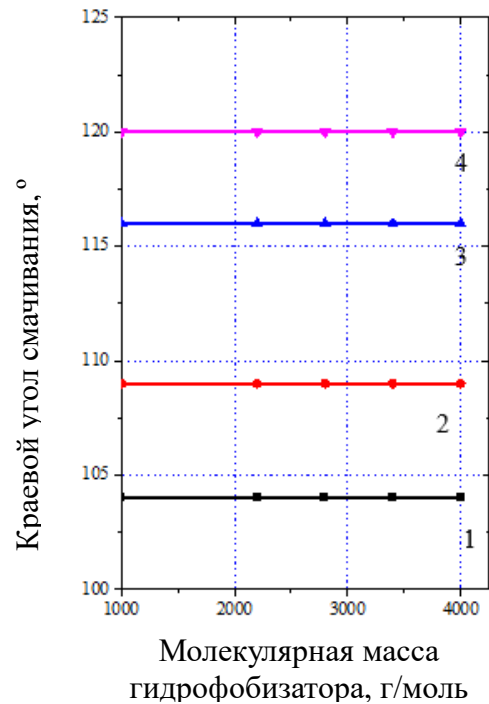


Рисунок 3.20 - Влияние молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% гидрофобизатора (отвердитель АГМ-9)

На рисунках 3.19 и 3.20:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина; 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина; 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона; 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона.

Из полученных данных можно сделать следующие заключения:

- на краевой угол смачивания влияет процентное содержание перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами: с увеличением процентного содержания с 1 до 3% краевой угол смачивания возрастает на 30–45% от первоначального значения немодифицированного эпоксидного покрытия;
- увеличение процентного содержания перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с 3% до 5% практически не влияет на значение краевого угла смачивания;
- молекулярная масса гидрофобизирующей добавки не оказывает влияния на краевой угол смачивания, при использовании перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами. Величина краевого угла смачивания выходит на постоянное значение уже при молекулярной массе гидрофобизирующей добавки с ~ 2200 г/моль;
- покрытия, сформированные с использованием отвердителя АГМ-9, имеют краевой угол смачивания на 3–4% выше, чем покрытия, сформированные с использованием отвердителя № 5;
- выбор эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами, в значительной степени сказывается на величине краевого угла смачивания. Чем выше плотность пленки эпоксидного покрытия, тем значение краевого угла выше. У бромированного эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, значение краевого угла смачивания на 14–16% выше, чем эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина.

3.3 Расчет поверхностной энергии

Как показали исследования, наиболее высокий краевой угол смачивания был получен путем введения перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами в эпоксидный бромированный пленкообразователь, модифицированный

олигомером на основе гидрохинона, и сформированный с использованием отвердителя АГМ-9.

Краевой угол смачивания разработанного эпоксидного бромированного покрытия, модифицированного олигомером на гидрохиноне, составляет 120° (рисунок 3.21).

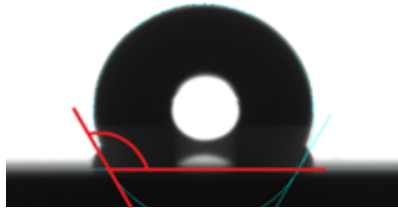


Рисунок 3.21 - Угол смачивания разработанного гидрофобного покрытия.

На основании результатов измерения краевых углов смачивания покрытий определяли универсальную характеристику поверхности – значение поверхностной энергии, наличие которой является следствием нескомпенсированности энергии когезии на поверхности границы фаз твердое тело/воздух. Поверхностная энергия твердых тел рассчитывается по формуле, приведенной в Главе 2, параграфе 2.4.

Рассчитанные средние значения поверхностной энергии покрытий пленкообразователей По.Рц, По.Пр, По.Гд, По.Гд.Бр полученные с использованием: высокодисперсного фторопласта в количестве 3%, перфторполиэфирной жидкости с молекулярной массой ~ 3400 г/моль, в количестве 3%, перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2800 г/моль, в количестве 3% приведены на рисунке 3.22.

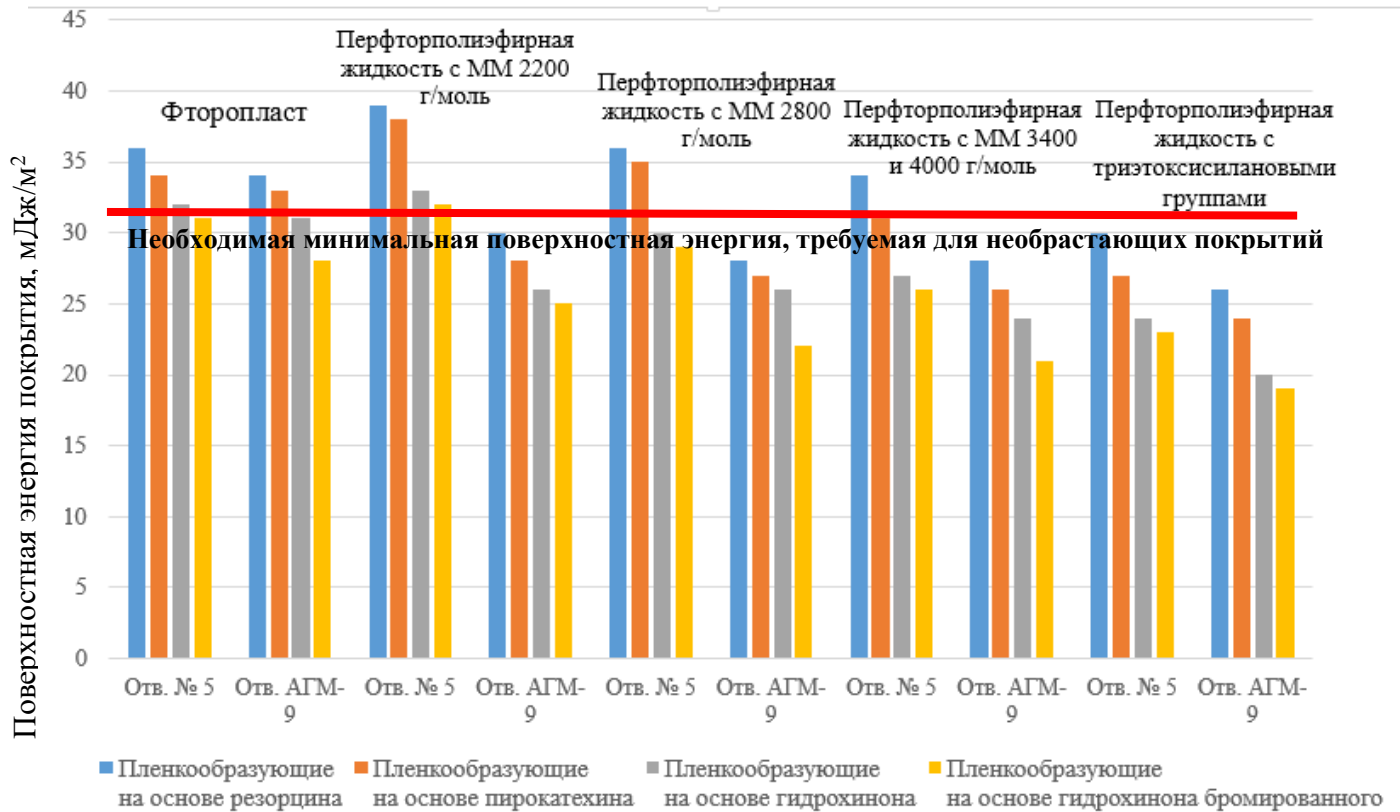


Рисунок 3.22 - Средние значения поверхностной энергии покрытий при использовании различных модификаторов

Как видно из диаграммы, наиболее удовлетворительные результаты поверхностной энергии покрытия в соответствии с кривой Байера (Глава 1, параграф 1.3) имеют покрытия, сформированные с использованием перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами.

Но как было описано в Главе 1, гидрофобные поверхности имеют тенденцию к снижению краевого угла смачивания, поэтому дальнейшим этапом исследований является изучение влияния плотности пленки, гидрофобизаторов и отвердителей на стабильности гидрофобных свойств.

3.4 Исследование стабильности гидрофобности покрытий, влияние выбора отвердителя и пленкообразователя на сохранность гидрофобных свойств. Исследование зависимости водопоглощения пленки от плотности пленки эпоксидного покрытия

Исследование предыдущих разделов показало, что создание гидрофобных покрытий возможно благодаря созданию градиентных покрытий с использованием гидрофобизаторов и эпоксидного пленкообразующего, при этом оптимальное количество гидрофобизатора составляет $3 \pm 0,1\%$.

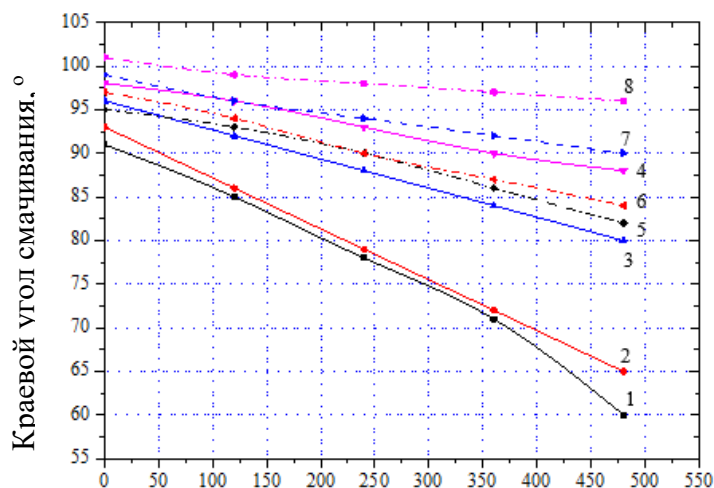
Но при этом такие покрытия имеют тенденцию изменять свои гидрофобные свойства со временем. Это выражается в том, что поверхностная энергия на только что смоченной водой поверхности может существенно отличаться от поверхностной энергии на поверхности, которая в течение нескольких дней была погружена в воду.

Как показывает аналитический обзор в Главе 1 такое изменение свойств поверхности выражается в снижении межфазового натяжения, что позволяет гидрофобизатору вымываться или мигрировать вглубь покрытия, что в свою очередь позволяет микроорганизмам легче прикрепляться к поверхности покрытия. Масштабы и скорость такого изменения зависят от состава покрытия, они ниже у покрытий с высокой степенью сшивки.

Для исследований стабильности гидрофобных свойств и изучения влияния выбора отвердителя и пленкообразователя и были выбраны композиции По.Рц, По.Пр, По.Гд, По.Гд.Бр, полученные с использованием каждого вида гидрофобизатора и в количестве 3%:

- высокодисперсного фторопласта;
- перфторполиэфирной жидкости с молекулярной массой ~ 3400 г/моль;
- перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2800 г/моль.

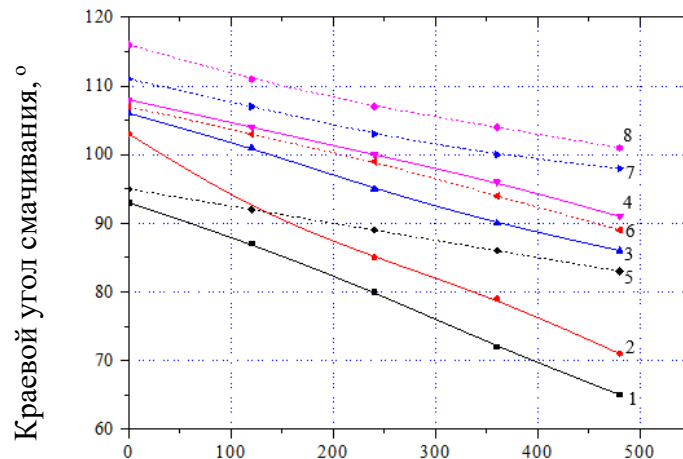
Стабильность гидрофобных свойств пленкообразователей оценивалась при проведении испытаний на стойкость к 3%-ному водному раствору NaCl. Продолжительность испытаний составила 480 ч. Результаты испытаний представлены на рисунках 3.23–3.25.



Продолжительность испытаний в 3%-ном водном растворе NaCl, час

Рисунок 3.23 - Изменение краевого угла смачивания эпоксидных покрытий, гидрофобизированных высокодисперсным фторопластом, в количестве 3%, при испытаниях в 3%-ном водном растворе NaCl:

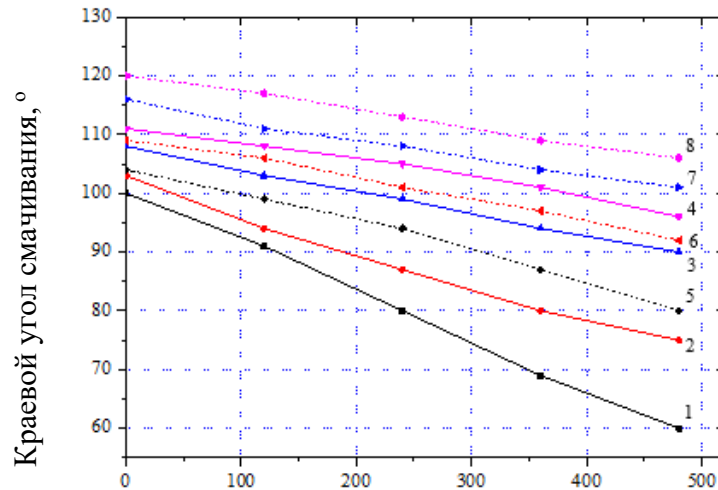
1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5); 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5); 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ 9); 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ 9); 7 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ 9); 8 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ 9).



Продолжительность испытаний в 3%-ном водном растворе NaCl.

Рисунок 3.24 - Изменение краевого угла смачивания эпоксидных покрытий гидрофобизированных перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~3400 г/моль, в количестве 3%, при испытаниях в 3%-ном водном растворе NaCl:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5); 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5); 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ 9); 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ 9); 7 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ 9); 8 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ 9).



Продолжительность испытаний в 3%-ном водном растворе NaCl, час

Рисунок 3.25 - Изменение краевого угла смачивания эпоксидных покрытий, гидрофобизированных перфторполиэфирной жидкостью с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2800 г/моль, в количестве 3% при испытаниях в 3%-ном водном растворе NaCl:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5); 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5); 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 4 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ 9); 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ 9); 7 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ 9); 8 – бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ 9).

Как видно из графиков:

– снижение краевого угла смачивания в большей степени зависит от выбора эпоксидного пленкообразующего, модифицированного различными олигомерами. Наилучший результат получен для бромированного эпоксидного покрытия,

модифицированного олигомером на основе гидрохинона, составляет от 5% до 13% в зависимости от использования отвердителя при формировании покрытия. А покрытия на основе эпоксидного пленкообразующего, модифицированного олигомером на основе резорцина, практически возвращаются к своему первоначальному значению;

– в меньшей степени на значение краевого угла смачивания сказывается влияние отвердителя, используемого при формировании покрытия. Падение краевого угла смачивания при использовании отвердителя № 5 на 4–6% выше, чем при использовании отвердителя АГМ-9.

Различное значение снижения краевого угла смачивания в зависимости от выбранного эпоксидного пленкообразующего можно объяснить тем, что бромированное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, обладает наиболее плотной пленкой, при полимеризации гидрофобизатор более прочно закрепляется в полученном покрытии, что мешает его вымыванию или миграции вглубь покрытия.

Различное значение снижение краевого угла смачивания в зависимости от выбранного отвердителя можно объяснить тем, что при использовании отвердителя АГМ-9 в покрытии формируется химически связанные триэтоксисилановые группы, которые в меньшей степени подвержены перегруппировкам в процессе испытаний.

Результаты испытаний на стойкость покрытия к 3%-ному к водному раствору NaCl подтверждаются проведенными испытаниями на стойкость эпоксидного покрытия к водопоглощению пленки покрытия. Результаты испытаний представлены на рисунках 3.26–3.28.

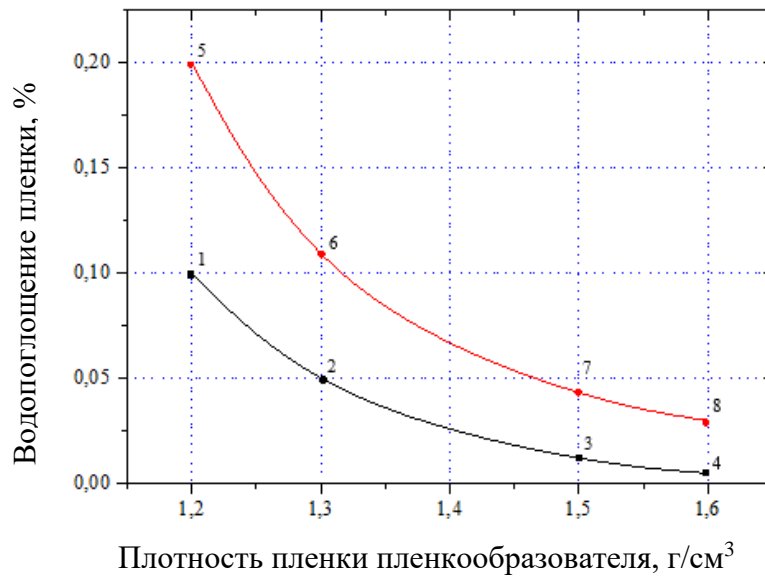


Рисунок 3.26 - Влияние плотности пленки эпоксидных покрытий гидрофобизированных перфторполиэфирной жидкостью с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2800 г/моль, в количестве 3% на водопоглощение пленки:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ-9); 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ-9); 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9); 4 – эпоксидное бромированное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9); 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5); 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5); 7 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 8 – эпоксидное бромированное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5).

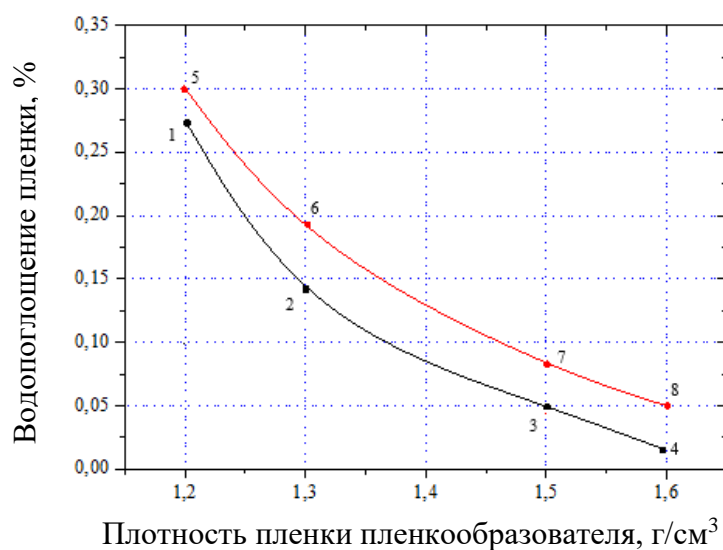


Рисунок 3.27 - Влияние плотности пленки эпоксидных покрытий гидрофобизированных перфторполиэфирной жидкостью с молекулярной массой ~3400 г/моль, в количестве 3% на водопоглощение пленки:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ-9); 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ-9); 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9); 4 – эпоксидное бромированное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9); 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5); 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5); 7 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 8 – эпоксидное бромированное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5).

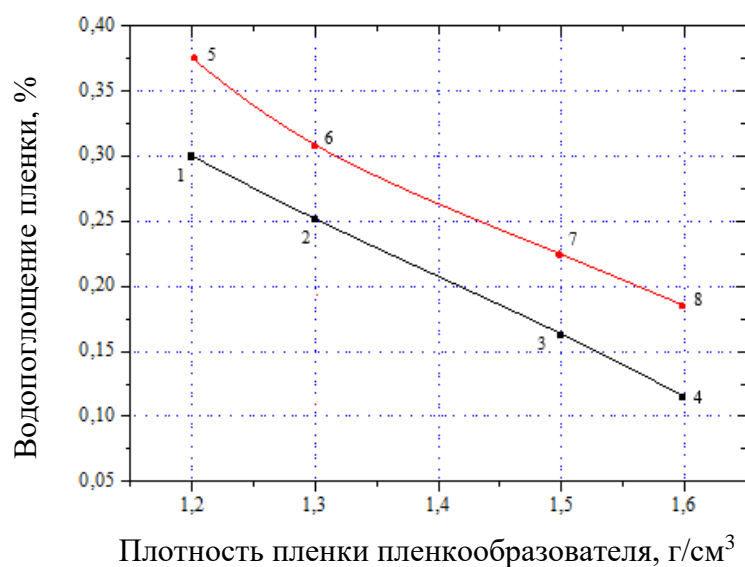


Рисунок 3.28 - Влияние плотности пленки эпоксидных покрытий гидрофобизированных высокодисперсным фторопластом, в количестве 3% на водопоглощение пленки:

1 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель АГМ-9); 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель АГМ-9); 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9); 4 – эпоксидное бромированное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель АГМ-9); 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе резорцина (отвердитель № 5); 6 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе пирокатехина (отвердитель № 5); 7 – эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5); 8 – эпоксидное бромированное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона (отвердитель № 5).

Как видно из графиков, водопоглощение пленки в большей степени зависит от выбора эпоксидного пленкообразующего, модифицированного различными олигомерами. Чем выше плотность пленки, тем водопоглощение ниже.

Соответственно, самое низкое водопоглощение пленки наблюдается у бромированного эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на

основе гидрохинона, гидрофобизированных перфторполиэфирной жидкостью с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2800 г/моль, в количестве 3% (отвердитель АГМ-9) и составляет 0,015%.

При использовании отвердителя АГМ-9 водопоглощение пленки снижается на 10–50 %, чем при использовании отвердителя № 5.

При использовании перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами водопоглощение пленки ниже на 10%, чем при использовании перфторполиэфирной жидкости и высокодисперсного фторопласта.

Выводы к главе 3

Проведенный комплекс исследований позволил решить задачи, поставленные в диссертационной работе по созданию отечественного безбиоцидного лакокрасочного покрытия с низкой поверхностной энергией.

1. Проведенные исследования показали, что на значения поверхностной энергии покрытия оказывают влияние сразу несколько факторов:

– тип эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами, чем выше плотность пленки эпоксидного покрытия, тем значение краевого угла выше;

– отвердитель, с помощью которого формируется покрытие;

– модификатор, используемый для придания покрытию гидрофобных свойств.

1.1 Плотность эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами, оказывает влияние на следующие свойства:

– с увеличением плотности пленки эпоксидного покрытия с 1,2 до 1,6 г/м³ увеличивается значение краевого угла смачивания на 6–17%;

– с увеличением плотности пленки эпоксидного покрытия с 1,2 до 1,6 г/м³ значительно улучшается устойчивость покрытия к истиранию от 30% до 40%;

– с увеличением плотности пленки эпоксидного покрытия эпоксидного покрытия с 1,2 до 1,6 г/м³ снижается водопоглощение пленки с 0,1 до 0,01 %;

– с увеличением плотности пленки эпоксидного покрытия с 1,2 до 1,6 г/м³ снижается падение краевого угла смачивания на 10%.

1.2. Проведенные исследования в части выбора гидрофобизирующей добавки, показали, что:

– при использовании в качестве гидрофобизирующей добавки: фторопласта, перфторполиэфирных жидкостей, перфторполиэфирных жидкостей с тирэтоксисилановыми группами краевой угол смачивания зависит от процентного содержания гидрофобизирующей добавки. Увеличение краевого угла смачивания возрастает при увеличении содержания гидрофобизирующей добавки с 1% до 3%, дальнейшее увеличение содержания гидрофобизирующей добавки не влияет на значение краевого угла смачивания;

– при использовании в качестве гидрофобизирующей добавки перфторполиэфирных жидкостей краевой угол смачивания зависит от молекулярной массы гидрофобизирующей добавки: он возрастает с увеличением молекулярной массы гидрофобизирующей добавки с ~1000 до ~3400 г/моль. Дальнейшее увеличение молекулярной массы гидрофобизирующей добавки не оказывает влияния на значение краевого угла смачивания. Наиболее высокий краевой угол смачивания, полученный при использовании перфторполиэфирных жидкостей, составляет 112°;

– при использовании в качестве гидрофобизирующей добавки перфторполиэфирных жидкостей значение краевого угла смачивания не зависит от молекулярной массы гидрофобизирующей добавки. Использование перфторполиэфирных жидкостей с тирэтоксисилановыми группами позволяет создать покрытие с краевым углом смачивания больше 116°.

1.3. Проведенные исследования в части выбора отвердителя показали, что покрытия, сформированные с использованием отвердителя АГМ-9, имеют значение краевого угла смачивания на 3–7% выше, чем покрытия, сформированные с использованием отвердителя № 5. Также снижение краевого угла смачивания в процессе испытаний при использовании отвердителя АГМ-9 на 4–6% меньше, чем при использовании отвердителя № 5.

ГЛАВА 4 СОЗДАНИЕ ЭМАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ПЛЕНКИ ПОКРЫТИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМАЛЕЙ. НАТУРНЫЕ И УСКОРЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОКРЫТИЯ «ПРОГИДРОФ»

В Главе 3 были проведены исследования, описывающие выбор наиболее подходящих материалов для создания покрытия с низкой поверхностной энергией. Основным критерием при выборе композиции был краевой угол смачивания покрытия и способность сохранять гидрофобные свойства в процессе испытаний и низкое водопоглощение пленки. Выбранные композиции были использованы в качестве основы для дальнейшего изготовления эмалей в лабораторных и в промышленных условиях.

При создании гидрофобных покрытий должно быть уделено особое внимание выбору наполняющих компонентов, оказывающих большое влияние на требуемые свойства покрытия (пигменты, наполнители и модификаторы).

Известно, что введение пигментов и наполнителей позволяет регулировать в широких пределах барьерные, физико-механические, защитные и поверхностные свойства эмалей. Разрабатываемые эмали должны быть стойкими к воздействию окружающей среды, обладать низкой поверхностной энергией и обеспечивать защиту от обрастания, иметь высокие технологические и физико-механические характеристики.

При составлении рецептов пигментированных материалов главным условием является установление оптимального соотношения количества пленкообразующего и твердых компонентов. При этом необходимо установить качественное и количественное соответствие между функциональными группами

пленкообразующих веществ и активными центрами поверхности пигментов и наполнителей: пигменты и наполнители не должны мешать миграции гидрофобизатора в приповерхностные слои покрытия, при этом количество пигментов должно быть достаточным для придания покрытию противокоррозионных свойств. Эти положения были учтены при разработке технологии получения эмалей в лабораторных условиях.

Также необходимо отработать технологию синтеза пленкообразующего и создания эмали в заводских условиях, это связано с тем, что:

- в связи с большим объемом синтезируемого материала температурно-временные параметры реакции могут измениться, реакция может протекать более или менее интенсивно, что в свою очередь может привести к изготовлению пленкообразующего с характеристиками не соответствующим требованиям, предъявленным к разрабатываемому материалу;

- при изготовлении эмали в заводских условиях необходимо отработать процесс диспергирования. При большом объеме агломераты пигментов тяжелее разрушаются, что может привести к выходу продукта с большой степенью перетира и как следствие с высокой шероховатостью покрытия, что недопустимо в необрастающих эмалях, т.к. покрытие должно иметь гладкую поверхность, для избежания проникновения биологического клея, приводящего к первичной стадии обрастания.

Для оценки соответствия разрабатываемого материала требованиям судостроения необходимо изготовить несколько рецептур эмалей, и провести испытания технологических, физико-механических, защитных свойств. Также на подводную часть корпуса судна наносится система покрытий, в которую входит не только необрастающие покрытия, но и штатные противокоррозионные, поэтому необходимо провести испытания совместимости разрабатываемых эмалей к штатным покрытиям, а для оценки необрастающих свойств эмали необходимо провести натурные испытания в акватории Черного моря.

4.1 Разработка лабораторной технологии изготовления эмали на основе лабораторных образцов синтезированных пленкообразователей

Технология изготовления эмали и система лакокрасочных покрытий для подводной части корпуса судна представлена на рисунках 4.1 и 4.2.

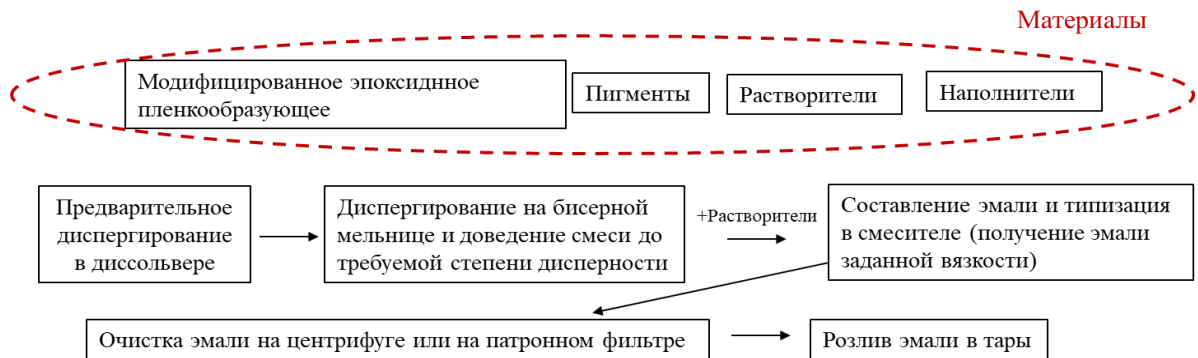


Рисунок 4.1 – Технология изготовления эмали

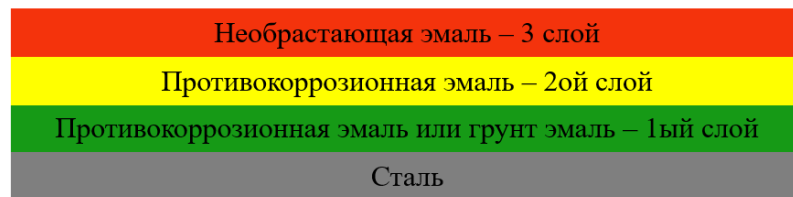


Рисунок 4.2 – Система лакокрасочных покрытий для подводной части корпуса

Необрастающие эмали должны обладать высокими физико-механическими свойствами и удовлетворять требованиям судостроения, представленным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Требования, предъявляемые к необрастающим эмалям

Наименование показателей	Норма	Метод испытаний
1. Массовая доля нелетучих веществ компонента А, % не менее;	65	ГОСТ 31939-2012 (ISO 3251:2008)

2. Степень перетира, не более, мкм	40	ГОСТ Р 52753-2007
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм при температуре $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, не менее, с	60	ГОСТ 8420
4. Прочность при ударе, не менее, см	50	ГОСТ 4765
5. Эластичность пленки при изгибе, не более, мм	3	ГОСТ 6806
6. Адгезия, не более баллы	2	ГОСТ 15140,
7. Краевой угол смачивания, не менее, $^\circ$	105	Методика испытаний № 09.027-2012/М-01

При составлении рецептур эмалей на основе синтезируемых пленкообразующих, в качестве модификаторов использовались:

- перфторполиэфирная жидкость с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2800 г/моль;
- перфторполиэфирная жидкость с молекулярной массой ~ 3400 г/моль;
- высокодисперсный фторопласт.

Соотношение пленкообразователя, модифицированного олигомером, гидрофобизирующей добавки, пигментов и растворителей приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Соотношение пленкообразователя, модифицированного олигомером, гидрофобизирующей добавок, пигментов и растворителей.

№	Наименование компонента, марка, сорт	Массовая доля, %			
		Рецептура			
		1	2	3	4
1	Эпоксидный пленкообразователь, модифицированный олигомером на основе резорцина/ пирокатехина/ гидрохинона/ гидрохинона бромированного	54,9	55,9	54,9	55,9
2	Фторопласт «XRENOL 2400»	2,7	–	2,7	–

№	Наименование компонента, марка, сорт	Массовая доля, %			
		Рецептура			
		1	2	3	4
3	Перфторполиэфирная жидкость с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~2800 г/моль;	3,0	3,0	–	–
4	Перфторполиэфирная жидкость с молекулярной массой ~3400 г/моль;	–	–	3,0	3,0
5	Пигменты и наполнители	31,8	34,3	33,6	34,3
6	Растворители	7,6	6,8	5,8	6,8
ИТОГО		100	100	100	100

Были изготовлены эмали:

- эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина (Эм.Рц-1, Эм.Рц-2, Эм.Рц-3, Эм.Рц-4);
- эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе пирокатехина (Эм.Пр-1, Эм.Пр-2, Эм.Пр-3, Эм.Пр-4);
- эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (Эм.Гд-1, Эм.Гд-2, Эм.Гд-3, Эм.Гд-4);
- бромированная эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (Эм.Гд.Бр-1, Эм.Гд.Бр-2, Эм.Гд.Бр-3, Эм.Гд.Бр-4).

В рецептурах 3 и 4 в качестве гидрофобизатора используется перфторполиэфирная жидкость с триэтоксисилановыми группами и высокодисперсным фторопластом, а в рецептурах 1 и 2 – только перфторполиэфирная жидкость с триэтоксисилановыми группами.

В рецептурах 1 и 3 в качестве дополнительного гидрофобизатора используется высокодисперсный фторопласт, а в рецептурах 2 и 4 - нет.

Как показали испытания, проведенные на различных пленкообразователях (в разделе 3.4), высокодисперсный фторопласт не дает высокие показатели краевого

угла смачивания, и использование данного модификатора в качестве единственного гидрофобизатора не является целесообразным, поэтому его использовали как дополнительный гидрофобизатор. Также отвердитель № 5 был исключен из испытаний, т.к. он не дает высоких результатов при формировании покрытий и при испытаниях на водопоглощение пленки и на стойкость к воздействию NaCl.

4.2 Исследование влияния плотности пленки эмалевого покрытия на физико-механические характеристики и способность покрытий сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации

Для оценки технологических и физико-механических свойств разработанных эмалей были сформированы покрытия с использованием отвердителя АГМ-9.

Основные технологические и физико-механические свойства представлены в таблице 4.3. Влияние плотности пленки эмалевого покрытия на удельный износ по массе представлены на рисунке 4.3.

Из данных таблицы следует:

- плотность пленки эмали увеличивается по сравнению с плотностью пленки пленкообразователя за счет добавленных пигментов и наполнителей;
- твердость пленки эмали не меняет своего значения по сравнению с твердостью пленки пленкообразователя;
- добавление в качестве дополнительного гидрофобизатора высокодисперсного фторопласта не влияет на технологические, физико-механические и поверхностные свойства покрытия;
- значения показателей, представленных в таблице 4.3, соответствуют предъявленным требованиям.

Таблица 4.3 - Основные показатели разработанных эмалей

Наименование показателей	Значения показателей, полученные при испытаниях эмалей, модифицированных различными олигомерами															
	Резорцин				Пирокатехин				Гидрохинон				Гидрохинон бромированный			
	рецептура				рецептура				рецептура				рецептура			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Основа (Компонент А)																
1. Массовая доля нелетучих веществ компонента А, %	74	72	74	72	76	75	76	74	79	76	79	76	82	81	82	80
2. Степень перетира, мкм	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм при температуре (20,0±0,5)°С, с	65	63	64	63	67	64	65	64	73	70	72	70	78	75	76	74
Эмаль																
3. Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ±2)° С, ч	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
4. Адгезия, баллы	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5. Шероховатость покрытия, мкм	36-30	36-30	36-30	36-30	35-28	35-28	35-28	35-28	33-26	33-26	33-26	33-26	29-21	29-21	29-21	29-21
7. Краевой угол смачивания, °	106-107	106-107	102-103	102-103	111-112	111-112	108-109	108-109	116-117	116-117	112-113	112-113	120-122	120-122	117-118	117-118
8. Твердость покрытия, у.е.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9
9. Плотность пленки эмалевого покрытия г/см ³	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,7	1,7	1,7	1,7	1,9	1,9	1,9	1,9

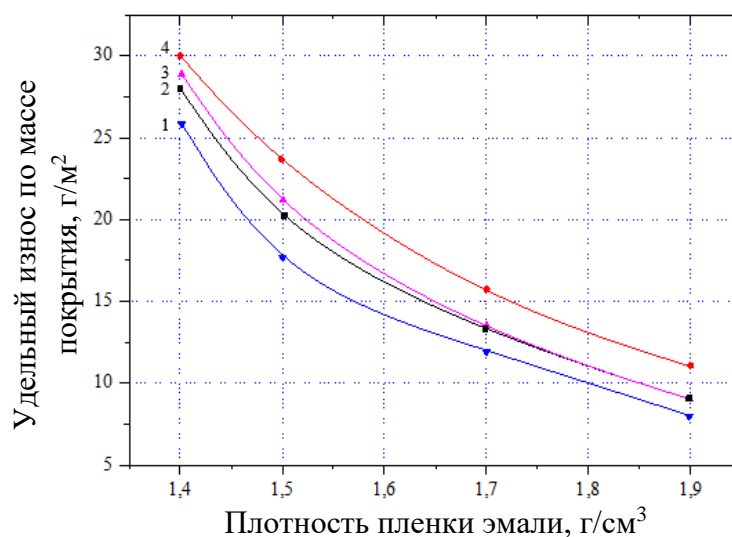


Рисунок 4.3 - Влияние плотности пленки эпоксидных покрытий и различных гидрофобизаторов на удельный износ по массе покрытия:

1 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина / пирокатехина / гидрохинона / гидрохинона бромированного (рецептура 1); 2 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина / пирокатехина / гидрохинона / гидрохинона бромированного (рецептура 2); 3 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина / пирокатехина / гидрохинона / гидрохинона бромированного (рецептура 3); 4 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина / пирокатехина / гидрохинона / гидрохинона бромированного (рецептура 4).

Из данных графика видно:

- с увеличением плотности пленки эмали значительно улучшается устойчивость покрытия к истиранию от 30% до 40%;
- гидрофобизаторы также влияют на удельный износ по массе покрытия: использование перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами позволяет улучшить устойчивость к истиранию от 13 до 15%;

– добавление фторопласта в качестве дополнительного гидрофобизатора улучшает устойчивость к истиранию на 5–6% по сравнению с использованием в композиции только жидкого гидрофобизатора.

Было изучено влияние твердости покрытия на такие показатели, как прочность пленки при ударе и эластичность пленки при изгибе. Результаты испытаний приведены на рисунках 4.4 и 4.5.

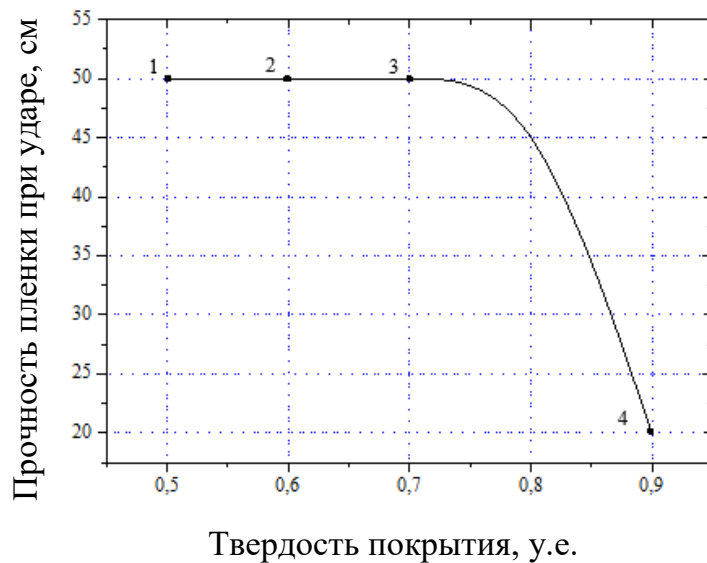


Рисунок 4.4 - Влияние твердости покрытия на прочность пленки при ударе:

1 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4);
 2 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе пирокатехина (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4);
 3 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4);
 4 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона бромированного (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4).

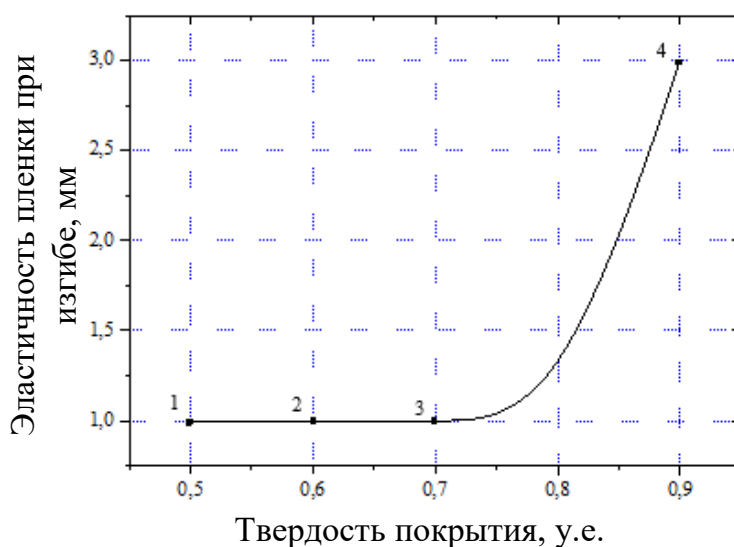


Рисунок 4.5 - Влияние твердости покрытия на эластичность пленки при изгибе:

1 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4);
 2 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе пирокатехина (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4);
 3 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4);
 4 – эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона бромированного (рецептура 1/ рецептура 2/ рецептура 3/ рецептура 4).

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

- значение твердости пленки с 0,5 до 0,7 не оказывает влияния на значение эластичности пленки при изгибе и прочности пленки при ударе;
- увеличение твердости пленки свыше 0,7 приводит к охрупчиванию покрытия и ухудшению эластичности пленки при изгибе и прочности пленки при ударе;
- выбор гидрофобозатора не влияет на такие показатели, как значение эластичности пленки при изгибе и прочности пленки при ударе.

Для дальнейших исследований была выбрана рецептура № 1 для эмалей на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе резорцина/пирокатехина/гидрохинона, т.к. они имеют наиболее высокие показатели краевого угла смачивания, устойчивости к истиранию и низкого водопоглощения пленки покрытия.

Бромированная эмаль на основе эпоксидного пленкообразователя, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, была исключена из исследований, т.к. несмотря на хорошие показатели краевого угла смачивания и высокую устойчивость к истиранию и низкое водопоглощение пленки покрытия, она имеет низкую прочность при ударе и низкую эластичность при изгибе и не соответствует предъявленным требованиям (таблица 4.2) к лакокрасочной продукции для судостроения.

Для определения стойкости покрытия к воздействию эксплуатационных факторов были проведены испытания на стойкость покрытия к искусственной морской воде и соляному туману [100]. Результаты представлены в таблице 4.4.

Для испытаний изготавливались образцы с системой покрытий: два слоя противокоррозионной эмали Аргоф ЭП и один слой разработанной эмали на основе различных пленкообразующих:

1 - Система покрытий:

Эмаль Аргоф ЭП– 2 слоя – 240 мкм

Эмаль, модифицированная олигомером на основе гидрохинона, – 1 слой – 100 мкм

2 – Система покрытий:

Эмаль Аргоф ЭП– 2 слоя – 240 мкм

Эмаль, модифицированная олигомером на основе пирокатехина – 1 слой – 100 мкм

3 – Система покрытий:

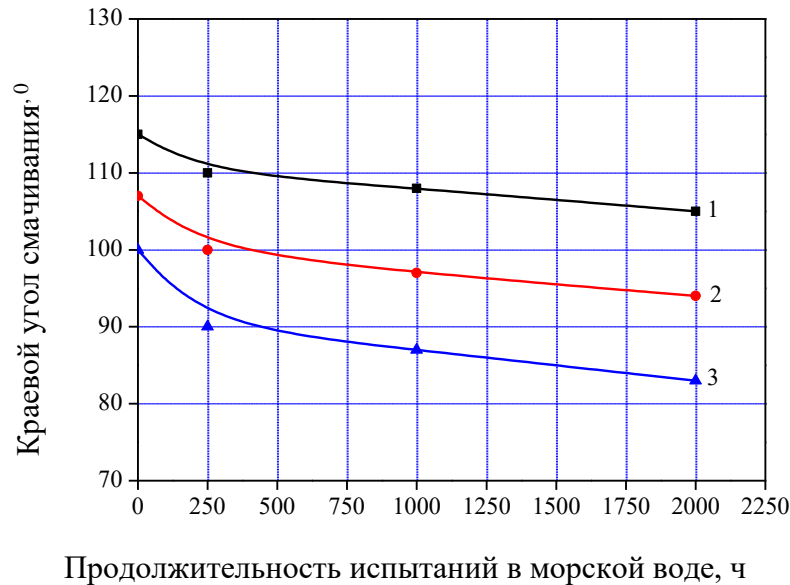
Эмаль Аргоф ЭП– 2 слоя – 240 мкм

Эмаль, модифицированная олигомером на основе резорцина, – 1 слой – 100 мкм

Таблица 4.4 - Результаты испытаний по определению стойкости покрытия к воздействию эксплуатационных факторов.

Наименование показателей	Результаты, полученные при испытаниях систем покрытий		
	Система покрытий 1	Система покрытий 2	Система покрытий 3
1. Стойкость покрытия в морской воде (5% раствор NaCl) по ISO 2812-2:2007	<p>до испытаний: Ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 0 балл</p> <p>после 2000 ч испытаний: Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Адгезия – 1 балл</p>	<p>до испытаний: Ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 0 балл</p> <p>после 2000 ч испытаний: Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Адгезия – 1 балл</p>	<p>до испытаний: Ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 0 балл</p> <p>после 2000 ч испытаний: Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Адгезия – 1 балл</p>
2. Стойкость покрытия к воздействию соляного тумана по ISO 9227:2006	<p>до испытаний Ровная гладкая поверхность без механических включений.</p> <p>после 720 ч испытаний Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Распространение коррозии от надреза – 1 мм</p>	<p>до испытаний Ровная гладкая поверхность без механических включений.</p> <p>после 720 ч испытаний Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Распространение коррозии от надреза – 1 мм</p>	<p>до испытаний Ровная гладкая поверхность без механических включений.</p> <p>после 720 ч испытаний Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Распространение коррозии от надреза – 1 мм</p>

Стабильность гидрофобных свойств эмалей оценивалась при проведении испытаний на стойкость к воздействию искусственной морской воды. Образцы были помещены в 5 % водный раствор NaCl при температуре $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ и аэрации. Продолжительность испытаний составила 2000 ч, что соответствует 5 годам эксплуатации в морской воде в соответствии с ISO 12944-6. Результаты представлены на рисунке 4.6.



1 – Система покрытий:

Эмаль Аргоф ЭП – 2слоя – 240 мкм

Эмаль, модифицированная олигомером на основе гидрохинона, – 1 слой – 100 мкм

2 – Система покрытий:

Эмаль Аргоф ЭП – 2слоя – 240 мкм

Эмаль, модифицированная олигомером на основе пирокатехина, – 1 слой – 100 мкм

3. – Система покрытий:

Эмаль Аргоф ЭП – 2 слоя – 240 мкм

Эмаль, модифицированная олигомером на основе резцина, – 1 слой – 100 мкм

Рисунок 4.6 - Изменение краевого угла смачивания эмалевых покрытий во времени при испытаниях в искусственной морской воде

При испытаниях эмалей, модифицированных различными олигомерами, получены аналогичные значения, как и при испытаниях пленкообразующих:

- снижение краевого угла смачивания зависит от выбора эпоксидного пленкообразующего, модифицированного различными олигомерами;
- наилучший результат получен для эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, составляет 10% и

составляет 105° и, следовательно, покрытие сохраняет свои гидрофобные свойства на протяжении 5 лет;

– эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, после 500 часов испытаний, имеет значение краевого угла смачивания ниже 100° и, следовательно, теряет свои гидрофобные свойства.

На основании проведенных исследований было показано, что для создания безбицидного лакокрасочного покрытия, обладающего низкой поверхностной энергией, необходимо пленкообразователь с наибольшей плотностью, что позволяет при добавлении гидрофобизатора более прочно закреплять его в полученном покрытии, при этом плотностью пленки находится на уровне $1,5 \text{ г/см}^3$ и установлено, что оптимальное количество гидрофобизатора для создания покрытия с низкой поверхностной энергией составляет $3+0,1\%$, при этом при использовании перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой $\sim 2200 \text{ г/моль}$ возможно создать покрытие с краевым углом смачивания не менее 116° , обеспечивая значение поверхностной энергии не выше 20 мДж/м^2 .

Поэтому для изготовления пленкообразующего и эмали в условиях промышленного производства была выбрана эмаль, модифицированная олигомером на основе гидрохинона (рецептура № 1). На химический состав и способ изготовления эмали получен патент № 2602553 на изобретение «Необрастающая эмаль ПРОГИДРОФ» [101].

4.3 Отработка промышленной технологии изготовления лака и эмали «Прогидроф»

Для определения воспроизводимости технологии изготовления лака «Прогидроф» в условиях промышленного производства была выпущена опытно-

промышленная партия пленкообразующего, модифицированного олигомером на основе гидрохинона. Схема установки представлена на рисунке 4.7.

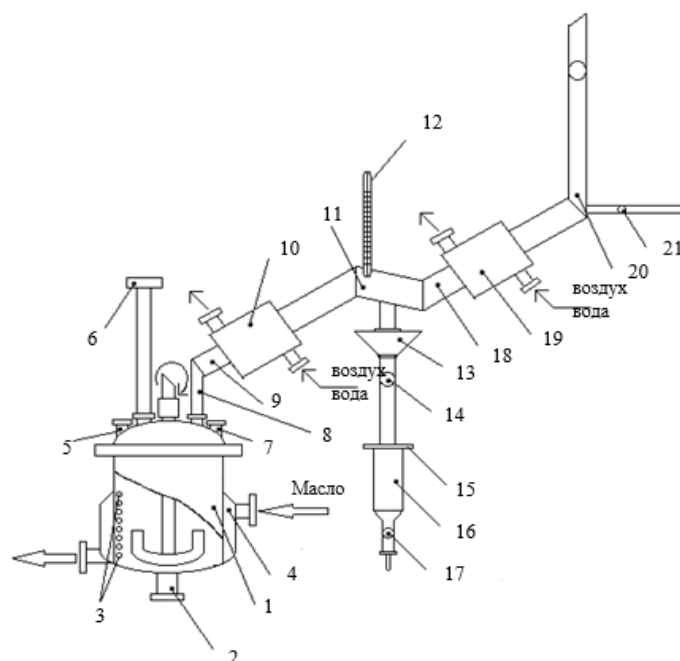
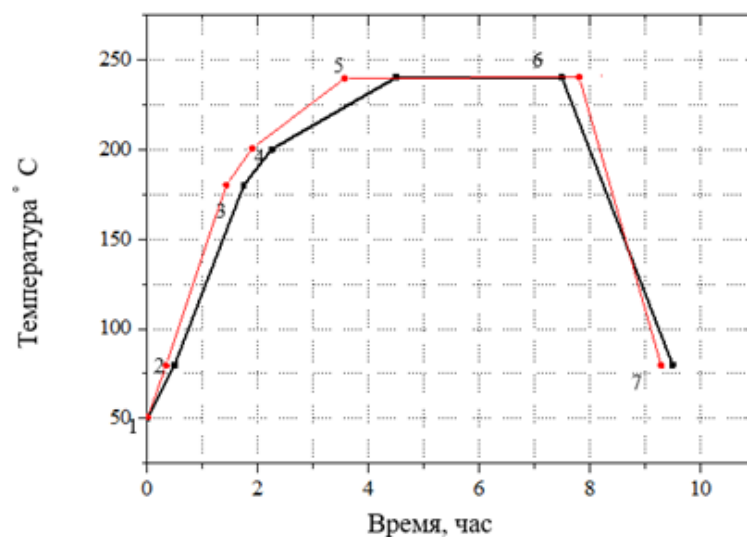


Рисунок 4.7 - Схема установки для синтеза и эпоксидирования олигомера:

1 – реактор с якорно-лопастной мешалкой; 2 – люк для выгрузки с краном; 3 – змеевик водного охлаждения; 4 – система обогрева ВОТ; 5 – загрузочный люк; 6 – система подачи азота; 7 – мерник с серной кислотой; 8 – вертикальный участок сварной трубы; 9 – участок трубы с уклоном 30° над горизонталью; 10 – теплообменник труба в трубе для подачи охладителя; 11 – участок трубы с уклоном 15° под горизонталью для слива конденсата в сборник; 12 – термометр; 13 – воронка для сбора и накопления конденсата; 14 – кран; 15 – патронный фильтр конденсата; 16 – сборник конденсата; 17 – кран; 18 – участок трубы с уклоном 30° над горизонталью; 19 – теплообменник труба в трубе для подачи охладителя; 20 – вертикальный участок сварной трубы; 21 – кран.

Температурно-временной график процесса синтеза олигомера приведен на рисунке 4.8.



- – протекание реакции в заводских условиях;
- – протекание реакции в лабораторных условиях.

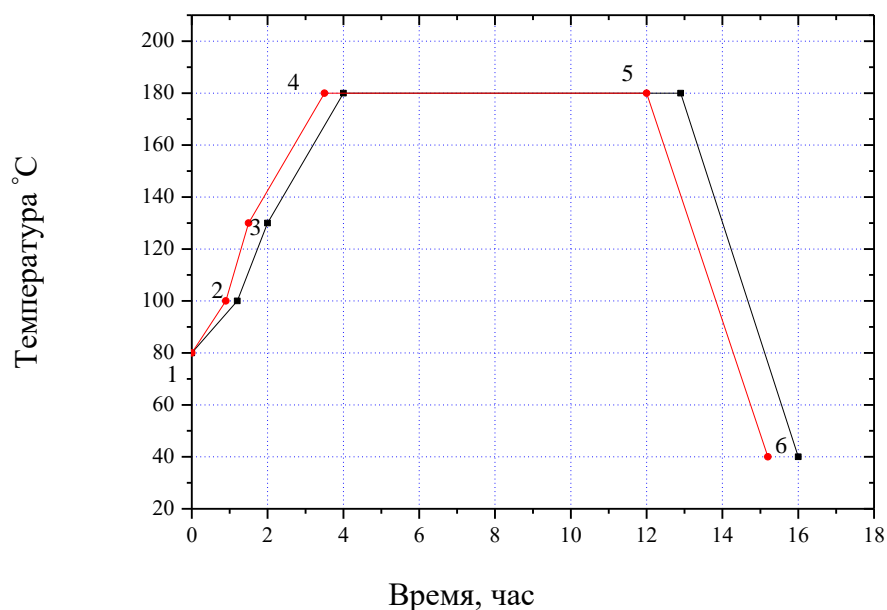
Рисунок 4.8 - Температурно-временной график процесса синтеза олигомера:

1 – загрузка двухатомного фенола (гидрохинон); 2 – включение мешалки реактора; 3 – введение в реактор серной кислоты, подача проточной воды на горизонтальный теплообменник; 4 – начало реакции поликонденсации; 5–6 – выдержка при заданной температуре; 6 – окончание реакции поликонденсации, начало охлаждения олигомера, добавление растворителей; 7 – слив олигомера.

Как видно из графика, температура в реакторе повышается медленнее, чем в лабораторных условиях, но протекание времени реакции поликонденсации в заводских условиях уменьшается примерно на 1,5 часа.

Пленкообразователь «Прогидроф» изготавливали в том же реакторе, в котором производили синтез олигомера гидрохинона.

Температурно-временной график процесса эпоксицирования олигомера приведены на рисунке 4.9.



- – протекание реакции в заводских условиях;
- – протекание реакции в лабораторных условиях.

Рисунок 4.9 - Температурно-временной график процесса эпоксидирования олигомера:

1 – загрузка компонентов, включение мешалки реактора; 2 – введение ускорителя; 3 – начало реакции эпоксидирования, подъем температуры за счет экзотермической реакции; 4–5 – выдержка при заданной температуре; 5 – окончание реакции эпоксидирования, получение положительных результатов анализа по содержанию массовой доли эпоксидных групп; 5–6 – загрузка растворителей; 6 – слив пленкообразователя.

Для определения основных показателей выпущенной опытной партии лака «Прогидроф» были проведены испытания по оценке технологических и физико-механических характеристик, результаты испытаний представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Технологические показатели партии лака «Прогидроф».

№ п/п	Наименование показателя	Лак «Прогидроф»		Метод испытаний
		лабораторная партия	опытная партия	
Основа (Компонент А)				
1	Цвет, внешний вид	Жидкость черного цвета однородная, без посторонних включений	Жидкость черного цвета однородная, без посторонних включений	Оценивают визуально при естественном или искусственном рассеянном свете
2	Условная вязкость лака по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±0,5) °С, с	57	57	ГОСТ 8420
3	Массовая доля нелетучих веществ, %	63	65	ГОСТ 31939
4	Массовая доля эпоксидных групп, %	10	11	ГОСТ 12497
Лак «Прогидроф»				
5	Время высыхания покрытия до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	14	14	ГОСТ 19007
6	Срок годности (жизнеспособность) лака после смешения компонентов при температуре (20±2)°С, ч, не менее	6	6	ГОСТ Р 53653

Из данных таблицы 3.9 видно, что показатели качества опытной партии, изготовленной в производственных условиях, не уступают показателям качества лака, полученного в лабораторных условиях и, следовательно, технология изготовления лака воспроизводима в промышленных условиях.

На основании проведенной работы были выпущены ТУ на пленкообразователь «Прогидроф» с литерой «О» ТУ 2313-159-07516250-2015.

Для определения воспроизводимости технологии изготовления эмали «Прогидроф» в условиях промышленного производства была выпущена опытно-промышленная партия эмали на основе выпущенной партии лака «Прогидроф». Акт внедрения эмали «Прогидроф» на производство АО «Соликамский завод «Урал» представлен в Приложении А.

Для определения основных показателей выпущенной опытной партии пленкообразующего «Прогидроф» были проведены испытания по оценке технологических и физико-механических характеристик. Результаты испытаний приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Основные показатели выпущенной опытной партий эмали «Прогидроф»

Наименование показателей	Значения показателей, полученные при испытаниях эмали «Прогидроф»	Нормы	Метод испытаний
Основа (Компонент А)			
1. Цвет, внешний вид	Непрозрачный раствор красно-коричневого цвета.	Непрозрачный раствор красно-коричневого цвета. Оттенок не нормируется.	Оценивают визуально при естественном или искусственном рассеянном свете
2. Массовая доля нелетучих веществ компонента А, %	75	65–85	ГОСТ 31939
3. Степень перетира	40	40	ГОСТ 31973
4. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм при температуре $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$, с	71	50–80	ГОСТ 8420

Наименование показателей	Значения показателей, полученные при испытаниях эмали «Прогидроф»	Нормы	Метод испытаний
Эмаль «Прогидроф»			
5. Внешний вид пленки	После высыхания образуется однородная гладкая без посторонних включений пленка красно-коричневого цвета. Оттенок не нормируется.	После высыхания образуется однородная гладкая без посторонних включений пленка красно-коричневого цвета. Оттенок не нормируется	Оценивают визуально при естественном или искусственном рассеянном свете
6. Время высыхания покрытия до степени 3 при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не более	14	14	ГОСТ 19007
7. Прочность покрытия при ударе, по прибору У-1, см, не менее	50	50	ГОСТ 4765
8. Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1	1	ГОСТ 6806
9. Адгезия покрытия, балл, не более	1	2	ГОСТ 15140,
10. Устойчивость к истиранию, удельный износ по массе, $\text{г}/\text{м}^2$	12,0	–	
11. Краевой угол смачивания, градусы	110–116	110–116	Методика испытаний № 09.027-2012/М-01
12. Жизнеспособность эмали после смешения компонентов при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не менее	6	6	ГОСТ Р 53653

Наименование показателей	Значения показателей, полученные при испытаниях эмали «Прогидроф»	Нормы	Метод испытаний
13. Шероховатость покрытия, мкм	28-34	-	-
14. Стойкость покрытия к статическому воздействию жидкостей при температуре (20±2) °С, ч, не менее: – воды – 3%ного раствора NaCl	48 48	48 48	ГОСТ 9.403, метод А

Из данных таблицы видно, что показатели качества опытной партии, изготовленной в производственных условиях, не уступают показателям качества эмали, полученного в лабораторных условиях (таблица 4.3). Следовательно, технология изготовления лака воспроизводима.

4.4 Ускоренные лабораторные испытания эмали «Прогидроф»

Испытания опытной партии «Прогидроф» на стойкость к воздействию эксплуатационных факторов: пониженных и повышенных температур, морской воды, соляного тумана были проведены в соответствии с стандартами, указанными в Главе 2:

Образцы для испытаний были окрашены по системе:

Эмаль АРГОФ ЭП – 2 сл. × 120 мкм

Эмаль «Прогидроф» – 1 сл. × 100 мкм

Результаты испытаний защитных свойств покрытия «Прогидроф» представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Защитные свойства покрытия «Прогидроф»

Наименование показателей	Значение показателей, полученных при испытании покрытия на эмали «Прогидроф»	Метод испытаний
1. Стойкость покрытия к воздействию пониженной температуры	до испытаний ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 1 балл после испытаний внешний вид покрытий не претерпел видимых изменений. Адгезия – 1 балл	ГОСТ 9.401-91 (метод А)
2. Стойкость покрытия к воздействию повышенной температуры	до испытаний ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 1 балл после испытаний внешний вид покрытий не претерпел видимых изменений. Адгезия – 1 балл	ГОСТ Р 53651-2009
3. Стойкость покрытия к воздействию перепада температур	до испытаний ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 1 балл после испытаний внешний вид покрытий не претерпел видимых изменений. Адгезия – 1 балл	ГОСТ 27037-86
4. Стойкость покрытия в морской воде (5% раствор NaCl)	до испытаний: Ровная гладкая поверхность без механических включений. Адгезия – 0 балл после 2000 ч испытаний: Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Адгезия – 1 балла	ISO 2812-2:2007
5. Стойкость покрытия к воздействию соляного тумана	до испытаний Ровная гладкая поверхность без механических включений. после 720 ч испытаний Трещины – 0, Отслаивание – 0, Пузыри – 0, Степень коррозии – Ri0, Распространение коррозии от надреза – 2 мм	ISO 9227:2006

Результаты испытаний показали, что эмаль «Прогидроф» обладает высокими барьерными и защитными свойствами. Для определения стабильности сохранения гидрофобных свойств покрытия в процессе эксплуатации до и после испытаний на стойкость системы покрытий применительно к условиям эксплуатации подводной части корпуса был замерен краевой угол смачивания. Результаты представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Определение стабильности сохранения гидрофобных свойств покрытия в процессе эксплуатации

Краевой угол смачивания, градусы	Значение краевого угла смачивания, полученные при испытании покрытия на основе эмали «Прогидроф»	Метод испытаний
до испытаний	112	Методика № 09.027-2012/М-01
после воздействия соляного тумана в течение 720 ч	103	
после воздействия морской воды в течение 2000 ч	105	

Так как эмаль «Прогидроф» используется на судах совместно с другими противокоррозионными системами, принятыми в судостроении, необходимо провести испытания на совместимость эмали «Прогидроф» со штатными системами. Критерием оценки совместимости системы покрытий является величина адгезии, которая должна быть не менее 5 МПа. Результаты испытаний на совместимость эмали «Прогидроф» с противокоррозионными системами представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Совместимость эмали «Прогидроф» со штатными судостроительными системами

Номер образца	Изменение внешнего вида образцов	Адгезия по ГОСТ 32299, МПа	Характер отрыва	Результат испытаний
Эмаль ЭП-46У – 3 слоя×80 мкм Эмаль «Прогидроф» – 1 слой– 100 мкм				
1К	-	6	100% когезионный отрыв по эмали ЭП-46У	Совместима
		6	100% когезионный отрыв по эмали ЭП-46У	
2		5	100% когезионный отрыв по эмали ЭП-46У	

Номер образца	Изменение внешнего вида образцов	Адгезия по ГОСТ 32299, МПа	Характер отрыва	Результат испытаний
	Без изменений	5	100% когезионный отрыв по эмали ЭП-46У	
3	Без изменений	5	100% когезионный отрыв по эмали ЭП-46У	
		5	100% когезионный отрыв по эмали ЭП-46У	
Эмаль ХС-436 – 3 слоя×80 Эмаль «Прогидроф» – 1 слой – 100 мкм				
4К	-	7	100% когезионный отрыв по эмали ХС-436	Совместима
		7	100% когезионный отрыв по эмали ХС-436	
5	Без изменений	6	100% когезионный отрыв по эмали ХС-436	
		6	100% когезионный отрыв по эмали ХС-436	
6	Без изменений	6	100% когезионный отрыв по эмали ХС-436	
		6	100% когезионный отрыв по эмали ХС-436	
Грунт-эмаль РК-Marine 2202 – 2 слоя ×160 мкм Эмаль «Прогидроф» – 1 слой – 100 мкм				
7	Без изменений	8	100% когезионный отрыв по грунт-эмали РК-Marine 2202	Совместима
		9	100% когезионный отрыв по грунт-эмали РК-Marine 2202	
8	Без изменений	11	30% когезионный отрыв по грунт-эмали РК-Marine 2202, 70% когезионный отрыв по эмали на основе гидрохинона	
		8	100% когезионный отрыв по эмали на основе гидрохинона	
9К	-	9	25% когезионный отрыв по грунт-эмали РК-Marine 2202 75% когезионный отрыв по эмали на основе гидрохинона	
		7	100% когезионный отрыв по грунт-эмали РК-Marine 2202	

Проведенные испытания показали, что эмаль «Прогидроф» после воздействия искусственной морской воды и соляного тумана сохраняет свои гидрофобные свойства, обладает высокими защитными и барьерными свойствами, а также совместима со штатными противокоррозионными системами, принятыми в судостроении. Поэтому опытно-промышленная партия эмали «Прогидроф», выпущенная на заводе ОАО «Соликамский завод «Урал» в количестве 60 кг, была использована при опытном нанесении на подводную часть корпуса судна для проведения натуральных испытаний.

4.5 Натурные испытания покрытия «Прогидроф»

Для проведения натуральных испытаний эмаль «Прогидроф» была нанесена на подводную часть корпуса морского транспортного средства «ПСК-139» на судоремонтном заводе в акватории Черного моря в период с 21.11.2018г. по 26.11.2018 г.

Очистку поверхности от предыдущего слоя лакокрасочного материала выполняли абразивоструйным способом до степени Sa 2^{1/2}. В качестве абразива использовали абразивный порошок ТУ 3989-001:14850363-2004, стандартная фракция 0,5–3 мм. Шероховатость поверхности после абразивоструйной очистки составила 120 мкм. После обработки поверхность очистили от пыли обдувом сжатым воздухом и имела равномерный металлический цвет.

Опытное окрашивание выполнялось в соответствии с технологической инструкцией по нанесению № 131-2018/ТИ-03 от 18.10.2018 г, технологическими указаниями на окраску подводной части корпуса объекта «ПСК-139» и проводилось по системе:

Эмаль Аргоф ЭП (красно-коричневая) – 2 слоя – 240 мкм

Эмаль «Прогидроф» (красно-коричневая) – 1 слой – 100 мкм

Климатические условия при нанесении системы покрытия, а также технология их нанесения приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Климатические условия при нанесении системы покрытия

№ слоя	Дата окрашивания	Температура и влажность воздуха °С, %	Метод нанесения	Толщина мокрого слоя, мкм	Общая толщина сухого слоя, мкм	Внешний вид покрытия
1	22.11.2018	$T_{\text{мокр.}}=6^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{сух.}}=9^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{ст.}}=10^{\circ}\text{C};$ $Rh=65\%;$ $T_{\Delta}=3,7^{\circ}\text{C}$	Безвоздушное распыление	140-175	100-130	Цвет покрытия красно-коричневый. Внешний вид – удовлетворительный, отсутствуют кратеры, потеки, поры, оспины, морщины, расслаивание, пузыри, кратеры.
1	23.11.2018	$T_{\text{мокр.}}=3^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{сух.}}=6^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{ст.}}=8^{\circ}\text{C};$ $Rh=63\%;$ $T_{\Delta}=6,6^{\circ}\text{C}$	Безвоздушное распыление	140-160	100-130	Цвет покрытия красно-коричневый. Внешний вид – удовлетворительный, отсутствуют кратеры, потеки, поры, оспины, морщины, расслаивание, пузыри, кратеры.
2	26.11.2018	$T_{\text{мокр.}}=13,6^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{сух.}}=15,9^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{ст.}}=9^{\circ}\text{C};$ $Rh=63,6\%;$ $T_{\Delta}=4,6^{\circ}\text{C}$	Безвоздушное распыление	140-160	180-260	Цвет покрытия красно-коричневый. На покрытии присутствуют проколы (поры), отсутствуют потеки, морщины, расслаивание, пузыри.
3	26.11.2018	$T_{\text{мокр.}}=13,6^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{сух.}}=15,9^{\circ}\text{C};$ $T_{\text{ст.}}=9^{\circ}\text{C};$ $Rh=63,6\%;$ $T_{\Delta}=4,6^{\circ}\text{C}$	Безвоздушное распыление	130-160	310-380	Цвет покрытия красно-коричневый. На покрытии присутствуют проколы (поры), кратеры, отсутствуют потеки, морщины, расслаивание, пузыри.

Подписан акт о проведении опытного нанесения системы покрытий № 131-02-2018 от 27.11.2018.

Комплексным критерием оценки эффективности необрастающего покрытия являются его натурные испытания, поэтому для получения окончательных результатов, касающихся устойчивости к обрастанию, необходимо проведение натурных испытаний.

По результатам осмотра после экспозиции судна в морской воде в течение 1,5 лет покрытие имеет балл 5 по ГОСТ РВ9.412-2001.

Действительно, на подводной части корпуса судна коррозия и макрообрастание отсутствуют, наблюдается нежелательная бактериально-слизистая пленка (рисунок 4.10.). Такая же картина наблюдается в средней и кормовой части судна (рисунок 4.11). В итоге безбиоцидное лакокрасочное покрытие имеет удовлетворительное состояние [102].



Рисунок 4.10 - Фотография подводной части корпуса судна в носовой части судна

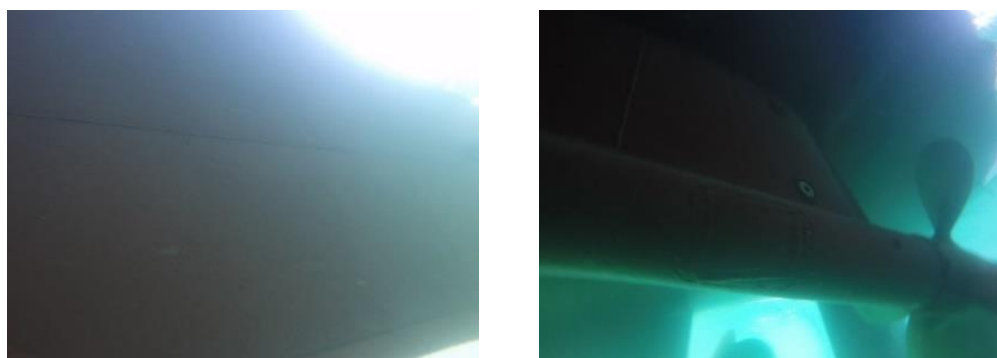


Рисунок 4.11 - Фотография подводной части корпуса судна в средней и кормовой части судна

С учетом результатов натурных испытаний необрастающей эмали «Прогидроф» в ноябре 2020 г. на судоремонтном заводе подписан акт внедрения эмали (Приложение Б).

Выводы к главе 4

Ускоренные лабораторные и натурные испытания подтвердили эффективность разработанного необрастающего покрытия «Прогидроф».

1. Гидрофобизирующие добавки не оказывают влияния на технологические и физико-механические свойства, но при этом:

- гидрофобизаторы оказывают влияние на удельный износ по массе покрытия: использование перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами позволяет улучшить устойчивость к истиранию от 13 до 15;

- добавление фторопласта в качестве дополнительного гидрофобизатора улучшает устойчивость к истиранию на 5–6% по сравнению с использованием в композиции только жидкого гидрофобизатора;

- при использовании перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами водопоглощение пленки ниже на 10%, чем при использовании перфторполиэфирной жидкости и высокодисперсного фторопласта.

2. Исследование влияния твердости пленки на свойства эпоксидного покрытия показали, что увеличение значения твердости пленки с 0,5 до 0,7 не оказывает влияния на такие показатели, как эластичность пленки при изгибе и прочность пленки при ударе, увеличение твердости пленки свыше 0,7 приводит к охрупчиванию покрытия и ухудшению эластичности пленки при изгибе и прочности пленки при ударе.

3. Отработана технология синтеза пленкообразующего в заводских условиях. Процесса синтеза олигомера протекает при температуре 240⁰С и общее время

синтеза составляет 9,5 часов, процесс эпоксидирования олигомера протекает при температуре 180°C и общее время эпоксидирования составляет 16 часов.

4. Технология изготовления пленкообразующего воспроизводима в заводских условиях, температурно-временные режимы практически полностью коррелируют с лабораторной технологией синтеза. Из-за большего объема синтезируемых веществ незначительно увеличивается время протекания реакции.

5. Разработана рецептура эмали «Прогидроф» и отработана ее технология изготовления в заводских условиях, степень перетира эмали – 40 мкм, шероховатость покрытия – 29-34 мкм. Полученное покрытие соответствует предъявленным требованиям, представленным в таблице 4.1.

6. Изучена стойкость покрытия к воздействию эксплуатационных факторов, в зависимости от выбранного пленкообразующего, а также его способность сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации. Установлено, что чем выше плотность покрытия, тем лучше закрепляется модификатор и, как следствие, улучшается сохранность гидрофобных свойств в процессе испытаний. Так, покрытие с плотностью пленки 1,7 г/см³ при испытаниях в 5% водном растворе NaCl, при температуре 40°C и с аэрацией в течение 2000 часов (что соответствует 5 годам эксплуатации в морской воде в соответствии с ISO 12944-6), теряет значение краевого угла смачивания на 10%, при этом покрытие с плотностью пленки 1,4 г/см³ при аналогичных испытаниях теряет значение краевого угла смачивания на 18%.

7. Для изготовления пленкообразующего и эмали в условиях промышленного производства было выбрано пленкообразующее, модифицированное олигомером на основе гидрохинона, с использованием в качестве гидрофобизирующих добавок перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~2200 г/моль и высокодисперсного фторопласта с процентным содержанием 3% каждый. В качестве отвердителя был выбран отвердитель АГМ-9.

8. Испытания опытной партий «Прогидроф» на стойкость к воздействию эксплуатационных факторов: пониженных и повышенных температур, морской воды, соляного тумана подтверждают, что покрытие «Прогидроф» с твердостью пленки 0,7 у.е. и плотностью пленки 1,7 г/см³ обладает стойкостью к воздействию эксплуатационных факторов и имеет высокие защитные и барьерные свойства, иными словами является необрастающим.

9. Необрастающее покрытие «Прогидроф» с низкой поверхностной энергией на уровне 20 мДж/м² устойчиво к обрастанию, что подтверждено натурными испытаниями.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработано безбицидное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером гидрохинона, перфторполиэфирной жидкостью с триэтоксисилановыми группами и фторопластом, способное сохранять гидрофобные свойства в течении 5 лет, что подтверждается климатическими испытаниями в соответствии с ИСО12944-6. (На химический состав и способ изготовления эмали получен патент № 2602553 на изобретение «Необрастающая эмаль ПРОГИДРОФ»).

2. Установлено, что при увеличении плотности двухатомного фенола (модификатора), увеличивается твердость покрытия с 0,5 до 0,9 у.е. и плотность пленки эпоксидного покрытия с 1,2 до 1,6 г/м³.

3. Установлено, что при увеличении плотности пленки покрытия с 1,2 до 1,6 г/см³ возрастает стабильность гидрофобных свойств на 40% и снижается водопоглощение пленки в 2 раза.

4. Исследовано влияние различных гидрофобизаторов и отвердителей на поверхностные свойства покрытия. Краевой угол смачивания возрастает с увеличением процентного содержания гидрофобизаторов с 1 до 3%. Краевой угол смачивания возрастает с увеличением молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости с ~2200 до ~3400 г/моль, при этом при использовании в качестве гидрофобизатора перфторполиэфирных жидкостей с триэтоксисилановыми группами молекулярная масса не влияет на значение краевого угла смачивания. При использовании отвердителя АГМ-9 значения краевого угла смачивания на 3-5% выше, чем при использовании отвердителя № 5.

5. Создание покрытия с краевым углом смачивания не менее 116 ° и значением поверхностной энергии в диапазоне 20 – 34 мДж/ м² возможно при использовании олигомера гидрохинона при синтезе пленкообразующего и дальнейшей его гидрофобизацией перфторполиэфирной жидкостей с

тирэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2200 г/моль и процентным содержанием $3 \pm 0,1\%$.

6. Установлено, что модификация пленкообразующих олигомерами и гидрофобизаторами оказывает влияние на физико-механические и поверхностные свойства покрытия: использование перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами позволяет улучшить устойчивость к истиранию от 13 до 15%, а модификация эпоксидной смолы олигомером гидрохинона с добавлением тетрабромдифенилолпропана приводит к ухудшению твердости пленки при ударе и эластичности пленки при изгибе на 60%.

7. Исследована способность покрытия сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации. При испытаниях покрытия в 5% NaCl при температуре 40°C и аэрацией в течении 2000 ч (что соответствует 5 годам эксплуатации в морской воде в соответствии с ИСО12944-6) краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, составляет не менее 105°, что подтверждает сохранение гидрофобных свойств в процессе эксплуатации.

8. Разработана лабораторная технология изготовления выбранных составов ЛКМ, включающая температурно-временные условия процессов синтеза олигомеров. На основе синтезированного эпоксидного пленкообразующего изготовлены в лабораторных условиях эмаль с заданными технологическими, физико-механическими и защитными свойствами. В производственных условиях завода АО «Соликамский завод «Урал» отработана технология изготовления пленкообразующего и эмали. Изготовлена опытно-промышленная партия материала. Подписан акт внедрения эмали «Прогидроф» на заводе АО «Соликамский завод «Урал».

9. Разработана технология получения ЛКП выбранной системы. Технология нанесения ЛКП опробована на предприятии в акватории Чёрного моря на

подводной части корпуса морского транспортного средства «ПСК-139». Подписан акт внедрения эмали «Прогидроф» на судоремонтном заводе.

Список использованной литературы

1. Nurioglu A. G., Esteves A. C. C., With G. de. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. – N 3 – P. 6547–6570.
2. Tuson H. H., Weibel D. B. Bacteria-surface interactions // *Soft Matter*. – 2013. – N 9. – P. 4368–4380.
3. Chambers L. D., Stokes K. R., Walsh F. C. and Wood R. J. K. Modern approaches to marine antifouling coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – N 201. – P. 3642–3652.
4. Marechal J. P., Hellio C. Challenges for the development of new non-toxic antifouling solutions // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2009. – N 10. – P. 4623–4637.
5. Schultz M. P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering // *Biofouling*. – 2007. – N 23. – P. 331–341.
6. Champ M. A. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits // *The Science of the Total Environment*. – 2000. – N 258. – P. 21–71.
7. Strand J., Jacobsen J. A. Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters // *Science of the Total Environment*. – 2005. – N 350. – P. 72–85.
8. Cooney J. J., Tang R.-J. Quantifying effects of antifouling paints on microbial biofilm formation // *Methods in Enzymology*. – 1999. – N 310. – P. 637–644.
9. Reise K., Gollasch S., Wolff W. J. Introduced marine species of the North Sea coasts // *Helgoländer Meeresunters*. – 1999. – N 52. – P. 219–234.
10. Гуревич Е. С., Рухадзе Е. Г., Фрост А. М., Рожков Ю. П., Брайко В. Д., Горбенко Ю. А., Искра Е. В., Цукерман А. М. Защита от обрастания. – М.: Наука, 1989. – С. 271.
11. Карпов В. А., Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Ильин И. Н.

Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. – М.: Товарищество научных изданий, 2007. – С. 155.

12. Дринберг С. А., Калинин Т. В., Уденко И. А. Технология судовых покрытий. – М.: ЛКМ-пресс, 2016. – С. 670.

13. Rascio V. J. D. Antifouling Coatings: Where Do We Go From Here // Corrosion Reviews. – 2000. – V. 18, N 2–3. – P. 133–154.

14. Marson F. Anti-fouling paints. I. Theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles // Journal of Applied Chemistry. – 1969. – V. 19 (4). – P. 93–99.

15. Rascio V. J. D., Giudice C. A., Del Amo B. Research and development of soluble matrix antifouling paints for ships, offshore platforms, and power stations. A review // Corrosion Reviews. – 1988. – N 8(1–2). – P. 87–153.

16. Яковлев Д. А., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. – СПб.: Химиздат, 2016. – С. 267.

17. Thouveunin M., Peron J.-J., Langlois V., Guerin P., Langlois J.-Y., Vallee-Rehel K. Formulation and antifouling activity of marine paints: A study by a statistically based experiments plan // Progress in Organic Coatings. – 2002. – N 44. – P. 85–92.

18. Thomas K. V., McHugh M., Hilton M., Waldock M. Increased persistence of antifouling paint biocides when associate with paint particles // Environmental Pollution. – 2003. – V. 123. – P. 153–161.

19. Konstantinou I. K., Albanis T. A. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment a review // Environment International. – 2004. – N 30. – P. 235–248.

20. Helio C., Yebra D. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technology. – Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2009. – P. 784.

21. Миронова Г. А., Ильдарханова Ф. И., Коптева В. В., Богословский К. Г. Пути совершенствования противокоррозионно-противообрастающих покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 1–2. – С. 84–86.

22. Миронова Г. А., Ильдарханова Ф. И., Коптева В. В., Богословский К. Г. Повышение гидрофобности противокоррозионно-противообрастающих лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 7. – С. 26–29.
23. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – № 77(7). – С. 619–638.
24. Wahl M. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects // Marine Ecology Progress Series. – 1989. – N 58. – P. 175–189.
25. Clare A. S. Marine natural product antifoulants: Status and potential // Biofouling. – 1996. – N 9. – P. 211–229.
26. Yang W. J., Neoh K. G., Kang E. T., Teo S. L. M., Rittschof D. Polymer brush coatings for combating marine biofouling // Progress in Polymer Science. – 2014. – N 39. – P. 1017–1042.
27. Yebra D. M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings // Progress in Organic Coatings. – 2004. – N 50. – P. 75–104.
28. Magin C. M., Cooper S. P., Brennan A. B. Non-toxic antifouling strategies // Materials Today. – 2010. – N 13. – P. 36–44.
29. Gittens J. E., Smith T. J., Suleiman R., Akid R. Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment // Biotechnology Advances. – 2013. – N 31. – P. 1738–1753.
30. Delauney L., Compere C., Lehaitre M. Biofouling protection for marine environmental sensors // Ocean Science. – 2010. – N 6. – P. 503–511.
31. Baier R. E. Surface behaviour of biomaterials: The theta surface for biocompatibility // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2006. – N 17. – P. 1057–1062.
32. Dexter S. C. Influence of substratum critical surface-tension on bacterial

adhesion – insitu studies // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1979. – V. 70. – P. 346–354.

33. Zhao Q., Wang S., Muller-Steinhagen H. Tailored surface free energy of membrane diffusers to minimize microbial adhesion // *Applied Surface Science*. – 2004. – N 230. – P. 371–378.

34. Finlay J. A., Bennett S. M., Brewer L. H., Sokolova A., Clay G., Gunari N., Meyer A. E., Walker G. C., Wendt D. E., Callow M. E., Callow J. A., Detty M. R. Barnacle settlement and the adhesion of protein and diatom microfouling to xerogel films with varying surface energy and water wettability // *Biofouling*. – 2010. – N 26. – P. 657–666.

35. Vladkova T. Surface engineering for non-toxic biofouling control // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2007. – N 42. – P. 239–256.

36. Ista L. K., Callow M. E., Finlay J. A., Coleman S. E., Nolasco A. C., Simons R. H., Callow J. A., Lopez G. P. Effect of substratum surface chemistry and surface energy on attachment of marine bacteria and algal spores // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2004. – N 70. – P. 4151–4157.

37. Ista L. K., Fan H. Y., Baca O., Lopez G. P. Attachment of bacteria to model solid surfaces: Oligo(ethylene glycol) surfaces inhibit bacterial attachment // *FEMS Microbiology Letters*. – 1996. – N 142. – P. 59–63.

38. Becka A., Loeb G. Ease of removal of barnacles from various polymeric materials // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1984. – N 26. – P. 1245–1251.

39. Brady R. F. Properties which influence marine fouling resistance in polymers containing silicon and fluorine // *Progress in Organic Coatings*. – 1999. – N 35. – P. 31–35.

40. Миронова Г. А., Ильдарханова Ф. И., Коптева В. В., Богословский К. Г. Силикон-эпоксидные смолы – новые пленкообразователи в ЛКМ // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2009. – № 12. – С. 23–25.

41. Квасников М. Ю., Крылова И. А., Пацино А. В. Фторсодержащие

эпоксидные композиции, модифицированные перфторуглеродами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 6. – С. 12–16.

42. Ильдарханова Ф. И., Миронова Г. А., Коптева В. В., Богословский К. Г. Создание супергидрофобных наномодифицированных противокоррозионно-противообрастающих лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 8. – С. 18–21.

43. Квасников М. Ю. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М.: ОНТК, 2008. – С. 34.

44. Квасников М. Ю. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Химическая промышленность сегодня. – 2008 – № 7. – С. 22–26.

45. Lejars M., Margailan A., Bressy C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings // Chemical Reviews. – 2012. – N 112. – P. 4347–4390.

46. Dalton H. M., Stein J., March P. E. A biological assay for detection of heterogeneities in the surface hydrophobicity of polymer coatings exposed to the marine environment // Biofouling. – 2000. – N 15. – P. 83–94.

47. Stein J., Truby K., Wood C. D., Takemori M., Vallance M., Swain G., Kavanagh C., Kovach B., Schultz M., Wiebe D., Holm E., Montemarano J., Wendt D., Smith C., Meyer A. Structure-property relationships of silicone biofouling-release coatings: Effect of silicone network architecture on pseudobarnacle attachment strengths // Biofouling. – 2003. – N 19. – P. 87–94.

48. Truby K., Wood C., Stein J., Cella J., Carpenter J., Kavanagh C., Swain G., Wiebe D., Lapota D., Meyer A., Holm E., Wendt D., Smith C., Montemarano J. Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation // Biofouling. – 2000. – N 15. – P. 141–150.

49. Kavanagh C. J., Swain G. W., Kovach B. S., Stein J., Darkangelo-Wood C., Truby K., Holm E., Montemarano J., Meyer A., Wiebe D. The effects of silicone fluid additives and silicone elastomer matrices on barnacle adhesion strength // Biofouling. –

2003. – V. 19. – P. 381–390.

50. Stein J., Truby K., Wood C. D., Stein J., Gardner M., Swain G., Kavanagh C., Kovach B., Schultz M., Wiebe D., Holm E., Montemarano J., Wendt D., Smith C., Meyer A. Silicone foul release coatings: effect of the interaction of oil and coating functionalities on the magnitude of macrofouling attachment strengths // *Biofouling*. – 2003. – N 19. – P. 71–82.

51. Brady R. F. A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2001. – V. 43. – P. 188–192.

52. Majumdar P., Webster D. C. Preparation of siloxane – Urethane coatings having spontaneously formed stable biphasic microtopographical surfaces // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 5857–5859.

53. Majumdar P., Stafslie S., Daniels J., Webster D. C. High throughput combinatorial characterization of thermosetting siloxane-urethane coatings having spontaneously formed microtopographical surfaces // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2007. – N 4. – P. 131–138.

54. Chisholm B. J., Stafslie S. J., Christianson D. A., Gallagher-Lein C., Daniels J. W., Rafferty C., Wal L. V., Webster D. C. Combinatorial materials research applied to the development of new surface coatings. VIII: Overview of the high-throughput measurement systems developed for a marine coating workflow // *Applied Surface Science*. – 2007. – N 254. – P. 692–698.

55. Ekin A., Webster D. C., Daniels J. W., Stafslie S. J., Casse F., Callow J. A., Callow M. E. Synthesis, formulation, and characterization of siloxane-polyurethane coatings for underwater marine applications using combinatorial high-throughput experimentation // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2007. – N 4. – P. 435–451.

56. Pieper R. J., Ekin A., Webster D. C., Casse F., Callow J. A., Callow M. E. Combinatorial approach to study the effect of acrylic polyol composition on the properties of crosslinked siloxane-polyurethane fouling-release coatings // *Journal of Coatings*

Technology and Research. – 2007. – N 4. – P. 453–461.

57. Bodkhe R. B., Thompson S. E. M., Yehle C., Cilz N., Daniels J., Stafslie S. J., Callow M. E., Callow J. A., Webster D. C. The effect of formulation variables on fouling-release performance of stratified siloxane-polyurethane coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2012. – N 9. – P. 235–249.

58. Watermann B., Berger H. D., Sonnichsen H., Willemsen P. Performance and effectiveness of non-stick coatings in seawater // *Biofouling*. – 1997. – N 11. – P. 101–118.

59. Fang J., Kellarakis A., Wang D. Y., Giannelis E. P., Finlay J. A., Callow M. E., Callow J. A. Fouling release nanostructured coatings based on PDMS-polyurea segmented copolymers // *Polymer*. – 2010. – N 51. – P. 2636–2642.

60. Rath S. K., Chavan J. G., Sasane S., Srivastava A., Patri M., Samui A. B., Chakraborty B. C., Sawant S. N. Coatings of PDMS-modified epoxy via urethane linkage: Segmental correlation length, phase morphology, thermomechanical and surface behavior // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – N 65. – P. 366–374.

61. Rath S. K., Chavan J. G., Sasane S., Jagannath, Patri M., Samui A. B., Chakraborty B. C. Two component silicone modified epoxy foul release coatings: effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 2440–2446.

62. Chen Z., Chisholm B., Kim J., Stafslie S., Wagner R., Patel S., Daniels J., Wal L. V., Li J., Ward K., Callow M., Thompson S., Siripiom C. UV-curable, oxetane-toughened epoxy-siloxane coatings for marine fouling-release coating applications // *Polymer International*. – 2008. – N 57. – P. 879–886.

63. Holland R., Dugdale T. M., Wetherbee R., Brennan A. B., Finlay J. A., Callow J. A., Callow M. E. Adhesion and motility of fouling diatoms on a silicone elastomer // *Biofouling*. – 2004. – N 20. – P. 323–329.

64. Shafrin E. G., Zisman W. A. Critical surface tension for spreading on a liquid substrate // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – V. 71. – P. 1309–1316.

65. Griffith J. R., Bultman J. D. Fluorinated naval coatings // *Industrial &*

Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1978. – V. 17. – P. 8–9.

66. Epstein A. K., Wong T. S., Belisle R. A., Boggs E. M., Aizenberg J. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – V. 109. – P. 13182–13187.

67. Lejars M., Margailan A., Bressy C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings// Chemical Reviews. – 2012. – N 112. – P. 4347–4390.

68. Tsibouklis J., Stone M., Thorpe A. A., Graham P., Nevell T. G., Ewen R. J. Surface energy characteristics of polymer film structures: A further insight into the molecular design requirements // Langmuir. – 1999. – N 15. – P. 7076–7079.

69. Tsibouklis J., Nevell T. G., Baru E. Biofouling-resistant coatings from low-surface-energy polymers. Contact Angle // Wettability and Adhesion. – 2006. – V. 4. – P. 461–469.

70. Pullin R. A., Nevell T. G., Tsibouklis J. Surface energy characteristics and marine antifouling performance of poly (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanoyl diitaconate) film structures, Materials Letters. – 1999. – N 39. – P. 142–148.

71. Schmidt D. L., Brady R. F., Lam K., Schmidt D. C., Chaudhury M. K. Contact angle hysteresis, adhesion, and marine biofouling // Langmuir. – 2004. – N 20 – P. 2830–2836.

72. Gao J., Yan D. H., Ni H. G., Wang L., Yang Y. H., Wang X. P. Protein-resistance performance enhanced by formation of highly-ordered perfluorinated alkyls on fluorinated polymer surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – N 393. – P. 361–368.

73. Krishnan S., Wang N., Ober C. K., Finlay J. A., Callow M. E., Callow J. A., Hexemer A., Sohn K. E., Kramer E. J., Fischer D. A. Comparison of the fouling release properties of hydrophobic fluorinated and hydrophilic PEGylated block copolymer surfaces: Attachment strength of the diatom *Navicula* and the green alga *Ulva* // Biomacromolecules. – 2006. – N 7. – P. 1449–1462.

74. Wang J. G., Mao G. P., Ober C. K., Kramer E. J. Liquid crystalline, semifluorinated side group block copolymers with stable low energy surfaces: Synthesis, liquid crystalline structure, and critical surface tension // *Macromolecules*. – 1997. – N 30. – P. 1906–1914.

75. Youngblood J. P., Andruzzi L., Ober C. K., Hexemer A., Kramer E. J., Callow J. A., Finlay J. A., Callow M. E. Coatings based on side-chain ether-linked poly(ethylene glycol) and fluorocarbon polymers for the control of marine biofouling // *Biofouling*. – 2003. – N 19. – P. 91–98.

76. Yarbrough J. C., Rolland J. P., DeSimone J. M., Callow M. E., Finlay J. A., Callow J. A. Contact angle analysis, surface dynamics, and biofouling characteristics of cross-linkable, random perfluoropolyether-based graft terpolymers // *Macromolecules*. – 2006. – N 39. – P. 2521–2528.

77. Mielczarski J. A., Mielczarski E., Galli G., Morelli A., Martinelli E., Chiellini E. The surface-segregated nanostructure of fluorinated copolymer-poly(dimethylsiloxane) blend films // *Langmuir*. – 2010. – N 26. – P. 2871–2876.

78. Berglin M., Wynne K. J., Gatenholm P. Fouling-release coatings prepared from alpha, omega-dihydroxypoly (dimethylsiloxane) cross-linked with (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilane // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – N 257. – P. 383–391.

79. Johnston E., Bullock S., Uilk J., Gatenholm P., Wynne K. J. Networks from alpha, omega-dihydroxypoly (dimethylsiloxane) and (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl) triethoxysilane: Surface microstructures and surface characterization // *Macromolecules*. – 1999. – N 32. – P. 8173–8182.

80. Thünemann A. F., Kublickas R. H. Low surface energy polysiloxane complexes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – N 11. – P. 381–384.

81. Martinelli E., Agostini S., Galli G., Chiellini E., Glisenti A., Pettitt M. E., Callow M. E., Callow J. A., Graf K., Bartels F. W. Nanostructured films of amphiphilic fluorinated block copolymers for fouling release application // *Langmuir*. – 2008. – N 24.

– P. 13138–13147.

82. Martinelli E., Suffredini M., Galli G., Glisenti A., Pettitt M. E., Callow M. E., Callow J. A., Williams D., Lyall G. Amphiphilic block copolymer/poly (dimethylsiloxane) (PDMS) blends and nanocomposites for improved fouling-release // *Biofouling*. – 2011. – N 27. – P. 529–541.

83. Martinelli E., Sarvothaman M. K., Galli G., Pettitt M. E., Callow M. E., Callow J. A., Conlan S. L., Clare A. S., Sugiharto A. B., Davies C., Williams D. Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) network blends of amphiphilic acrylic copolymers with poly(ethylene glycol)-fluoroalkyl side chains for fouling-release coatings. II. Laboratory assays and field immersion trials // *Biofouling*. – 2012. – N 28. – P. 571–582.

84. Martinelli E., Sarvothaman M. K., Alderighi M., Galli G., Mielczarski E., Mielczarski J. A. PDMS network blends of amphiphilic acrylic copolymers with poly(ethylene glycol)-fluoroalkyl side chains for fouling-release coatings. I. Chemistry and stability of the film surface // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – N 50. – P. 2677–2686.

85. Baxamusa S. H., Gleason K. K. Random Copolymer Films with Molecular-Scale Compositional Heterogeneities that Interfere with Protein Adsorption // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – N 19. – P. 3489–3496.

86. Jeon S. I., Lee J. H., Andrade J. D., Degennes P. G. Protein Surface Interactions in the Presence of Polyethylene Oxide. I: Simplified Theory // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1991. – N 142. – P. 149–158.

87. Harder P., Grunze M., Dahint R., Whitesides G. M., Laibinis P. E. Molecular conformation in oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – N 102. – P. 426–436.

88. Pertsin A. J., Grunze M. Computer simulation of water near the surface of oligo(ethylene glycol)-terminated alkanethiol self-assembled monolayers // *Langmuir*. – 2000. – N 16. – P. 8829–8841.

89. Wang R. L. C., Kreuzer H. J., Grunze M. Molecular conformation and solvation of oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers and their resistance to protein adsorption // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – N 101. – P. 9767–9773.

90. Szleifer I. Protein adsorption on surfaces with grafted polymers: A theoretical approach // *Biophysical Journal*. – 1997. – N 72. – P. 595–612.

91. Krishnan S., Weinman C. J., Ober C. K. Advances in polymers for anti-biofouling surfaces // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – N 18. – P. 3405–3413.

92. Heuberger M., Drobek T., Spencer N. D. Interaction forces and morphology of a protein-resistant poly(ethylene glycol) layer // *Biophysical Journal*. – 2005. – N 88. – P. 495–504.

93. Efremova N. V., Sheth S. R., Leckband D. E. Protein-induced changes in poly(ethylene glycol) brushes: Molecular weight and temperature dependence // *Langmuir*. – 2001. – N 17. – P. 7628–7636.

94. Taylor W., Jones R. A. L. Protein adsorption on well-characterized polyethylene oxide brushes on gold: Dependence on molecular weight and grafting density // *Langmuir*. – 2013. – N 29. – P. 6116–6122.

95. Prime K. L., Whitesides G. M. Adsorption of proteins onto surfaces containing end-attached oligo(ethylene oxide) – a model system using self-assembled monolayers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – N 115. – P. 10714–10721.

96. Schilp S., Kueller A., Rosenhahn A., Grunze M., Pettitt M. E., Callow M. E., Callow J. A. Settlement and adhesion of algal cells to hexa (ethylene glycol)-containing self-assembled monolayers with systematically changed wetting properties // *Biointerphases*. – 2007. – N 2. – P. 143–150.

97. Schilp S., Rosenhahn A., Pettitt M. E., Bowen J., Callow M. E., Callow J. A., Grunze M. Physicochemical properties of (ethylene glycol)-containing self-assembled monolayers relevant for protein and algal cell resistance // *Langmuir*. – 2009. – N 25. – P. 10077–10082.

98. Уварова Е. А., Анисимов А. В., Михайлова М. А. Современные подходы

к разработке морских необрастающих покрытий // Вопросы материаловедения. – 2018. – № 2(94).

Uvarova E. A., Anisimov A. V., Mikhailova M. A. Modern approaches to the development of marine antifouling coatings // *Inorganic Materials: Applied Research* – 2019, December.

99. Уварова Е. А., Анисимов А. В., Михайлова М. А., Степанова И. П. Влияние модификации эпоксидного олигомера перфторполиэфирными жидкостями на свойства необрастающих покрытий // Вопросы материаловедения. – 2014. – № 4(80). – С. 129–134.

100. Уварова Е. А., Анисимов А. В., Михайлова М. А. Необрастающее покрытие с низкой поверхностной энергией на основе эпоксидного пленкообразующего и кремнийфторорганических модификаторов // Труды Крыловского государственного научного центра. – 2018. – № 1. – С. 114–120.

101. Патент на изобретение RU 2602553 С1. Необрастающая эмаль «Прогидроф» / Анисимов А. В., Михайлова М. А., Степанова И. П., Уварова Е. А. Оpubл.20.11.2016 // Бюл. № 32.

102. Уварова Е. А., Николаев Г. И., Анисимов А. В., Михайлова М. А., Сенников А. С. Этапы создания необрастающего безбицидного покрытия с низкой поверхностной энергией. Предварительные результаты испытаний в натуральных условиях // Вопросы материаловедения. – 2019. – №4(100). – С. 68–77.

Uvarova E. A., Nikolaev G.I., Anisimov A.V., Mikhailova M.A., Sennikov S.A. On the Antifouling Non-Biocide Coating with Low Surface Energy. Preliminary Results of Testing under Natural Conditions // *Inorganic Materials: Applied Research* - 2020. – vol. 11.-№ 6. - 1364–1369 p.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по ГП, ИП и ТП

АО «Соликамский завод «УРАЛ»

Д.О. Логинов

Доверенность № 3-04-140 от 28.12.2021г)

10 2022 г.

АКТ

внедрения диссертационной работы
Уваровой Екатерины Андреевны

Разработка безбицидного лакокрасочного покрытия с низкой поверхностной энергией на основе эпоксидного пленкообразующего для защиты судов от обрастания

В результате комплексных исследований, выполненных Уваровой Екатериной Андреевной в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, разработана необрастающая эмаль «Прогидроф» и технология изготовления необрастающей эмали с низкой поверхностной энергией.

Была разработана и выпущена техническая и технологическая документация:

- ТИ № 09.027-2012/ТИ-04; «Опытная технология получения пленкообразующего;
- ТИ № 09.027-2014/ТИ-05 «Опытная технология изготовления эмалей»;
- ТУ на пленкообразующее ТУ 2313-159-07516250-2015 с литерой «О»;
- ТУ на эмаль ТУ 2313-160-07516250-2015 с литерой «О».

Опытная партия эмали «Прогидроф» изготовлена и внедрена на АО «Соликамский завод «Урал» на основе результатов диссертационной работы Уваровой Екатерина Андреевны. Комплексные исследования эмали «Прогидроф» показали, что покрытие «Прогидроф» обладает высокими защитными и противокоррозионными свойствами, срок службы покрытия соответствует 5 годам эксплуатации в морской воде в соответствии с ИСО12944-6

Начальник цеха № 2
В.В. Нассонов

Инженер-технолог
участка № 1 цеха № 2
С.Е. Кальчурина

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер
ФГУП «13 СРЗ ЧФ» МО РФ

И.А. Полищук

ноября 2020 г.

АКТ

внедрения диссертационной работы
Уваровой Екатерины Андреевны

Разработка безбицидного лакокрасочного покрытия с низкой поверхностной энергией на основе эпоксидного пленкообразующего для защиты судов от обрастания

В результате комплексных исследований, выполненных Уваровой Екатериной Андреевной в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, разработана необрастающая эмаль «Прогидроф» и технология изготовления необрастающей эмали с низкой поверхностной энергией.

Опытная партия эмали «Прогидроф», изготовленная на АО «Соликамский завод «Урал» на основе результатов диссертационной работы Уваровой Екатерины Андреевны, применена на подводной части корпуса морского транспортного средства «ПСК-139» на предприятии ФГУП «13 СРЗ ЧФ» МО РФ.

Результаты эксплуатации морского транспортного средства «ПСК-139» позволяют сделать вывод об эффективности и надежности эмали «Прогидроф».

ВрИО начальника ТО
Инженер-технолог 1 кат.

Л. Вододохов

Л. Наумова