

УДК 667.637.4
ГРНТИ 61.65.31

На правах рукописи



Уварова Екатерина Андреевна

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

Специальность: 2.6.17. – Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2023 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
«Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель

Анисимов Андрей Валентинович

Доктор технических наук,

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ
«Прометей»

Официальные оппоненты:

Трусов Валерий Иванович

Доктор технических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный морской
технический университет,
заведующий кафедрой химии.

Болдырев Вениамин Станиславович

Кандидат технических наук, доцент
Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана,
доцент кафедры химии

Ведущая организация

Институт химии силикатов имени
И. В. Гребенщикова РАН, (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится **«11» октября 2023 года** в 11 ч 00 мин. на заседании
диссертационного совета 75.1.018.01, созданного на базе НИЦ «Курчатовский
институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул.
Шпалерная, д. 49.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский
институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте <http://dissovet.crismprometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=42>

Ученый секретарь
диссертационного совета 75.1.018.01
доктор технических наук, профессор

Е. И. Хлусова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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 количеств 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.

Безбиоцидные покрытия – покрытия, которые обеспечивают защиту от обрастания подводных поверхностей судов и морских сооружений без использования биоцидов. В основе работы покрытий безбиоцидного типа лежит принцип «отцепления обрастателей» за счет создания поверхности с низкой поверхностной энергией/высокой гидрофобностью, 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. Но разрабатываемые безбиоцидные покрытия в результате перегруппировки поверхности имеют низкий срок защиты от обрастания, в результате чего происходит снижение гидрофобности, поэтому необходимо создать материал и покрытие на его основе, способное сохранять свои поверхностные свойства в процессе эксплуатации.

Для создания безбицидных 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 – кремнийорганическими соединениями;
- иметь плотную и твердую упаковку для удержания поверхностно-активных групп на поверхности;
- сохранять свои поверхностные свойства в процессе эксплуатации в морской среде.

Поэтому для создания безбицидного материала в качестве основы лучше использовать эпоксидный плёнкообразователь, который обладает высокими барьерными и защитными свойствами, при этом его синтез необходимо проводить с введением олигомеров двухатомных фенолов, тем самым создавая плёнкообразователь с более плотной упаковкой, способной препятствовать перегруппировкам поверхности. А для придания низких значений поверхностной энергии следует вводить в изготовленный плёнкообразователь фтор и кремний в качестве гидрофобизирующих добавок. Гидрофобизирующие добавки при добавлении их в эпоксидное связующее мигрируют в приповерхностные слои покрытия за счет разницы в значениях поверхностного натяжения модификатора и плёнкообразователя. 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 плёнкообразователя.

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

Задачи исследования:

- определить степень влияния модификаторов, применяемых при синтезе эпоксидного плёнкообразователя: 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.

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.

Научная новизна полученных результатов

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 гидрофобизатора перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами, что позволяет обеспечить значения краевого угла смачивания на уровне 116° и придать необрастающие свойства поверхности покрытия.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы.

1. Разработан состав безбицидного лакокрасочного покрытия и опробована технология изготовления пленкообразователя 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 противоположающихся 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 технологическом оборудовании, прошедшем метрологическую поверку; апробацией результатов; воспроизводимостью результатов экспериментов. Выводы и рекомендации работы подтверждены результатами климатических и натурных испытаний.

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 натурных 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.

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

Структура и 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы основная цель и задачи исследования, отражены основные достигнутые результаты, приведены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. В литературном обзоре, посвященном состоянию изучаемой проблемы, проведен анализ научно-технической литературы по перспективным материалам, предназначенным для защиты от обрастания, методам их синтеза и принципам работы.

Описан процесс биологического обрастания и основные его стадии. На основании исследования процесса обрастания рассмотрены требования к полимерам для создания безбиоцидного покрытия. Приведен обзор двух вариантов создания безбиоцидного покрытия с принципом действия: «удаление обрастателей» и «предотвращение прикрепления обрастателей».

Глава 2. Материалы и методики испытаний.

Приводится краткое описание применяемых в работе материалов, а также современных методов исследования: краевого угла смачивания, технологических и физико-механических характеристик (прочность при ударе, эластичность пленки при изгибе, время высыхания до степени 3, адгезия, шероховатость покрытия), удельный износ по массе, климатические испытания, совместимость со штатными покрытиями и натурные испытания на объекте.

Экспериментальная часть

Глава 3. Исследование эпоксидных пленкообразователей, модифицированных олигомерами на основе двухатомных фенолов и создание на их основе покрытий с низкой поверхностной энергией.

Разработка необрастающего покрытия проводилась в несколько этапов. Схема получения безбицидного покрытия с низкой поверхностной энергией представлена на рисунке 1.

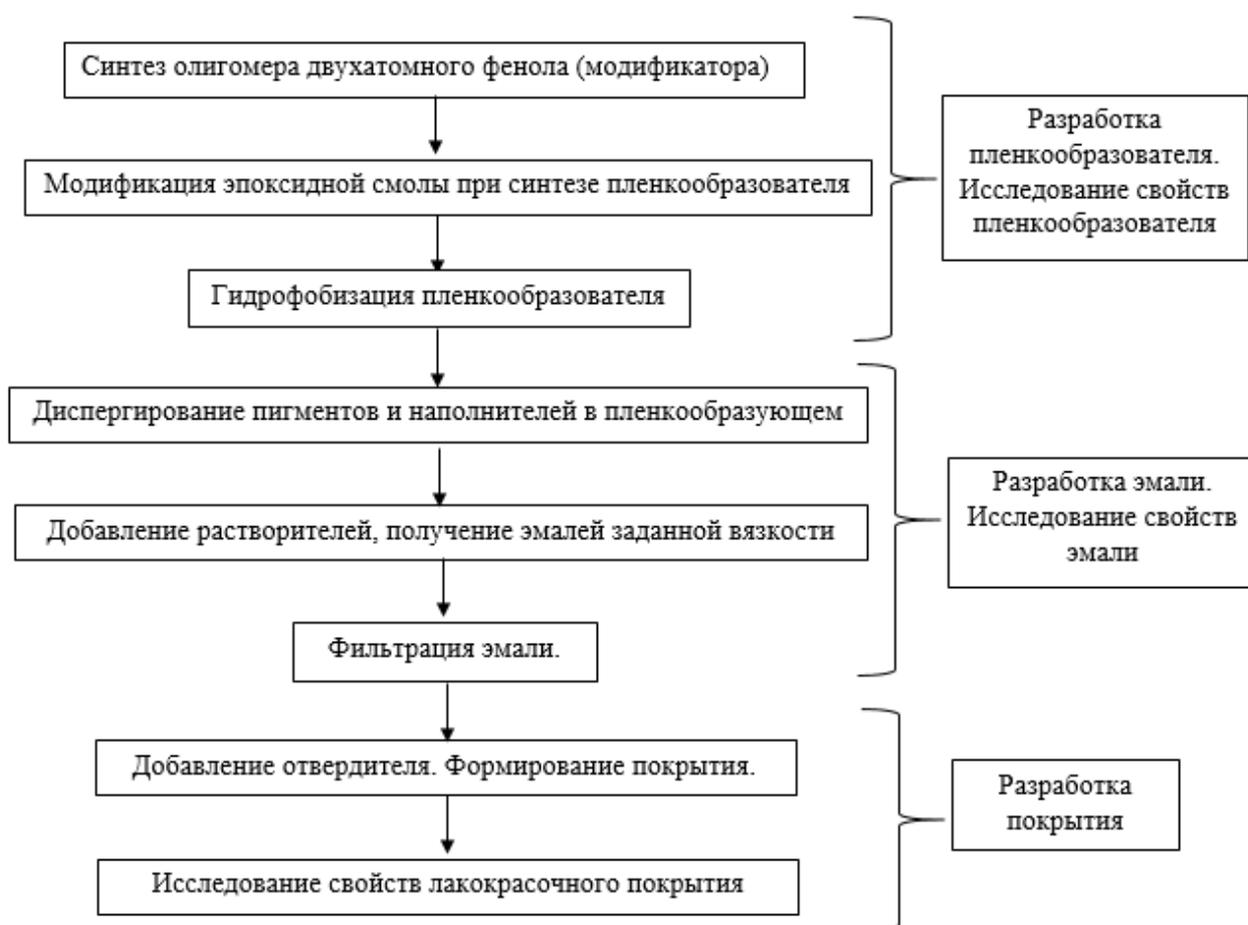


Рисунок 1 – Схема получения безбицидного покрытия с низкой поверхностной энергией.

Проводились сравнительные испытания пленкообразователей, полученных с использованием различных олигомеров двухатомных фенолов, благодаря которым возможно получение пленкообразователя с более плотной упаковкой. Для синтеза олигомера использовались двухатомные фенолы: резорцин, пирокатехин, гидрохинон (далее – Рц., Пр., Гд.). Известно, что изомеры двухатомных фенолов, имея одинаковую молекулярную формулу, различаются плотностью и температурой плавления, что свидетельствует о разной структуре.

Основные характеристики двухатомных фенолов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики двухатомных фенолов

Показатели	Резорцин	Пирокатехин	Гидрохинон
Плотность, г/см ³	1,27	1,34	1,36
Температура плавления, °С	105	110	174
Молекулярная масса	110	110	110
Цвет синтезируемого олигомера	красно-коричневый	темно-коричневый	черный

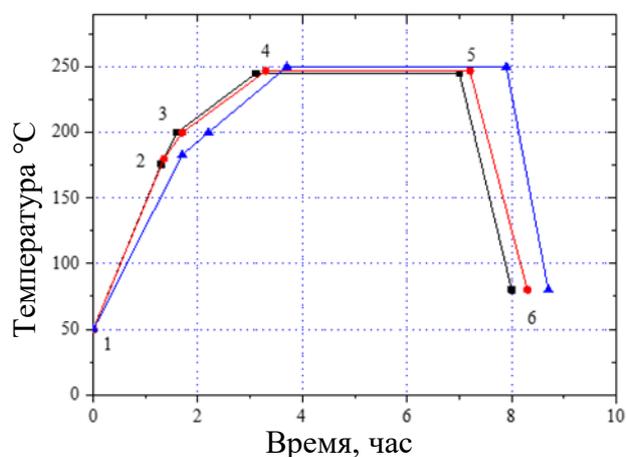
Формула двухатомных фенолов представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Формула двухатомных фенолов и их основные показатели.

Синтез гидроксифенилена из многоатомных спиртов проводился с помощью реакции поликонденсации при температуре 240°С. Температурно-временной график процесса синтеза олигомера представлен на рисунке 3.

Далее в эпоксидную смолу добавляли синтезированный олигомер в количестве 20% и ускоритель. Реакцию эпоксидирования для олигомеров на основе резорцина и пирокатехина проводили при температуре 140–150°С, а для олигомера на основе гидрохинона, в результате медленного протекания реакции, поднимали температуру реакции до 170–180°С. Температурно-временной график процесса эпоксидирования олигомера представлен на рисунке 4.



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

Рисунок 3 – Температурно-временной 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 – измельчение олигомера.

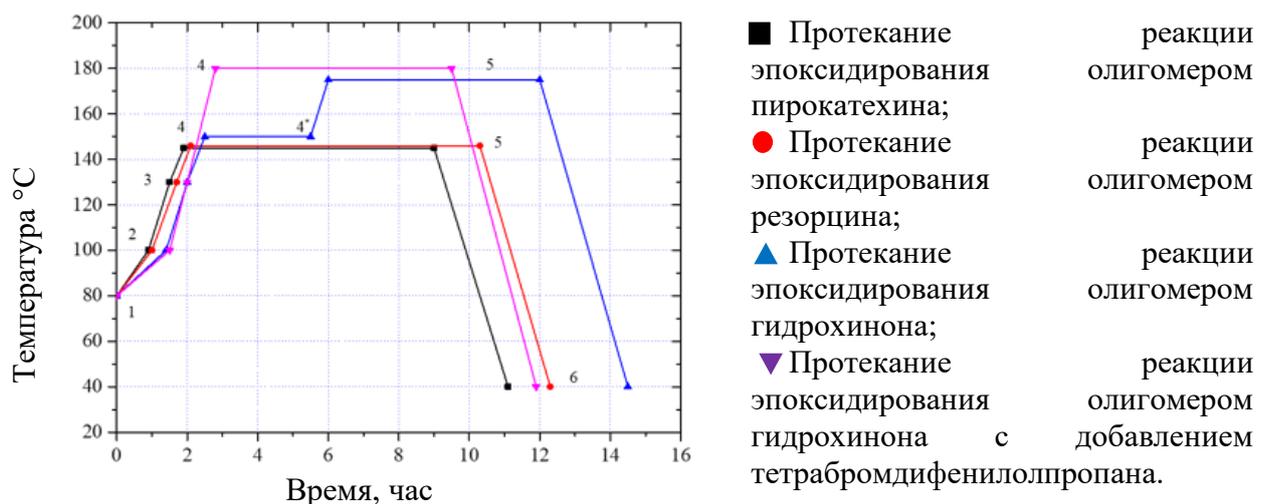


Рисунок 4 – Температурно-временной график процесса эпексидирования олигомера:

1 – загрузка олигомера; 2 – введение ускорителя; 3 начало реакции эпексидирования; 4–5 – выдержка при заданной температуре; 5 – окончание реакции эпексидирования, получение положительных результатов анализа по содержанию массовой доли эпексидных групп; 5–6 – загрузка этилцеллозольва, ксилола; 6 – добавление ацетона.

Для исследования пленкообразователей на основе различных двухатомных фенолов (резорцин, пирокатехин, гидрохинон) изготовлено четыре лабораторных образца:

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

Основное отличие получения пленкообразователя По.Гд.Бр. заключается в том, что при эпексидировании дополнительно с эпексидной смолой добавляют тетрабромдифенилолпропан, для дополнительного «усиления» пленки пленкообразователя и увеличения ее плотности.

Исследовали полученные образцы пленкообразователей по определению показателей качества: массовая доля эпексидных групп, массовая доля нелетучих веществ, плотность пленки и твердость покрытий. Основным различием пленкообразователей, полученных из различных изомеров двухатомного фенола, является разная химическая структура, и, как следствие, разная плотность и твердость пленки, которые приведены в таблице 2. 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 пленкообразователя и эмали, выбрали плотность пленки пленкообразователя/эмали.

Таблица 2 – Твердость пленки разработанных пленкообразователей.

Наименование показателя	Значение показателя			
	По.Рц.	По.Пр.	По.Гд.	По.Гд.Бр.
Твердость покрытия по маятниковому прибору, у.е.	0,5	0,6	0,7	0,8
Плотность пленки пленкообразователя, г/см ³	1,2	1,3	1,5	1,6

Следующий этап работы заключался в выборе наиболее эффективного модификатора и оптимального количества его введения. Главное внимание было уделено фторорганическим добавкам, в том числе содержащих и кремнийорганические группы. И те, и другие обеспечивают высокий гидрофобизирующий эффект, сохраняющийся в процессе эксплуатации. При этом сохраняются и изначальные физико-механические и адгезионные свойства модифицируемых материалов.

В качестве гидрофобизаторов использовались: перфторполиэфирные жидкости (ПФП) с различной молекулярной массой (ММ), перфторполиэфирные жидкости с триэтоксисилановыми группами (ПФПТС) с различной молекулярной массой и высокодисперсный фторопласт (ФТ) (марка XRENOL 2400).

Для выбора наиболее эффективного модификатора и его оптимального количества готовились различные композиции на основе полученных пленкообразователей (По.Рц, По.Пр, По.Гд, По.Гд.Бр.) с содержанием гидрофобизатора от 1 до 5%. Полученные композиции формировались с использованием отвердителя. Затем определялся краевой угол смачивания полученных покрытий.

В качестве отвердителей использовался: отвердитель № 5 (50%-ный раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в этилцеллозольве) и отвердитель АГМ-9 (гамма-аминопропилтриэтоксисилан). 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.

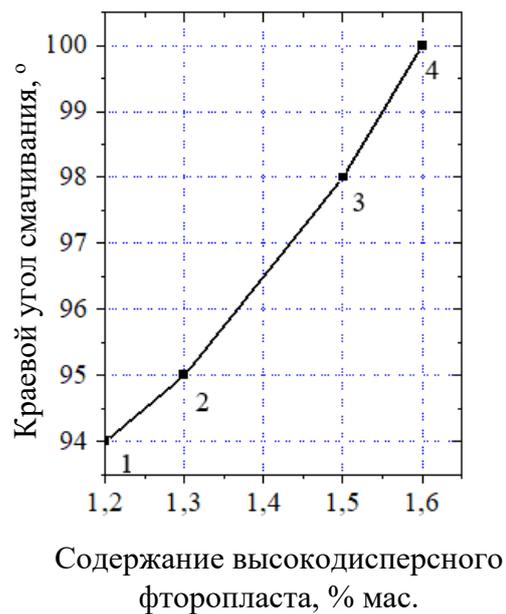
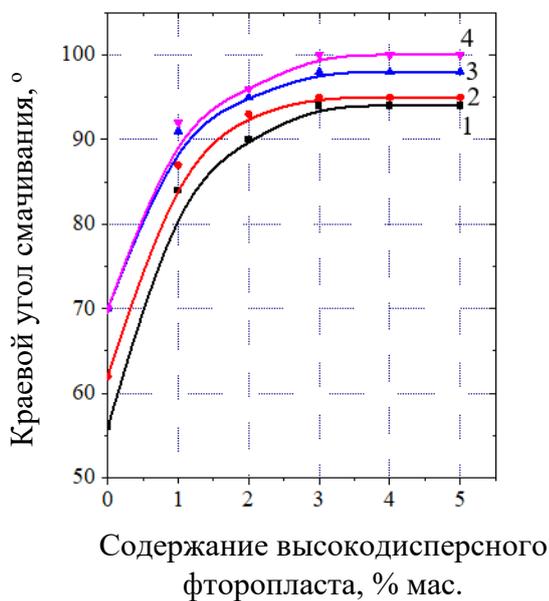
Покрытия для испытаний получали нанесением слоя полученных композиций на подготовленную поверхность подложек и последующей сушкой этого слоя. Перед применением в пленкообразователь вводился отвердитель в соотношении: на 100 мас. ч. пленкообразующего – 17 мас. ч. отвердителя. Смесь тщательно перемешивалась в течение 5 минут и выдерживалась в течение 20 минут. Затем полученные материалы наносились на подготовленные образцы кистью.

Изначальный краевой угол смачивания пленок на основе полученных пленкообразователей (до введения гидрофобизаторов), 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).

Для оценки краевого угла смачивания и поверхностной энергии был использован прибор ОСА 15 ES фирмы Dataphysics (Германия). Краевые углы смачивания определяют методом проектирования капли на экран.

Изучено влияние процентного содержания высокодисперсного фторопласта и плотности пленки упаковки на краевой угол смачивания покрытий на основе эпоксидных пленкообразователей. Результаты исследований представлены на рисунках 5 и 6.



1 – По.Рц., 2 – По.Пр., 3 – По.Гд., 4 – По.Гд.Бр.

Рисунок 5 – Влияние процентного содержания высокодисперсного фторопласта на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами (отвердитель АГМ-9)

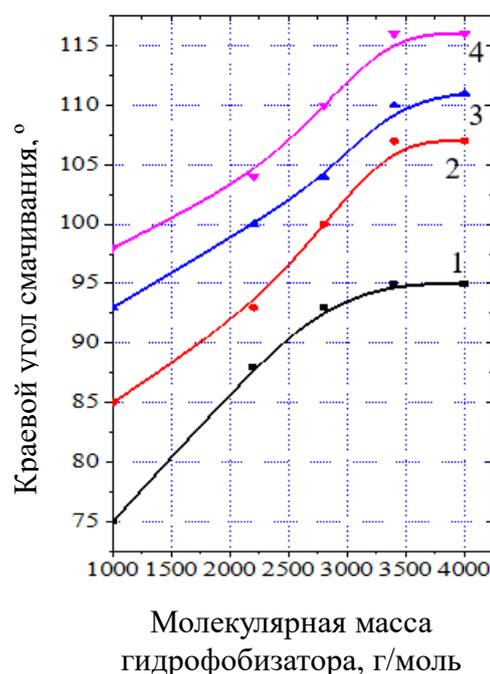
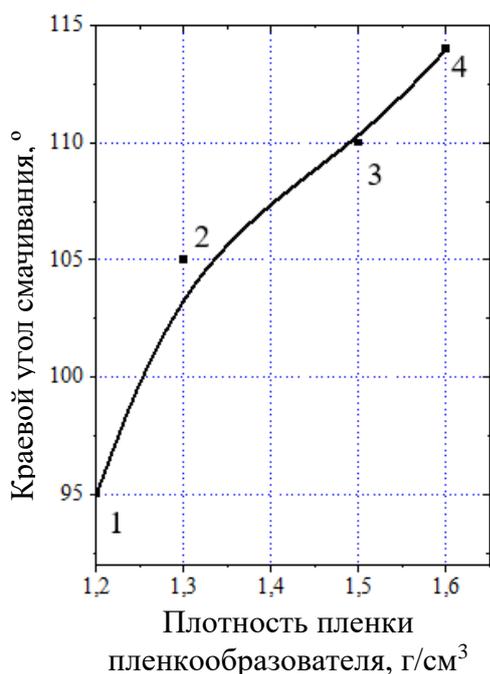
Рисунок 6 – Влияние плотности пленки пленкообразователя на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% фторопласта (отвердитель АГМ-9)

На основании полученных данных установлено, что:

- при введении в композицию высокодисперсного фторопласта от 1 до 3% краевой угол смачивания возрастает на 30–40% от первоначального значения немодифицированного эпоксидного покрытия. Дальнейшее увеличение процентного содержания высокодисперсного фторопласта с 3 до 5% не оказывает влияния на значение краевого угла смачивания;
- выбор эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами, сказывается в значительной степени на значении краевого угла смачивания. Чем выше плотность пленки, тем значение угла выше.

Аналогичные зависимости прослеживаются для композиций, полученных при использовании отвердителя №5, при этом покрытия, сформированные с использованием отвердителя №5, имеют краевой угол смачивания на 3–5% ниже, чем покрытия, сформированные с использованием отвердителя АГМ-9.

Влияние процентного содержания, плотности пленки покрытия и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания синтезированных эпоксидных покрытий, сформированных с использованием различных отвердителей, представлены на рисунках 7, 8 и 9.



1 – По.Рц., 2 – По.Пр., 3 – По.Гд., 4 – По.Гд.Бр.

Рисунок 7 – Влияние плотности пленки пленкообразователя на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% перфторполиэфирной жидкости (отвердитель АГМ-9)

Рисунок 8 – Влияние молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% перфторполиэфирной жидкости (отвердитель АГМ-9)

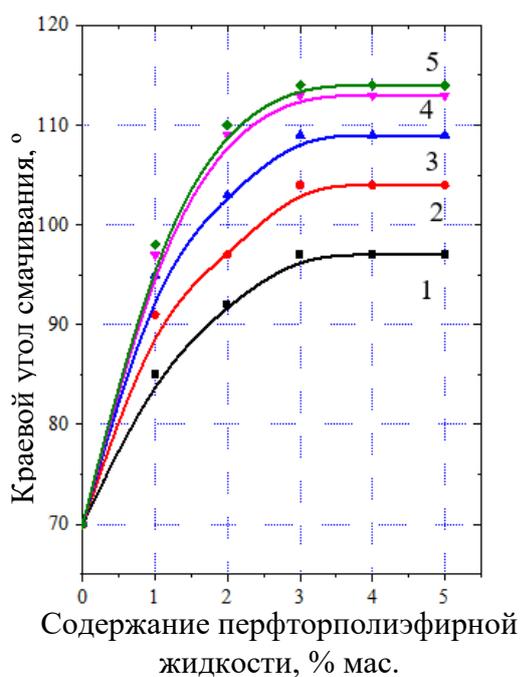


Рисунок 9 – Влияние процентного содержания и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона бромированного (отвердитель АГМ-9):

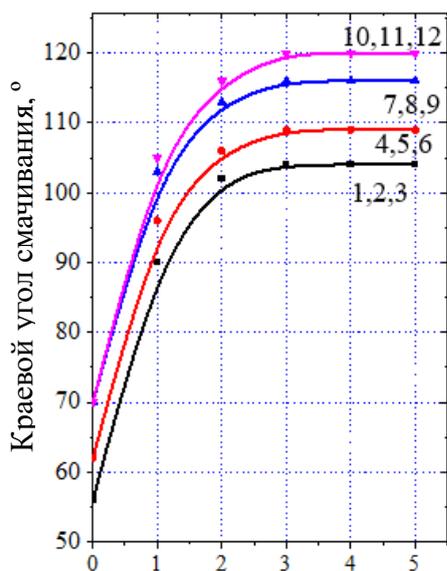
- 1 – эпоксидное покрытие, модифицированное ПФП с ММ ~1000 г/моль;
- 2 – эпоксидное покрытие, модифицированное ПФП с ММ ~2200 г/моль;
- 3 – эпоксидное покрытие, модифицированное ПФП с ММ ~2800 г/моль;
- 4 – эпоксидное покрытие, модифицированное ПФП с ММ ~3400 г/моль;
- 5 – эпоксидное покрытие, модифицированное ПФП с ММ ~4000 г/моль.

Выполненные исследования показали, что:

- при введении в композицию от 1 до 3% перфторполиэфирной жидкости краевой угол смачивания возрастает на 30–40% от первоначального значения немодифицированного эпоксидного покрытия. Дальнейшее увеличение процентного содержания ПФП с 3 до 5% не влияет на значение краевого угла смачивания;
- при использовании ПФП краевой угол смачивания возрастает с увеличением ММ гидрофобизирующей добавки с ~1000 до ~3400 г/моль. Дальнейшее увеличение ММ гидрофобизирующей добавки не влияет на значение краевого угла смачивания;
- при использовании эпоксидных покрытий, модифицированных олигомерами сделано наблюдение, что 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.

Аналогичные зависимости прослеживаются для композиций, полученных при использовании отвердителя №5, при этом покрытия, сформированные с использованием отвердителя №5, имеют краевой угол смачивания на 3–5% ниже, чем покрытия, с использованием отвердителя АГМ-9.

Результаты исследований влияния процентного содержания, плотности пленки покрытия и молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания синтезированных эпоксидных покрытий, сформированных с использованием различных отвердителей представлены на рисунках 10, 11 и 12.



Содержание перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами, % мас.

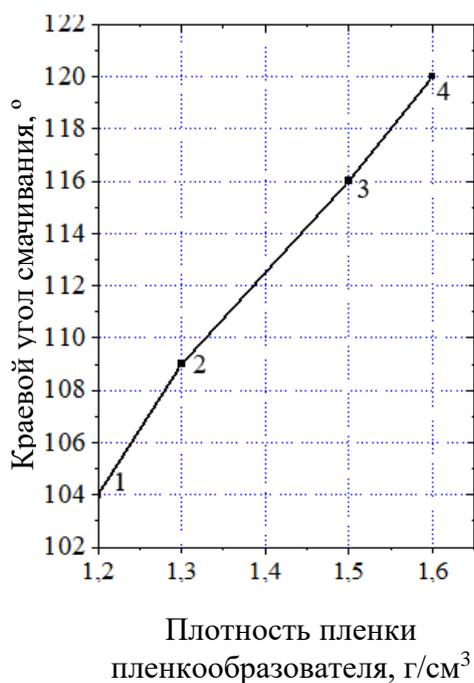
Рисунок 10 – Влияние процентного содержания перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами (отвердитель АГМ-9):

1, 2, 3 – По.Рц. с содержанием ПФПТС с ММ 2200/3400 /4000;

4, 5, 6 – По.Пр с содержанием ПФПТС с ММ 2200/3400/4000;

7, 8, 9 – По.Гд. с содержанием ПФПТС с ММ 2200/3400/4000;

10, 11, 12 – По.Гд.Бр с содержанием ПФПТС с ММ 2200/3400/4000



1 – По.Рц., 2 – По.Пр., 3 – По.Гд., 4 – По.Гд.Бр.

Рисунок 11 - Влияние плотности пленки пленкообразователя на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами (отвердитель АГМ-9)

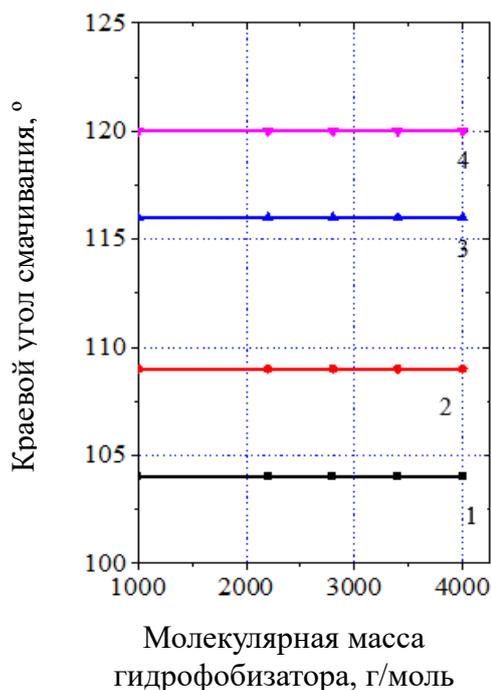


Рисунок 12 - Влияние молекулярной массы перфторполиэфирной жидкости с триэтоксисилановыми группами на краевой угол смачивания эпоксидного покрытия, модифицированного различными олигомерами при введении 3% гидрофобизатора (отвердитель АГМ-9)

На основании исследований гидрофобизирующих добавок установлено, что достижение постоянного значения краевого угла смачивания наступает при содержании добавки 3%. Это можно объяснить тем, что при достижении этого значения площадь поверхности максимально насыщается гидрофобизатором. При дальнейшем увеличении содержания гидрофобизатора в композиции добавка начинает распределяться в объеме покрытия и не влияет на значение краевого угла смачивания.

Также увеличение значения краевого угла смачивания при формировании покрытия с использованием отвердителя АГМ-9 на 3–7% по сравнению с использованием отвердителя № 5 можно объяснить тем, что в составе отвердителя АГМ-9 дополнительно содержатся триэтоксисилановые группы.

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.

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

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

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; θ – угол смачивания твердой поверхности тестовой жидкостью.

Рассчитанные средние значения поверхностной энергии покрытий пленкообразователей По.Рц., По.Пр., По.Гд., По.Гд.Бр. приведены на рисунке 13 и получены с использованием:

- высокодисперсного ФТ в количестве 3%;
- ПФП с ММ ~3400 г/моль в количестве 3%;
- ПФПТС с ММ ~2800 г/моль в количестве 3%.

Эти же композиции были выбраны исследований стабильности гидрофобных свойств и изучения влияния выбора отвердителя и пленкообразователя.

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 рисунке 14.

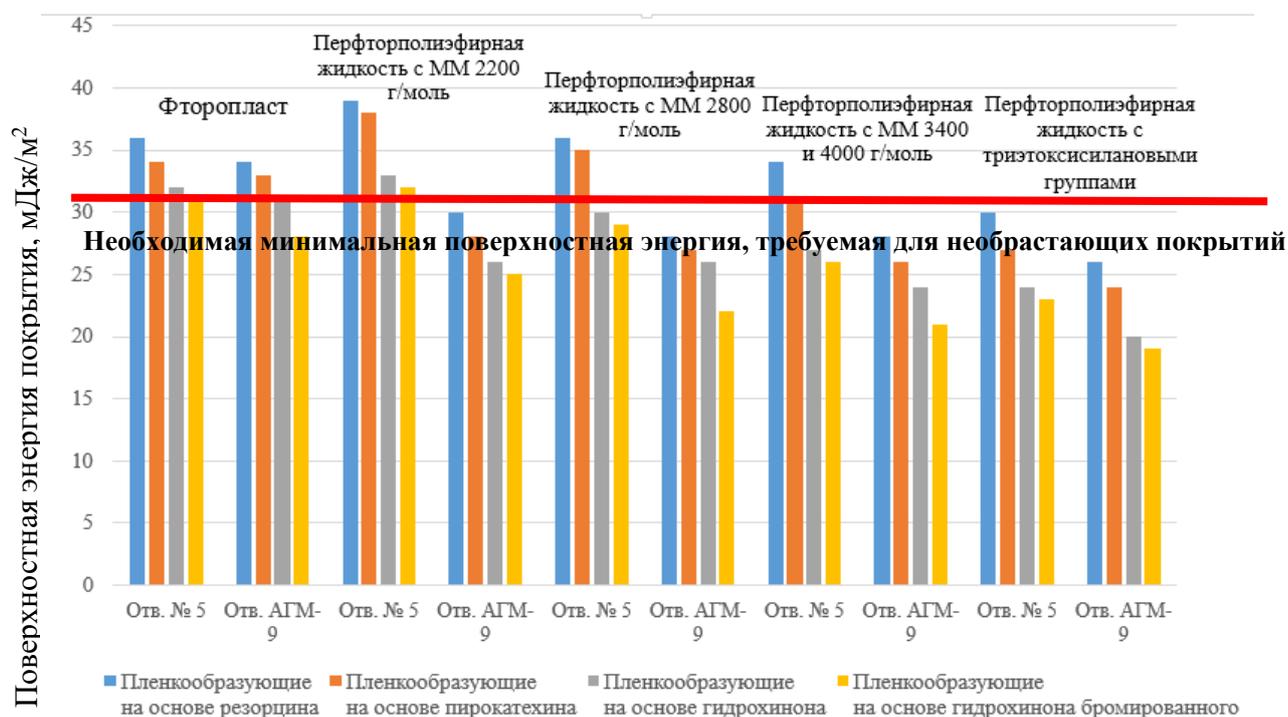


Рисунок 13 - Средние значения поверхностной энергии покрытий при использовании различных модификаторов

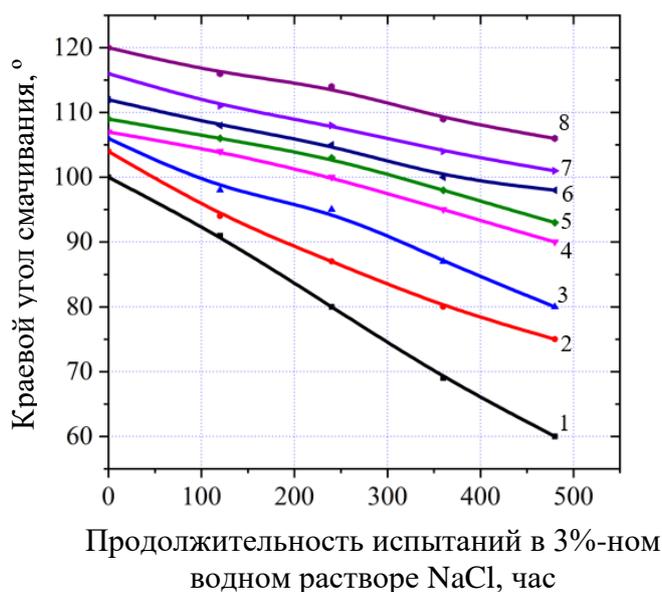


Рисунок 14 - Изменение краевого угла смачивания эпоксидных покрытий, при испытаниях в водном растворе NaCl:

- 1 – По.Рц. (отвердитель № 5);
- 2 – По.Пр. (отвердитель № 5);
- 3 – По.Гд. (отвердитель № 5);
- 4 – По.Гд.Бр. (отвердитель № 5);
- 5 – По.Рц. (отвердитель АГМ 9);
- 6 – По.Пр. (отвердитель АГМ 9);
- 7 – По.Гд. (отвердитель АГМ 9);
- 8 – По.Гд.Бр. (отвердитель АГМ 9).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что:

– снижение значений краевого угла смачивания в большей степени зависит от выбора эпоксидного пленкообразующего, модифицированного различными олигомерами. Лучший результат получен для бромированного эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, и он составляет от 5 до 13% в зависимости от типа используемого отвердителя при формировании покрытия. Эпоксидные покрытия, модифицированные олигомером на основе резорцина, практически возвращаются к своему первоначальному значению. Это можно объяснить тем, что покрытие бромированного эпоксидного покрытия,

модифицированного олигомером на основе гидрохинона, обладает наиболее плотной пленкой и при полимеризации гидрофобизатор закрепляется более прочно, что мешает его вымыванию или миграции вглубь покрытия;

– в меньшей степени на значении краевого угла смачивания сказывается влияние отвердителя, используемого при формировании покрытия. Падение краевого угла смачивания при использовании отвердителя № 5 на 4–6 % больше, чем при использовании отвердителя АГМ-9. Это можно объяснить тем, что при использовании отвердителя АГМ-9 в покрытии формируются химически связанные триэтоксисилановые группы, которые в меньшей степени подвержены перегруппировкам в процессе испытаний.

Аналогичные зависимости прослеживаются для композиций, полученных при использовании перфторполиэфирной жидкости и фторопласта в качестве гидрофобизирующих добавок.

При испытаниях стойкости покрытия к водопоглощению пленки прослеживаются такие же зависимости, как и при испытаниях на стойкость покрытия в 3%-ном водном растворе NaCl. Результаты испытаний на стойкость эпоксидного покрытия к водопоглощению пленки представлены на рисунке 15.

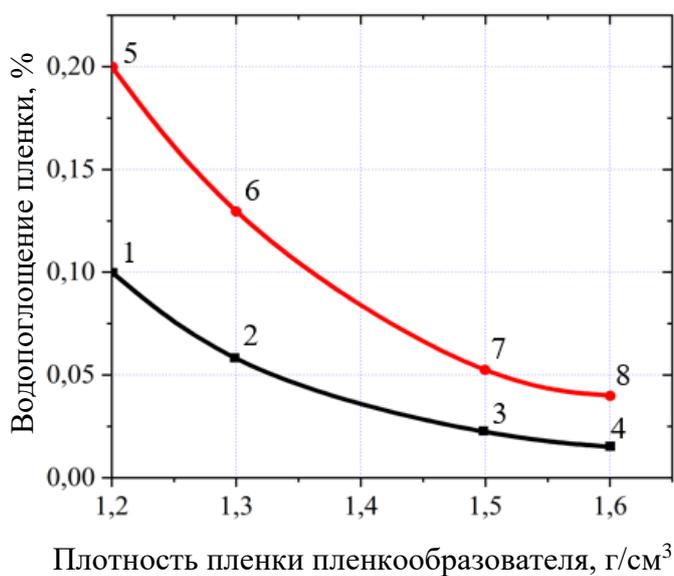


Рисунок 15 - Влияние плотности пленки эпоксидных покрытий, гидрофобизированных перфторполиэфирной жидкостью с триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~2800 г/моль, в количестве 3% на водопоглощение пленки:

- 1 – По.Рц. (отвердитель АГМ-9);
- 2 – По.Пр. (отвердитель АГМ-9);
- 3 – По.Г.д. (отвердитель АГМ-9);
- 4 – По.Г.д.Бр. (отвердитель АГМ-9);
- 5 – По.Рц. (отвердитель № 5);
- 6 – По.Пр. (отвердитель № 5);
- 7 – По.Г.д. (отвердитель № 5);
- 8 – По.Г.д.Бр. (отвердитель № 5)

На основании проведенных испытаний установлено, что:

- водопоглощение пленки в большей степени зависит от выбора эпоксидного пленкообразователя, модифицированного различными олигомерами. Чем больше плотность пленки, тем водопоглощение ниже;
- при использовании отвердителя АГМ-9 водопоглощение пленки ниже на 10–50% в зависимости от выбранного пленкообразователя, чем при использовании отвердителя № 5.

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»

При разработке эмали изготовлены лабораторные партии на базе 4 пленкообразователей и 4 рецептур с различными типами гидрофобизаторов и их количеством (всего 16 составов):

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

Соотношение пленкообразователя, модифицированного олигомером, гидрофобизирующей добавки, пигментов и растворителей приведены в таблице 3. Для изготовления эмали использовались такие пигменты, наполнители и растворители, которые традиционно применяются в лакокрасочной отрасли.

Таблица 3 - Соотношение пленкообразователя, модифицированного олигомером, гидрофобизирующей добавки, пигментов и растворителей.

№	Наименование компонента, марка, сорт	Массовая доля, %			
		Рецептура			
		1	2	3	4
1	Эпоксидный пленкообразователь (По.Рц., По.Пр., По.Гд., По.Гд.Бр)	54,9	55,9	54,9	55,9
2	Фторопласт «XRENOL 2400»	2,7	–	2,7	–
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

Как показали испытания, проведенные на различных пленкообразующих, 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. Отвердитель № 5 был исключен из испытаний, т.к. покрытия, сформированные с его использованием, имеют более низкие показатели краевого угла смачивания, и более высокие значения водопоглощения пленки, чем при использовании отвердителя АГМ-9.

Далее исследовали твердость и плотность пленки полученных эмалей, их функциональные свойства, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Твердость покрытия и плотность пленки разработанных пленкообразователей.

Наименование показателя	Эм.Рц.	Эм.Пр.	Эм.Гд.	Эм.Гд.Бр.
Твердость покрытия по маятниковому прибору, у.е.	0,5	0,6	0,7	0,9
Плотность пленки пленкообразователей, г/см ³	1,4	1,5	1,7	1,9

Проведенные исследования влияния плотности пленки эмалевого покрытия на удельный износ по массе показали, что с увеличением плотности пленки эмали значительно возрастает устойчивость покрытия к истиранию от 30% до 40%, (рисунок 16). Влияние твердости покрытия на такие показатели, как прочность пленки при ударе и эластичность пленки при изгибе, приведены на рисунках 17 и 18.

На основании полученных данных влияния твердости покрытия на прочность пленки при ударе и эластичность пленки при изгибе установлено, что:

- значение твердости пленки в диапазоне с 0,5 до 0,7 у.е. не меняет значения эластичности пленки при изгибе и прочности пленки при ударе;
- увеличение твердости пленки свыше 0,7 у.е. приводит к охрупчиванию покрытия и ухудшению эластичности пленки при изгибе и прочности пленки при ударе.

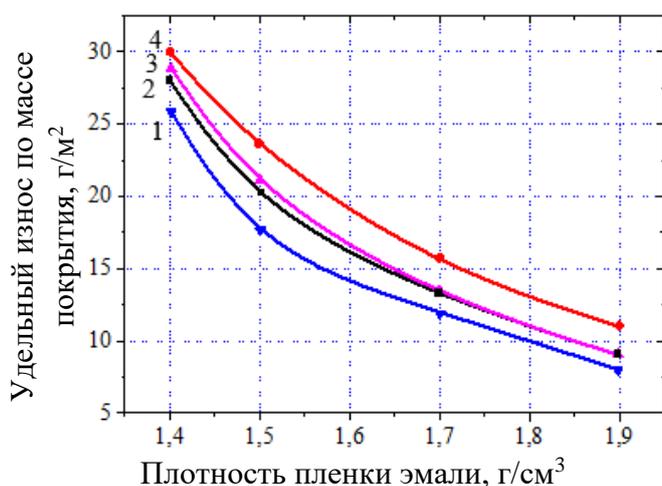
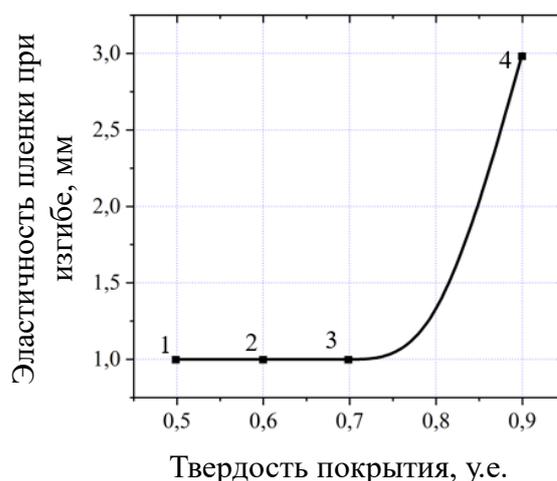
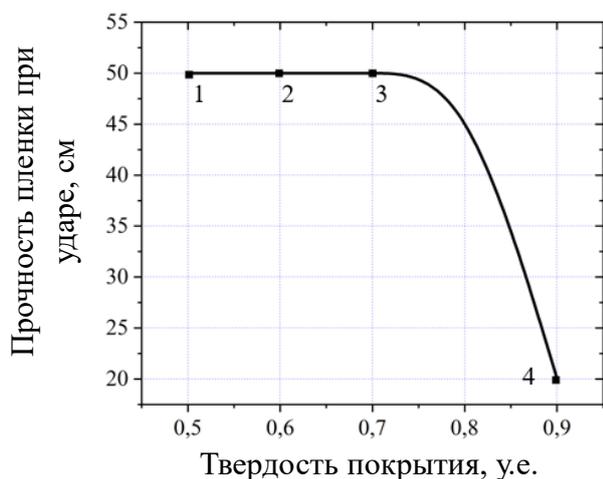


Рисунок 16 - Влияние плотности пленки покрытия на удельный износ по массе:
 1 – Эм.Рц., Эм.Пр., Эм.Гд., Эм.Гд.Бр (рецептура 1);
 2 – Эм.Рц., Эм.Пр., Эм.Гд., Эм.Гд.Бр (рецептура 2);
 3 – Эм.Рц., Эм.Пр., Эм.Гд., Эм.Гд.Бр (рецептура 3);
 4 – Эм.Рц., Эм.Пр., Эм.Гд., Эм.Гд.Бр (рецептура 4).



1 – Эм.Рц. (рецептура 1-4), 2 – Эм.Пр. (рецептура 1-4), 3 – Эм.Гд. (рецептура 1-4),
4 – Эм.Гд.Бр (рецептура 1-4).

Рисунок 17 - Влияние твердости покрытия на прочность покрытия при ударе

Рисунок 18 - Влияние твердости покрытия на эластичность пленки при изгибе

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 низкому водопоглощению 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, высокую устойчивость к истиранию и низкое водопоглощение пленки покрытия, она имеет низкую прочность при ударе и низкую эластичность при изгибе.

Стабильность гидрофобных свойств эмалей оценивалась при проведении испытаний на стойкость к воздействию искусственной морской воды. Образцы были помещены в 5%-ный 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 ИСО 12944-6. Результаты представлены на рисунке 19.

При испытаниях эмалей, модифицированных различными олигомерами, получены аналогичные результаты, как и при испытаниях пленкообразователей:

- уменьшение краевого угла смачивания зависит от выбора эпоксидного пленкообразователя, модифицированного различными олигомерами;
- наилучший результат получен для эпоксидного покрытия, модифицированного олигомером на основе гидрохинона, и составляет 10%, значение краевого угла смачивания остается на уровне 105° , то есть, покрытие сохраняет свои гидрофобные свойства на протяжении 5 лет;

– эпоксидные покрытия, модифицированные олигомером на основе пирокатехина и резорцина, после 500 часов испытаний имеют значения краевого угла смачивания ниже 100° и теряют свои гидрофобные свойства.

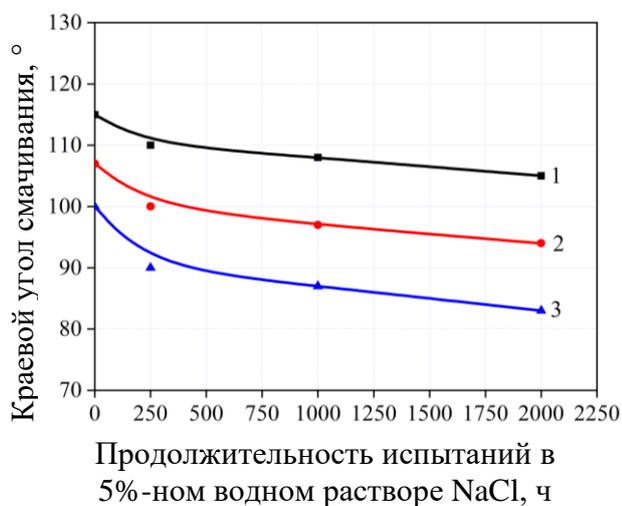


Рисунок 19 - Изменение краевого угла смачивания эмалевых покрытий во времени при испытаниях в искусственной морской воде.

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

Для изготовления пленкообразователя и эмали в условиях промышленного производства была выбрана эмаль, модифицированная олигомером на основе гидрохинона. В условиях промышленного производства была выпущена опытно-промышленная партия лака «Прогидроф» на основе олигомера гидрохинона и опытно-промышленная партия эмали «Прогидроф». Технология изготовления пленкообразователя и эмали 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. Подписан акт внедрения эмали «Прогидроф» на АО «Соликамский завод «Урал». На химический состав и способ изготовления эмали получен патент № 2602553 на изобретение «Необрастающая эмаль ПРОГИДРОФ».

Комплексным критерием оценки эффективности необрастающего покрытия являются его натурные испытания, поэтому для получения окончательных результатов, касающихся устойчивости к обрастанию, были проведены такие испытания. Для этого на предприятии в акватории Черного моря было произведено опытное нанесение материалов «Аргоф ЭП», «Прогидроф» на подводную часть корпуса морского транспортного средства «ПСК-139». Опытное окрашивание выполнялось в соответствии с технологическими инструкциями по нанесению, разработанными с участием автора, и проводилось по следующей системе:

- эмаль «Аргоф ЭП» (красно-коричневая) – 2 слоя – 240 мкм;
- эмаль «Прогидроф» (красно-коричневая) – 1 слой – 80 мкм.

Анализ данных фотосъемки показывает, что:

- на подводной части корпуса в носовой части судна коррозия отсутствует. Наблюдается небольшая бактериально-слизистая пленка. Макрообрастание отсутствует. Покрытие имеет удовлетворительное состояние. Результаты фотосъемки носовой части судна представлены на рисунке 20 (а);
- на подводной части корпуса в средней и кормовой частях судна коррозия отсутствует. Бактериально-слизистая пленка отсутствует. Макрообрастание отсутствует. Покрытие имеет удовлетворительное состояние. Результаты фотосъемки средней и кормовой части судна представлены на рисунке 20 (б, в);
- по результатам осмотра покрытие имеет балл 5 по ГОСТ РВ9.412-2001.



а



б



в

Рисунок 20 - Внешний вид подводной части корпуса судна в носовой части корабля: (а), в средней (б) и кормовой частях (в).

С учетом результатов натуральных испытаний в ноябре 2020 г. подписан акт внедрения необрастающей эмали «Прогидроф» на судоремонтном заводе.

Выводы

1. Разработано безбицидное эпоксидное покрытие, модифицированное олигомером гидрохинона и перфторполиэфирной жидкостью с триэтоксисилановыми группами, 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 триэтоксисилановыми группами с молекулярной массой ~ 2200 г/моль и процентным содержанием $3 \pm 0,1\%$.

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

7. Технология нанесения эмали «Прогидроф» опробована на предприятии в акватории Чёрного моря на подводной части корпуса морского транспортного средства «ПСК-139». Подписан акт внедрения эмали «Прогидроф» на судоремонтном заводе.

8. Установлено, что модификация пленкообразователя 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 тетрабромдифенилпропана приводит к ухудшению твердости пленки при ударе и эластичности пленки при изгибе на 60%.

9. Исследована способность покрытия сохранять поверхностные свойства в процессе эксплуатации. При испытаниях покрытия в 5% NaCl при температуре 40⁰С 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 105⁰, что подтверждает сохранение гидрофобных свойств в процессе эксплуатации.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

1. **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).

2. **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.

3. **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.

4. **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)

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

5. Патент на изобретение RU 2602553 C1. Необрастающая эмаль «Прогидроф» / Анисимов А. В., Михайлова М. А., Степанова И. П., Уварова Е. А. Опубл.20.11.2016 // Бюл. № 32

Подписано в печать 14.07.2023г. Формат 60 × 48 1/16.

Печать офсетная. Усл. п. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 90 экз. Заказ № 2/99

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» –ЦНИИ КМ «Прометей»
191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49

Лицензия на издательскую деятельность

Лр № 020644 от 13 октября 1997 г.