

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТРАНСПОРТА

© 2019 г. В.Я. Шевченко^{1*}, О.А. Шилова^{1**}, Т.А. Кочина^{1***},
Л.Д. Барина^{2****}, О.В. Белый^{2*****}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский научный центр РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: shevchenko@isc.nw.ru; **E-mail: olgashilova@bk.ru; ***E-mail: t-kochina@mail.ru;

****E-mail: barinova@spbrc.nw.ru; *****E-mail: belyi@spbrc.nw.ru

Поступила в редакцию 03.05.2018 г.

Поступила после доработки 05.10.2018 г.

Принята к публикации 10.10.2018 г.

На примере разработок Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН анализируются способы защиты различных объектов, в первую очередь транспортных средств и транспортной инфраструктуры, от негативных климатических воздействий, коррозии, обледенения, радиации, морского обрастания и разрушения под влиянием биодеструкторов. Разбираются физико-химические основы технологии получения органосиликатных покрытий, обеспечивающие их высокие эксплуатационные характеристики. Рассмотрены новые методы и подходы, применяемые при разработке экологически безопасных защитных покрытий, в частности, перспективы использования супергидрофобных покрытий.

Ключевые слова: защитные покрытия, транспортные средства, коррозия, морское обрастание, обледенение, биодеструкторы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5873896593-602>

В Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации проблемам энерго- и ресурсосбережения в целях обеспечения устойчивого развития отводится приоритетное место. Интенсивное развитие металлоёмких отраслей, к которым относится и транспорт (в том числе трубопроводный), ведёт к увеличению потерь от различных видов коррозии. В России из-за коррозии ежегодно теряется до 12% общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30% производства металла. Не менее важно обеспечивать защиту и других видов поверхностей – дерева, камня, бетона, стекла, особенно в условиях экстремальных воздействий – низких и высоких

температур, радиации, биодеструкторов и биообрастателей.

Все наземные металлические конструкции подвержены атмосферной коррозии под воздействием воздушной влаги. Химическая коррозия представляет собой процесс самопроизвольного взаимодействия металла с коррозионной средой с протеканием окислительно-восстановительных реакций. Наиболее распространённый вид химической коррозии – газовая коррозия, которая имеет место и при работе двигателей внутреннего сгорания. Разрушение материалов приводит к износу различных транспортных объектов и становится причиной аварий на транспорте, в частности около четверти всех аварий на газо- и нефтепроводах. По данным американской компании "Corrpro", в течение первых 8 лет эксплуатации трубопроводов происходит примерно 3 аварии, а через 17 лет – уже 94. В России нет объективной оценки ущерба от коррозионных процессов за последние десятилетия.

Многие лаборатории мира ведут интенсивные исследования, направленные на создание экологически безопасных средств и способов защиты

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович – академик РАН, заведующий лабораторией ИХС РАН. ШИЛОВА Ольга Алексеевна – доктор химических наук, главный научный сотрудник ИХС РАН. КОЧИНА Татьяна Александровна – доктор химических наук, главный научный сотрудник ИХС РАН. БАРИНОВА Людмила Дмитриевна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник СПбНЦ РАН. БЕЛЫЙ Олег Викторович – доктор технических наук, директор по науке СПбНЦ РАН.

различных материалов от разрушения. Чаще всего для этих целей используются наносимые на материалы защитные покрытия. Среди применяемых типов покрытий всё более востребованными становятся покрытия на основе силиконов [1].

Для водных видов транспорта, помимо коррозии, характерно обрастание поверхностей водорослями и микроорганизмами. Любые незащищённые объекты, попадающие в природную пресную или морскую воду или находящиеся в контакте с ней, подвергаются биообрастанию и биоповреждению. Один из основных способов защиты от морской коррозии и обрастания — противокоррозионные и противообрастающие лакокрасочные покрытия [2]. При этом наличие обрастаний на днищах судов и подводных сооружениях могут на какое-то время уменьшить процесс общей коррозии, но под слоем обрастателей увеличивается так называемая язвенная коррозия. Продукты коррозии обнаруживаются на поверхности практически всех металлов, в том числе и на низкоуглеродистых и низколегированных сталях, алюминиевых сплавах и латунях.

Морское и пресноводное обрастание — источник серьёзных экономических и экологических проблем. Ежегодно на профилактику морского обрастания тратятся миллиарды долларов, но без защитных мер затраты были бы ещё большими. Имеется целый ряд методов и химических соединений для борьбы с обрастанием. К наиболее эффективным веществам-антиобрастателям относятся такие биоциды, как органические соли олова, меди и никеля, вводимые в композиции для формирования биозащитных покрытий. Однако они являются активными токсикантами для обитателей водной среды, имеют свойство накапливаться в тканях и органах, практически не выводятся из организма и передаются вверх по пищевым цепочкам. Снижение негативного влияния на экосистему деятельности человека, в том числе вследствие развития как самой транспортной системы, так и способов защиты транспортной инфраструктуры без нанесения вреда окружающей среде, — важная проблема современности [3]. Поэтому вопросам разработки и получения новых экологически безопасных защитных материалов придаётся большое значение и в нашей стране, и за рубежом. В 2003 г. Международный комитет по защите окружающей среды (Marine Environment Protection Committee of Maritime Organization) принял решение о запрете использования трибутилолова при изготовлении лакокрасочных композиций для защиты от морского обрастания, а с 2008 г. — об отказе от любых жёстких биоцидов.

Ещё одна приоритетная задача — разработка и применение новых нетоксичных препаратов

и покрытий для борьбы с биодеструкторами. Например, метрополитен — стратегически важный транспортный объект подземного сооружения — подвержен процессам массового развития бактерий и грибов, опасным не только разрушающим воздействием на конструкции из различных материалов, но и общетоксическим действием на организм человека. Нельзя также не упомянуть о необходимости создания эффективных антиобледенительных средств для обработки самолётов перед взлётом, подвижного состава железнодорожного транспорта, подвижных путей, дорог и тротуаров, а также морских судов и других плавсредств.

Таким образом, разработка и совершенствование различных химических веществ, применяемых в транспортном комплексе для обеспечения ресурсосбережения и безопасности, остаётся актуальной задачей, повышая значимость научных исследований в этой области. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН) на протяжении многих лет занимается проблемами защиты различных материалов от коррозии [4]. Настоящая статья посвящена обзору разработок ИХС РАН в области инновационных экологически безопасных защитных покрытий для различных поверхностей.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Органосиликатные покрытия были разработаны в ИХС АН СССР под руководством доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР Н.П. Харитонов, когда в середине прошлого века институт получил правительственное задание на создание тепло- и атмосферостойких (в условиях влажного тропического климата) электроизоляционных покрытий для герметизации проволочных резисторов. В 1962 г. Н.П. Харитонов предложил термин "органосиликатные материалы", а с введением в действие в 1978 г. новых технических условий эти материалы стали называться *органосиликатными композициями*.

В понятие "органосиликатные" вкладывался особый смысл. От полимерных, керамических, стеклокерамических и стеклокристаллических композитов эти материалы отличала способность сочетать ценные функции составляющих компонентов. В научной литературе термин "органосиликатные" взаимозаменяем с термином "гибридные", который означает, что материалы получены "за счёт взаимодействия химически различных составляющих (компонентов), чаще всего органических и неорганических, формирующих определённую (кристаллическую, пространственную)

структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определённые свойства и функции исходных структур" [5, с. 31].

Органосиликатные покрытия не следует смешивать с широко распространёнными защитными покрытиями, получаемыми из лакокрасочных композиций на базе силиконов и полиорганосилоксанов, а также других органических матриц – эпоксидных, эпоксидно-силоксановых, полиуретановых и т. п. [1]. Особенность органосиликатных композиций – наличие в них высокодисперсных наполнителей сложных составов на основе оксидов тугоплавких металлов и гидросиликатов, которые вступают в химическое взаимодействие с плёнкообразующей основой.

В ИХС РАН разработаны органосиликатные композиции для создания атмосферостойких, противокоррозионных термостойких, морозостойких, радиационноустойких, антиобледенительных и электроизоляционных покрытий [6, 7]. Особенности структуры и состава органосиликатных материалов обеспечивают покрытия герметикам, клеям, созданным на их основе, комплекс весьма ценных свойств, сохраняющихся в широком диапазоне температур – от -60 до 600°C (табл. 1). В зависимости от состава органосиликатные покрытия выдерживают воздействие масла, бензина, агрессивных сред (кислота, щёлочь), условий тропического и арктического климата, радиации. Уникальной является способность покрытия при температуре $>500^{\circ}\text{C}$ переходить из полимерного органического в стеклокерамическое без нарушения целостности покрытия и адгезии к подложке. Кроме того, органосиликатные материалы демонстрируют высокую силу сцепления (адгезию) с металлическими и неметаллическими поверхностями, что позволяет обеспечивать защиту металлов и их сплавов, дерева, бетона, железобетона в агрессивных атмосферных условиях. Долговечность покрытий из органосиликатных композиций оценивается сроком до 20 и более лет.

Причины высоких физико-механических свойств органосиликатных покрытий кроются во взаимодействии наполнителей и кремнийорганической матрицы. Оно возникает уже на стадии механической обработки в шаровой мельнице: сложные физико-химические про-

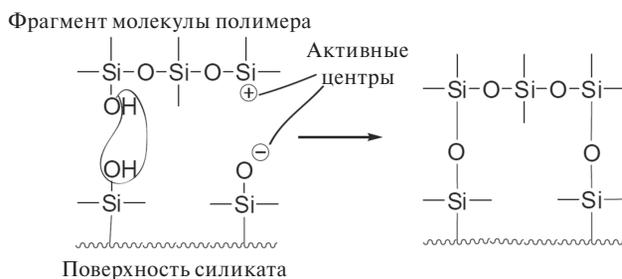


Рис. 1. Схема взаимодействия компонентов органосиликатной композиции

цессы приводят к измельчению силикатов, образованию дефектов их структуры и некоторой аморфизации, возникновению активных центров по местам разрыва связи Si-O в силикатной решётке, механодеструкции полиорганосилоксанов с расщеплением связи Si-O-Si, а также к химической прививке (хемосорбции) молекул полиорганосилоксанов к силикатным частицам (рис. 1). Предпосылками такого взаимодействия являются полярный характер силоксановой связи Si-O, близкие или совпадающие параметры этих связей в кристаллической решётке силикатов и молекулах полиорганосилоксанов (табл. 2), высокая подвижность сегментов молекул полимера, наличие гидроксильных групп OH на поверхности силикатных частиц и в полимере (см. рис. 1).

Ещё одна важная особенность органосиликатных покрытий – их способность отверждаться без термической обработки и даже при низких температурах, вплоть до -20°C . При холодном формировании покрытий применяются сшивающие агенты (отвердители). Отвердители можно разделить на три вида: *каталитические* – отвердитель выполняет роль катализатора; *химические* – между отвердителем и кремнийорганическим по-

Таблица 1. Физико-механические свойства покрытий

Свойство покрытия	Оценка
Адгезия (сталь)	1–2 балла
Твёрдость, по прибору ТМЛ с маятником Персоза	0,31–0,44 усл. ед.
Прочность при ударе	40–50 кг·см
Прочность при изгибе	5–8 мм

Таблица 2. Сопоставление характеристик силоксановых связей в силикатах и полиорганосилоксанах

Параметр связей	Силикаты	Полиорганосилоксаны
Длина, Å	1,60	1,64
Валентные углы Si-O-Si, градусы	130	130
Ионная составляющая, %	~50	~50

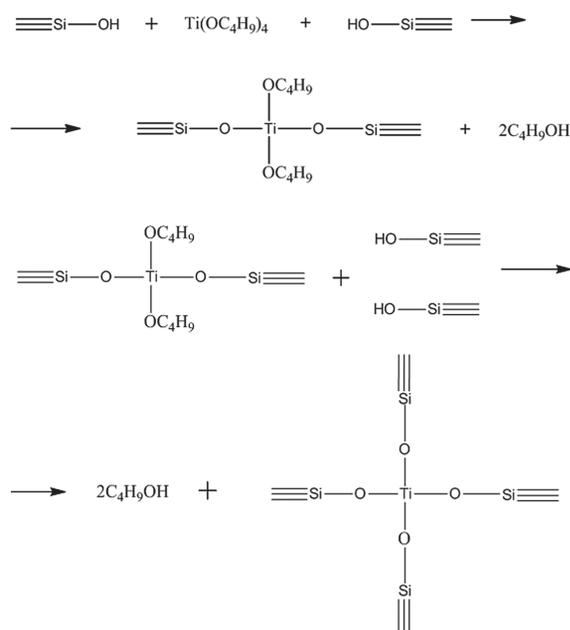


Рис. 2. Химические реакции, обеспечивающие взаимодействие компонентов органосиликатной композиции при холодном отверждении с участием химического отвердителя $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

лимером образуется химическая связь (рис. 2); *активирующие* – отвердители, взаимодействуя с другим веществом (например, влагой воздуха), образует катализатор отверждения. Чаще всего используются следующие отвердители: тетрабутоксититан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, полибутоксититанат $[-\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2-]_n$, гексаметилендиаминотриэтоксисилан – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, (АГМ-3) и аминопропилтриэтоксисилан – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (АГМ-9).

Возможность холодного формирования органосиликатных покрытий значительно расширила область их применения. Они, в частности, востребованы для защиты трубопроводов различного назначения, металлоконструкций от атмосферной коррозии, сварных швов и околосварной зоны монтажных соединений. Органосиликатными композициями покрыты железобетонные и металлические конструкции мостов и транспортных тоннелей в Санкт-Петербурге.

Разработаны радиационностойкие органосиликатные покрытия (табл. 3). Они превосходят

штатную эмаль ПФ-218 по коэффициенту дезактивации в 2–4 раза, по коэффициенту активации – в 4–7 раз и по стойкости к отмывающим растворам выдерживают до 5 циклов. Радиационностойкие органосиликатные покрытия рекомендованы для специальной защиты сооружений и оборудования, благодаря высокой радиационной стойкости они используются при окраске контейнеров для транспортировки отработанного ядерного топлива.

АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Органосиликатные антиобледенительные покрытия. Защита металлических конструкций от коррозии и обледенения, особенно при их эксплуатации в районах со сложными климатическими условиями, в том числе Крайнего Севера, – одна из важнейших задач, которая решается путём нанесения органосиликатных покрытий.

Для металлических конструкций, эксплуатирующихся в районах холодного климата, разработана антиобледенительная органосиликатная композиция ОС-56-11. Для сравнения свойств полученных органосиликатных покрытий с традиционно применяемыми перхлорвиниловыми эмалями были проведены испытания в районе Кольского полуострова. Анализ результатов показал, что органосиликатные покрытия позволяют:

- уменьшить толщину снежного покрова в 1,6–1,8 раза,
- снизить скорость нарастания снежного покрова в 1,6–1,7 раза,
- увеличить скорость схода снежного покрова до полной очистки изделия в 1,9–2 раза,
- снизить адгезию льда к поверхности покрытия в 2–3 раза,
- снизить максимальную толщину снежного покрова на изделиях с 50 до 30 мм.

Полимерная основа органосиликатного материала антиобледенительных покрытий – физическая смесь двух термодинамически несовместимых полисилоксанов разного строения [6]. В результате самопроизвольного разделения связующего образуются два различающихся по функциональному назначению слоя. Противокоррозионные и прочностные свойства обеспечивает

Таблица 3. Сравнительная таблица радиационной стойкости и температуростойчивости органосиликатных и лакокрасочных покрытий

Условия работы	Органосиликатные покрытия	Эпоксидные покрытия
Поток нейтронов, н/см ²	10 ²¹	10 ¹⁴
Температура, °С	150	90
Время работы, ч	20 000	3000

нижний слой (на основе разветвлённого олигомера полидиметилфенилсилоксана). Верхний слой (на основе линейного неполярного олигомера полидиметилсилоксана), обладающий низкой поверхностной энергией, невысоким коэффициентом трения и повышенной гидрофобностью, обуславливает антиобледенительные свойства всего покрытия. Силикатный наполнитель (тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) экранирует воздействие внешних факторов, усиливая барьерную защиту покрытия. Оксиды железа, хрома и цинка являются противокоррозионными, оксид циркония, обладая большой плотностью, способствует более качественному разделению полисилоксанов в связующем.

Органосиликатные композиции ОС-56-11, обеспечивающие гладкую поверхность покрытий, внедрены в промышленность. В качестве плёнообразователя для органосиликатной композиции выбрана смесь полиорганосилоксанов, состоящая из разветвлённого кремнийорганического полимера (лак КО-921) и линейного полидиметилсилоксанового каучука СКТН марки А.

Определение гидрофобных свойств полученного покрытия путём измерения критического угла скатывания капли воды с поверхности показало, что данное покрытие имеет угол скатывания $22-35^\circ$, в то время как лакокрасочные ХВ-518 и ХВ-124 обладают существенно более высоким углом скатывания ($42-70^\circ$ и $45-50^\circ$ соответственно). Это подтверждает высокую гидрофобность и выступает предпосылкой хороших антиобледенительных свойств у органосиликатного покрытия ОС-56-11.

В течение трёх лет в натуральных условиях (Крайний Север, морской климат) фиксировалась степень обледенения элементов радиотехнических

устройств с покрытием ОС-56-11 и элементов со штатным покрытием ХВ-518. Наблюдение показало, что в случае применения покрытия ОС-56-11 интенсивность обледенения заметно (в 6 раз) ниже, а образовавшийся слой льда значительно легче удаляется. Другие защитные свойства опытного и штатного покрытий были идентичны.

Органосиликатное покрытие является гидрофобным (краевой угол равен $100-110^\circ$, угол скатывания – $22-35^\circ$). В настоящее время всё более популярными становятся антиобледенительные покрытия с гидрофобной поверхностью [8, 9]. При использовании как лакокрасочных, так и органосиликатных покрытий с супергидрофобной поверхностью основной проблемой остаётся долговременная сохранность супергидрофобных свойств [2, 8, 10].

Антиобледенительные покрытия, получаемые по золь-гель технологии. Для получения супергидрофобных покрытий широко используется золь-гель метод [2, 8]. В золь-гель композиции чаще всего вносится пирогенный коллоидный (нанодисперсный) диоксид кремния (аэросил), поверхность которого может содержать различные функциональные группы и обладать различной степенью гидрофобности/гидрофильности. При этом особенности состояния поверхности аэросила и механизм взаимодействия с полисилоксановой матрицей покрытия оказывают существенное влияние на структуру покрытия и степень его гидрофобности. Проведённые нами исследования показали существенное влияние гидрофобизированного аэросила, в том числе с фторсодержащими группами на его поверхности, на увеличение угла смачивания (табл. 4) [11].

Таблица 4. Показатель гидрофильности/гидрофобности покрытий в зависимости от свойств поверхности аэросила, введённого в плёнообразующий золь

Свойство аэросила	Угол смачивания, градусы
Коммерческий аэросил марки А-300, удельная площадь поверхности 380 ± 30 м ² /г	~130
Коммерческий аэросил марки R-972, удельная площадь поверхности 110 ± 20 м ² /г, содержание углерода 0,6–1,2 %	~148
Аэросил специального синтеза, полученный в результате модифицирования поверхности аэросила марки А-300 гидроксилсодержащим фторалкоксисиланом $HO-(CF_3)_2C-NH-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ [10, 11]	~128
Аэросил специального синтеза, полученный в результате модифицирования поверхности аэросила марки А-300 фторалкоксисиланом $CF_3CH_2OCH_2Si(OCH_2CF_3)_3$ без гидроксильных групп [10, 11]	~151
Покрытие без аэросила	~85

Примечание. Покрытия наносили из золь-гель композиций, получаемых смешением зольей на основе метилтриэтоксисилана (МТЭОС) с коммерческими аэросилами, а также специально синтезированными аэросилами, поверхность которых была модифицирована фторалкоксисиланами разного состава.

Ещё больший эффект по увеличению степени гидрофобности дало использование смеси коммерческого гидрофобизированного аэросила с фторсодержащими мономерами [12], синтезированными в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по методике [13]. Так, введение в золи вместе с гидрофобизированным аэросилом R-972 10 масс. % фторполимера – метил-(3,3,3-трифторпропил)-бис-(2,2,2-трифторэтокси)силана $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ позволило увеличить краевой угол до $156\text{--}158^\circ$, а угол скатывания уменьшить до $5\text{--}15^\circ$ по сравнению с покрытиями, полученными из золь с аэросилом R-972, но без фторполимера, где краевой угол равнялся 151° , а угол скатывания – 20° [12]. Использование фторсодержащего мономера метил-(2,2,2-трифтор-1-трифторметил-этоксиметил)-бис-(2,2,2-трифтор-1-трифторметил-этоксиметил)силана $(\text{CF}_3)_2\text{CHONCH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$ с большим количеством фторсодержащих групп позволило увеличить угол смачивания до $163\text{--}165^\circ$ и, что особенно важно, существенно уменьшить угол скатывания – до 2° . Адгезия покрытия к подложке по методу решётчатых надрезов составила 1 балл.

Таким образом, согласно наблюдениям, с увеличением количества фторуглеродных групп в модифицирующем соединении (гидрофобизаторе) улучшаются гидрофобные свойства покрытия и его поверхностная энергия (она становится меньше поверхностной энергии воды). Это означает, что супергидрофобность выступает предпосылкой хороших антиобледенительных свойств. Механизм антиобледенительного действия непосредственно связан с гидрофобностью поверхностного слоя, которая регулируется поверхностной энергией и поверхностной структурой. Супергидрофобная поверхность обеспечивает минимальную площадь контакта капли с поверхностью. В этом случае при замерзании воды не образуется сплошного приконтактного слоя льда, плотно прилегающего к защищаемой поверхности, а формируется дефектный рыхлый слой со структурой, повторяющей форму капель воды. Это ослабляет адгезию льда к поверхности. При механическом воздействии в процессе очистки ледяной покров легче растрескивается, обеспечивая тем самым самоочищение защищаемой поверхности. Это существенно облегчает борьбу с обледенением и его последствиями, в том числе на транспорте (плавсредства, железнодорожный транспорт).

Основная задача, остающаяся до настоящего времени нерешённой, – обеспечение высоких механических свойств супергидрофобных покрытий, полученных по золь-гель технологии, в первую очередь повышение стойкости покры-

тий к истиранию и увеличение длительности сохранения супергидрофобности [2].

Наше исследование, проведённое в условиях Крайнего Севера (г. Якутск) совместно с сотрудниками климатической станции Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, показало, что защитное супергидрофобное покрытие на стекле, полученное из золя на основе метилтриэтоксисилана с добавками гидрофобизатора (аэросила марки R-972) и фторполимера $(\text{CF}_3)_2\text{CHONCH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$, после 9-месячной выдержки на открытом воздухе (при перепадах температуры от -50 до $+40^\circ\text{C}$) сохранило высокую гидрофобность (контактный угол 120° против 165° для исходного покрытия до тестирования) и достаточно высокие адгезионные характеристики (2 балла против 1 до тестирования).

ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ

В работе [14] предложено использовать в качестве наполнителей для лакокрасочных композиций оксиды переходных металлов (железо, кобальт, марганец, редкоземельные элементы) в нетоксичных для морских организмов концентрациях, что препятствует прикреплению морских обрастателей, но не вызывает их гибели.

Актуальная задача – совершенствование традиционных лакокрасочных технологий, в том числе за счёт применения нанотехнологий. Один из возможных методов – введение в дополнение к высокодисперсным наполнителям наночастиц разного размера и разной пористости. Так, мезопористые сферические частицы кремнезёма, наносферы, можно использовать для контролируемого высвобождения биологически активных веществ из противообрастающих покрытий. Оптимизация соотношения объёмного высвобождения с локальным молекулярным транспортом в рамках мезопор – важный концептуальный и практически значимый шаг в направлении создания контролируемой доставки биологически активных веществ, в данном случае к поверхности покрытий. Поэтому большой интерес представляют контролируемое изменение структуры покрытий, скорости вымывания противообрастательных добавок и сохранение их активности в течение всего срока службы покрытия. Этого можно достичь, формируя с помощью золь-гель технологии агрегационные структуры – золи, в пространственную сетку которых вводятся легирующие и модифицирующие добавки (соли металлов, нанодисперсные порошки и т. п.), благодаря чему получаемые продукты золь-гель синтеза (покрытия, композиционные материалы) приобретают необходимые свойства [15, 16]. Введение наночастиц биоактив-

ных металлов (кобальта, лантана) и солей этих металлов, препятствующих прикреплению биообрастателей, а также вещества, способствующего постепенному саморазмыванию лакокрасочного слоя, уменьшает степень обрастания в 2 раза.

Сейчас проводятся исследования по увеличению гидрофобных свойств противообрастательных покрытий, к настоящему времени удалось получить покрытия с краевым углом смачивания 140–150° [17]. Применение супергидрофобных покрытий для защиты от морского обрастания – новая страница в истории развития данной области. Однако влияние такого фактора, как супергидрофобность, на морское обрастание требует дальнейшего тщательного изучения.

ПОКРЫТИЯ, СТОЙКИЕ ПРОТИВ ПЛЕСЕНИ

Камень широко и успешно используется в транспортной инфраструктуре – при возведении зданий вокзалов, строительстве туннелей и т. п. Поскольку проникновение воды в толщу камня – один из основных разрушающих факторов, в качестве метода защиты широко используется гидрофобизация. В течение нескольких десятков лет её реализуют с помощью кремний-органических соединений. Сегодня важнейшей тенденцией является биоремедиация – борьба с загрязнениями окружающей среды без причинения ей дополнительного вреда [18]. В случае защиты каменных зданий и сооружений биоремедиация предполагает отказ от сильнодействующих ядовитых веществ (жёстких биоцидов), замену ядохимикатов на мягкие методы защиты, оказывающие существенно меньшую нагрузку на окружающую среду. Хорошая альтернатива жёстким биоцидам – фотосенсибилизирующие добавки, которые способны генерировать активные формы кислорода, например, диоксид титана в кристаллической модификации анатаза. Диоксид титана и покрытия, содержащие это вещество, под влиянием ультрафиолетового излучения придают поверхности супергидрофильные свойства и способность к самоочистке.

Ещё одна тенденция последнего времени – бережное отношение к каменным реставрационным материалам и памятникам культуры, которых много, в том числе на станциях метрополитена в Москве и Санкт-Петербурге. Для очистки достаточно часто используются мягкие методы обработки поверхности (лазерная очистка, латексные плёнки и т. п.). Задача состоит в том, чтобы применяемые методы были способны вернуть поверхность камня в состояние "до реставрации".

Помимо долговременных наблюдений за последствиями воздействия окружающей среды

(агрессивной воздушной среды, солей в осадках и почве и т. п.), требуется отслеживать результаты химического воздействия на структуру камня. В частности, необходимо оценивать изменения оригинальной структуры при применении очищающих и защищающих реагентов, степень деградации материала покрытий и консолидирующих (упрочняющих) компонентов, влияния гидрофобизирующих и других реагентов. В данном направлении намечается положительная тенденция к унификации методик исследований и национальных стандартов.

Выпущенный в 2010 г. в серии трудов "Getty Conservation Institute" (США) обзор текущих исследований указывает на шесть тенденций [18]:

- учёт изменения климата,
- действия по принципу "усилия редки, а разрушение постоянно",
- использование волонтеров для консервации памятников культуры,
- использование Интернета для аккумуляции оценок исследований и комментариев,
- разработка новейших материалов с применением лучших характеристик живых организмов (биомиметические поверхности),
- применение нанотехнологий.

Специалисты ИХС РАН совместно с биологами и геологами из Санкт-Петербургского государственного университета более 10 лет занимаются созданием экологически безопасных покрытий для защиты каменных поверхностей от разрушения, прежде всего от биодеструкции [19–21]. Это может быть полезно и для защиты инфраструктуры метрополитена [22].

Для формирования основы покрытий – матриц, в структуре которых равномерно распределены и закреплены мягкие биоциды, использованы эпоксидно-силоксановые и эпоксидно-титанатные золь-гель композиции. В качестве мягких биоцидов успешно апробированы дифталоцианин лютеция, наноалмаз детонационного синтеза, а также выпускаемые промышленностью фотосенс и наноразмерный порошок диоксида титана в форме анатаза [21]. Антимикробное и антифунгицидное действие большинства из перечисленных биоактивных добавок, кроме детонационного наноалмаза, основано на их способности под ультрафиолетовым облучением выделять активные формы кислорода. Эти формы ингибируют развитие плесневых грибов – главных биодеструкторов камня. Механизм работы детонационного наноалмаза менее понятен, поскольку он оказывает антифунгицидное действие на целый ряд микромицетов плесневых грибов даже без участия света. Влияние природы и концентрации биоцидов на жизнеспособность и развитие микромицетов на поверхности нано-

Таблица 5. Биоактивность эпоксидно-силоксановых покрытий в зависимости от концентрации детонационного наноалмаза (ДНА) в золях, баллы

Концентрация ДНА в золях, масс. %	Вид гриба			
	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	<i>Cladosporium sphaerospermum</i>	<i>Ulocladium chartarum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0,05	8–9	4–5	7–8	8–9
0,10	7–8	4–5	3–4	5–6
0,15	1–2	3–4	1–2	3–4
0,20	0–1	0–1	0	1–2
0,25	0	0	0	0–1

композиционных покрытий можно проследить по данным, представленным в таблице 5 [19, 20].

Для подтверждения наличия антимикробной активности в синтезированных покрытиях было проведено испытание вариантов с 0,15–0,25%-ным содержанием детонационного наноалмаза в условиях городской среды на скульптуре из каррарского белого мрамора. На различные участки поверхности скульптуры были нанесены эпоксидно-силоксановые покрытия, содержащие детонационный наноалмаз, и оловоорганические покрытия, содержащие разрешённый для защиты объектов культурного наследия жёсткий химический биоцид, а часть поверхности осталась незащищённой [17].

Испытания, проведённые биологами Санкт-Петербургского государственного университета, показали, что эпоксидно-силоксановые покрытия, модифицированные наноалмазами, проявляют ингибирующий эффект в отношении биодеструкторов мрамора [20]. Внешние признаки биологической колонизации на обработанных участках поверхности не обнаружены. Пробы, отобранные через год после обработки неповреждающим методом (отпечаток с поверхности на искусственную питательную среду), в вариантах с детонационным наноалмазом показали лишь слабое развитие нескольких видов микромицетов при низкой численности колониеобразующих единиц. При этом развитие грибов было поверхностным и могло происходить только за счёт осаждения на обработанной поверхности атмосферных загрязнений, служащих источником питания для грибов. Выявленные грибы не изменяли свойства поверхности камня. Наибольший биоцидный эффект был получен в варианте "эпоксидно-силоксановое покрытие, модифицированное 0,20 масс.% детонационного наноалмаза", он сопоставим с результатами применения жёсткого химического биоцида – оловоорганического покрытия. В то же время на необработанных участках камня отмечено активное развитие биодеструкторов (сразу несколь-

ких тёмно- и светлоокрашенных микромицетов). Таким образом, полученные данные подтверждают существование биоцидного эффекта тестируемых покрытий, что делает их перспективным материалом для защиты мрамора, широко применяемого в России в интерьерах метрополитена [22].

В заключение отметим, что научная деятельность, связанная с разработкой защитных покрытий для транспортной системы, сложна и многообразна и требует скоординированных усилий специалистов различных областей знаний. Среди первостепенных задач по обеспечению ресурсосбережения и безопасности на транспорте можно выделить разработку и исследование новых материалов и покрытий для защиты различных поверхностей от загрязнений и биодegradации, мониторинг состояния объектов транспорта и транспортной инфраструктуры, анализ методов и подходов при ремонтных работах, формирование долговременной стратегии их проведения.

В ИХС РАН с использованием основ кремнийорганической химии, золь-гель и лакокрасочной технологий разработаны антиобледенительные, противообрастающие, антикоррозионные и биостойкие покрытия для защиты различных материалов от коррозии, радиации, биодegradации, обледенения и морского обрастания, которые могут быть использованы для защиты транспортных средств и объектов транспортной инфраструктуры. Достоинство созданных продуктов – их соответствие требованиям экологической безопасности благодаря внедрению новых мягких по своему действию биоцидных и фотокаталитических добавок, использованию преимуществ гидрофобных, супергидрофобных и супергидрофильных поверхностей.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа частично финансировалась из средств проекта "Научные основы новых технологий экологически безопасных защитных покрытий от обледенения и биодegradации в ус-

ловиях Арктики" по Программе фундаментальных исследований президиума РАН "Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Progress in Organic Coatings*. 2017. V. 111. P. 124–163.
2. *Li L., Li B., Dong J., Zhang J.* Roles of silanes and silicenes in forming superhydrophobic and superoleophobic materials // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. № 4. P. 13677–13725.
3. *Белый О.В., Баринаева Л.Д., Забалканская Л.Э.* Экологические аспекты устойчивого развития высокоскоростного железнодорожного транспорта. СПб.: Наука, 2018.
4. *Шевченко В.Я.* Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // *Российские нанотехнологии*. 2008. № 11–12. С. 36–47.
5. *Кудина Е.Ф.* Органосиликатные материалы (обзор) // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2013. № 4. С. 31–42.
6. Патент № 2156786. Композиция для антиобледенительного покрытия / Красильникова Л.Н., Чуппина С.В., Кротиков В.А., Шнурков Н.В., Фокина Л.Т. / Заявка № 98124088 от 30.12.1998; опубл.: 27.09.2000. Бюлл. № 27.
7. Патент РФ № 2520481. Органосиликатная композиция / Буслаев Г.С., Кочина Т.А. / Заявка № 2012151419 от 30.11.2012; опубл. 27.06.2014. Бюлл. № 18.
8. *Boynovich L.B., Emelyanenko A.M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. 2008. V. 77. № 7. P. 583–602.
9. *Chu Z., Seeger S.* Superamphiphobic surfaces // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 2784–2798.
10. *Boynovich L.B.* Superhydrophobic coatings as a new class of polyfunctional materials // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2013. V. 83. № 1. P. 8–18; *Бойнович Л.Б.* Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // *Вестник РАН*. 2013. № 1. С. 10–22.
11. *Khamova T.V., Shilova O.A., Krasilnikova L.N. et al.* Sol-gel synthesis and research of water repellency of the coverings received with use of the modified aerosils // *Glass Physics and Chemistry*. 2016. № 2. P. 194–201.
12. *Шилова О.А., Цветкова И.Н., Красильникова Л.Н. и др.* Синтез и исследование супергидрофобных, антиобледенительных гибридных покрытий // *Транспортные системы и технологии. Сетевой многопредметный научный журнал*. 2015. № 1(1). С. 91–98.
13. *Ladilina E.Yu., Lyubova T.S., Semyonov V.V. et al.* Fluorinated dialkoxysilana. Formation of complexes with aminopropyltriethoxysilane and receiving the clear films // *News of Academy of Sciences. Chem. Ser.* 2009. № 5. P. 990–997.
14. *Раилкин А.И.* Колонизация твёрдых тел бентоносными организмами. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2008.
15. *Шилова О.А., Кручинина И.Ю., Раилкин А.И. и др.* Инновационные разработки в области защитных покрытий // *Фундаментальная и прикладная гидрофизика*. 2015. № 4. С. 72–75.
16. Патент РФ № 2606777. Лакокрасочная композиция для защиты подводных поверхностей от обрастателей / Шилова О.А., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Шевченко В.Я. / Заявка № 2015113420 от 10.04.2015; зарег. 27.10.2016. Бюлл. № 30.
17. Заявка на изобретение № 2016138887 от 03.10.2016. Лакокрасочное супергидрофобное покрытие / Шилова О.А., Ефимова Л.Н., Кручинина И.Ю., Шевченко В.Я. / положительное решение о выдаче патента.
18. *Doehne E.F., Price C.A.* Stone Conservation: An Overview of Current Research. 2nd Ed. 2010. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2010.
19. Патент РФ № 2382059. Композиция для получения биологически стойкого покрытия / Шилова О.А., Хамова Т.В., Михальчук В.М., Власов Д.Ю., Долматов В.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Маругин А.М. / Заявка № 2008135258/04; заявл. 21.08.2008; опубл. 20.02.2010. Бюлл. № 5.
20. *Хамова Т.В., Шилова О.А., Власов Д.Ю. и др.* Биоактивные покрытия для каменных материалов на основе эпокси-силоксановых зольей, модифицированных наноалмазами // *Неорганические материалы*. 2012. № 7. С. 803–810.
21. Патент РФ № 2518124. Композиция для получения матрицы с фотокаталитической активностью / Шилова О.А., Хамова Т.В., Власов Д.Ю., Маругин А.М., Франк-Каменецкая О.В. / Заявка № 2011135713/04. Приоритет: 22.08.2011; опубл. 10.06.2014. Бюлл. № 16.
22. *Дашко Р.Э., Власов Д.Ю., Шидловская Р.Э.* Геотехника и подземная микробиота. СПб.: Геореконструкция, 2014.

ECOLOGICALLY SAFE PROTECTIVE COATINGS FOR TRANSPORT

© 2019 V.Ya. Shevchenko^{1*}, O.A. Shilova^{1**}, T.A. Kochina^{1***},
L.D. Barinova^{2****}, O.V. Belyi^{2*****}

¹*Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences*

²*St. Petersburg Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*

E-mail: shevchenko@isc.nw.ru*; *E-mail: olgashilova@bk.ru*; ****E-mail: t-kochina@mail.ru*;

*****E-mail: barinova@spbrc.nw.ru*; ******E-mail: belyi@spbrc.nw.ru*

Received 03.05.2018

Revised version received 05.10.2018

Accepted 10.10.2018

Ways to protect vehicles and transport infrastructure from the effects of negative climate impacts, corrosion, icing, radiation, marine fouling, and biodestruction are considered based on scientific developments of Russian Academy of Sciences' Institute of Silicate Chemistry. New methods and approaches to develop environmentally friendly protective coatings are considered.

Keywords: friendly protective coatings, transport, organic-silicate coatings, sol-gel-derived coatings, paint coatings, corrosion-resistant coatings, radiation resistant coatings, anti-icing coating, antifouling coatings, anti-fungal coatings