

УДК 667.657.2

© О. А. Шилова^{1,2}, И. Ю. Кручинина^{1,2}, А. И. Раилкин³, Л. Н. Ефимова¹, Е. М. Сплошнова⁴

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

³Санкт-Петербургский государственный университет

⁴Санкт-Петербургское отделение Секции прикладных проблем при Президиуме РАН

olgashilova@bk.ru

ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Рассмотрены исследования Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова в области разработки защитных покрытий. Наибольшее внимание уделено описанию нового подхода при разработке экологически безопасных противобрастательных покрытий для корпусов кораблей и судов, позиционных стационарных гидроакустических и гидрофизических средств и другой морской подводной техники.

Ключевые слова: защитные покрытия, золь-гель технология, морское обрастание.

O. A. Shilova^{1,2}, I. Y. Kruchinina^{1,2}, A. I. Railkin³, L. N. Efimova¹, E. M. Sploshnova⁴

¹Institute of Silicate Chemistry of RAS, Saint-Petersburg, Russia

²Saint Petersburg State Electrotechnical University «LETI», Saint-Petersburg, Russia

³Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

⁴Saint-Petersburg Branch of Applied Problems Section at the Presidium of RAS, Saint-Petersburg, Russia

INNOVATION DEVELOPMENTS IN THE AREA OF PROTECTIVE COATINGS

The paper is dedicated to the researches of the Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences in the area of protective coatings. The greatest attention is paid to a new approach in the development of environmentally friendly antifouling coatings for ships and vessels, positional stationary hydroacoustic and hydrophysical tools and other underwater sea equipment.

Key words: protective coatings, antifouling coatings, sol-gel technology.

В течение своей уже 80-летней истории Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук осуществляет междисциплинарные фундаментальные исследования в ключевых направлениях: синтез новых неорганических веществ, исследование структуры и свойств высокотемпературных оксидных соединений, фазовые равновесия оксидных систем; изучение природы химической связи в неорганических соединениях; исследования в области наночастиц, наноматериалов и нанокомпозитов на основе оксидных и гидроксидных соединений; исследование стеклообразного состояния вещества; разработка новых принципов и методов создания новых материалов и химических продуктов с улучшенными свойствами (стекло и стекломатериалы, керамика, защитные и функциональные покрытия); химическая энергетика и экология [1]. Одним из традиционных направлений института является разработка и исследование покрытий различного функционального назначения. Особое внимание уделяется золь-гель технологии, как одной из нанотехнологий, позволяющей создавать композиционные и органо-неорганические покрытия различного состава, а также проблемам антиобледенения и морского обрастания корпусов кораблей и судов, позиционных стационарных гидроакустических и гидрофизических средств и другой морской и подводной техники.

Органо-неорганические покрытия, получаемые по золь-гель технологии, как правило, используют для защиты от коррозии, статического электричества, повышенного радиационного фона, воздействия влаги и плесени и ряда других факторов. Для этих целей успешно используются тонкослойные покрытия (~ 6—50 мкм), которые наносят из золь-гель композиций, получаемых смешиванием органо-неорганических золь-гелей с высокодисперсными наполнителями (порошками оксидов металлов, минералами и др.) [2—4]. Покрытия, получаемые золь-гель методом, могут выполнять функции биоактивных, биостойких покрытий [5, 6].

Тенденцией настоящего времени является использование вместо жестких биоцидов так называемых «мягких» биоцидов [5—9]. В качестве «мягких» биоцидов могут использоваться различные фотосенсибилизирующие вещества как природного, так и синтетического происхождения, различные

кристаллические модификации диоксида титана, прежде всего анатаз, а также наноалмаз детонационного происхождения которые оказывают наименьшую нагрузку на окружающую среду.

Отказ от жестких биоцидов чрезвычайно актуален и при разработке антиобрастательных покрытий для указанной выше морской подводной техники [10—12]. Раилкин А. И. предложил новый подход использования в качестве наполнителей и биоцидных добавок для красок химических соединений ряда переходных металлов, препятствующих прикреплению обрастателей, но не вызывающих их гибели [12]. Такие соединения можно вводить в лакокрасочные композиции, в том числе с помощью приемов золь-гель технологии [13].

Несмотря на разработку новых типов покрытий (достаточно дорогостоящих кремнийорганических, фторсодержащих), по-прежнему востребованы сравнительно дешевые покрытия, изготавливаемые по традиционной лакокрасочной технологии на основе виниловых сополимеров и эпоксидных смол. До последнего времени для противодействия биообрастанию в краски вносились высокотоксичные соединения меди и олова, которые способны накапливаться в морской воде, в донных осадках, переноситься по цепям питания, вызывать необратимые патологические изменения в морских организмах, снижать устойчивость и жизнеспособность целых сообществ.

В настоящее время ужесточились требования к экологичности используемых материалов. Начиная с 2008 г., обязательным требованием к покрытиям является их низкая токсичность.

Биологическое обрастание можно рассматривать как особый случай колонизации твердой поверхности в водной среде. Колонизационные процессы в совокупности образуют следующий колонизационный цикл: *...выход расселительных форм в планктон → транспорт течением ↔ оседание ↔ адгезия ↔ временное прикрепление → постоянное прикрепление → развитие → рост → размножение...*

На основе развития представлений о колонизационных процессах и циклах сформулирована концепция противоадгезионной защиты от морского обрастания [12]. Согласно этой концепции, ключевыми процессами для подавления обрастания являются адгезия и временное прикрепление. Путем их блокирования, в частности, с использованием небioцидных средств возможно создание противоадгезионной экологически безопасной защиты.

Таким образом, альтернативным решением проблемы является введение в краски противоадгезионных нетоксичных (или низкотоксичных) соединений, не отравляющих обрастателей (и других обитателей моря), а лишь препятствующих их прикреплению к защищаемой поверхности. Ранее проведенные исследования показали, что соединения ряда переходных металлов в нетоксичных концентрациях подавляют прикрепление обрастателей. Не до конца решенной остается проблема закрепления биологически активных компонентов в лакокрасочной матрице и обеспечения долговременности их действия. Для ее решения нами предложено использовать методы и подходы, принятые в золь-гель технологии [13].

В лакокрасочную композицию добавлялся кремнезоль, легированный неорганическими соединениями переходных металлов, но не меди, и не олова. В качестве прекурсора кремнезоля используется ТЭОС $\text{Si}(\text{OEt})_4$, который подвергают гидролизу в кислой среде. В полученные кремнезоли добавляли соли переходных или редкоземельных металлов в концентрациях, нетоксичных для морских организмов. Легированные таким образом кремнезоли вводятся в лакокрасочные композиции на основе виниловых сополимеров и эпоксидной смолы. В результате, в лакокрасочной структуре дополнительно формируется полисилоксановая сетка или ее фрагменты, в петлях которой равномерно в виде нановключений распределяются легирующие соединения. Краска готовится по стандартной методике: вышеописанная композиция смешивается с высокодисперсным наполнителем — оксидом переходного или редкоземельного металла, как правило, того же металла, что и катион соли. Краска наносится на защищаемые поверхности на предварительно нанесенный слой грунтовки. Наносится от 2 до 3 активных слоев.

Полученные результаты проведенных исследований систематизированы и проанализированы. Наиболее наглядными являются результаты морских испытаний, которые обобщены и сведены в табл. 1. Более подробная таблица для покрытия с соединениями лантана, показавшими хорошие результаты, приведена ниже (табл. 2). Как видно из таблиц, покрытия, полученные из лакокрасочных композиций на основе виниловых сополимеров, свободных от меди и олова, но с наполнителями в виде дисперсных оксидов переходных металлов и с добавками кремнезоль, легированных переходными элементами, обнаружили вполне удовлетворительную активность против морского обрастания.

Так, перспективными являются противообрастательные покрытия, содержащие соединения кобальта и лантана в концентрациях, нетоксичных для обрастателей. Они уменьшают обрастание покрытий мидиями, хиателлами, гетерономиями на 50—60 %.

Таблица 1

**Результаты испытаний лакокрасочных покрытий на основе виниловых сополимеров
на противодействие морскому обрастанию**

| Состав лакокрасочной композиции | | Подавление обрастания* следующими видами обрастателей: мидии, хиателлы, гетерономии, % |
|---------------------------------|--|--|
| Наполнитель | Добавка | |
| Оксид лантана | Нет | 30 |
| | Кремнезоль | 40 |
| | Кремнезоль, легированный соединениями лантана | 50 |
| Оксид железа | Нет | 40 |
| | Кремнезоль | 30 |
| | Кремнезоль, легированный соединениями железа | 40 |
| Оксид кобальта | Нет | 50 |
| | Кремнезоль | 40 |
| | Кремнезоль, легированный соединениями кобальта | 60 |
| Контроль | | 0 |

*/После 2-месячной выдержки в Белом море с июля по сентябрь; пластины $10.0 \times 5.0 \times 2.0 \text{ см}^3$.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук обладает целым рядом разработок в области получения защитных и функциональных покрытий. В последнее десятилетие в институте в сотрудничестве с Санкт-Петербургским государственным университетом ведутся работы по совершенствованию свободных от меди и олова покрытий, защищающих от морского обрастания. Установлено, что введение кремнезоля, легированного соединениями переходных металлов в нетоксичных концентрациях, в лакокрасочную органическую композицию с целью формирования в ней альтернативной неорганической сетки, оказалось весьма эффективным, и на 50—60 % замедлило морское биообрастание. Таким образом, использование соединений переходных металлов, особенно лантана и кобальта, вместе с приемами золь-гель технологии, оказало положительный эффект на противодействие морскому обрастанию. Такая технология является перспективной при изготовлении лакокрасочных противообрастательных покрытий для защиты корпусов кораблей и судов, позиционных стационарных гидроакустических и гидрофизических средств и другой морской подводной техники.

Таблица 2

**Данные о численности различных обрастателей для покрытий разного состава
с добавками соединений редкоземельного элемента, экз./м²**

| Наполнитель | Разные концентрации соли лантана (С) | | | Кремнезоль | Степень подавления различных обрастателей, % | | |
|--|--------------------------------------|----|----|------------|--|----------------------|-------------------------|
| | С* | 2С | 4С | | Мидии верх/ низ | Хиателлы верх/низ | Гетерономии верх/низ |
| TiO ₂ /талък/ La ₂ O ₃ | + | — | — | — | -/- | -/- | 100/- |
| | + | — | — | + | 20/- | -/100 | 100/100 |
| | — | + | — | — | 30/- | -/- | 100/100 |
| | — | + | — | + | 40/- | -/100 | 100/100 |
| | — | — | + | — | 60/- | -/- | 100/100 |
| | — | — | + | + | 40/- | -/- | 100/100 |

Примечание: С — минимальная концентрация соли лантана в кремнезоле, 2С — увеличение концентрации соли в кремнезоле в 2 раза, 4С — увеличение концентрации соли в кремнезоле в 4 раза; «+» и «—» в левой части таблицы обозначают наличие или отсутствие данного компонента в лакокрасочной композиции; степень подавления обрастателей контролировалась как по верхней, так и по нижней поверхностям пластин, в таблице обозначено «верх/низ», «-» обозначает отсутствие эффекта.

Литература

1. Шевченко В. Я. Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 11—12. С. 36—47.
2. Шилова О. А., Хаиковский С. В., Тарасюк Е. В., Хамова Т. В., Шорников Р. С. Композиционные стеклокерамические покрытия, получаемые из гетерогенных золь-гель систем // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2008. № 6, Ч. 2, С. 103—108.
3. Хаиковский С. В., Шорников Р. С., Шилова О. А., Полякова И. Г. Физико-химические свойства композиционных стеклокерамических покрытий, полученных из золь-гель систем: легированный кремнезоль — оксид хрома // Физика и химия стекла. 2010, Т. 36, № 4. С. 55—563.
4. Shilova O. A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V. 68, N 3. P. 387—410.
5. Хамова Т. В., Шилова О. А., Власов Д. Ю., Рябушева Ю. В., Михальчук В. М., Иванов В. К., Франк-Каменецкая О. В., Маругин А. М., Долматов В. Ю. Биоактивные покрытия для каменных материалов на основе эпоксисилоксановых золь-гель систем, модифицированных наноалмазами // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 7. С. 803—810.
6. Хамова Т. В., Шилова О. А., Ладиллина Е. Ю., Любова Т. С., Есипова Н. Е., Пугачев К. Э., Антипов В. Н., Кручинина И. Ю. Золь-гель синтез и исследование поверхности эпоксидно-силоксановых и эпоксидно-титанатных покрытий // Физика и химия стекла. 2013. С. 764—773.
7. Kugel A., Stafslin S., Chisholm B. J. Antimicrobial coatings produced by «tethering» biocides to the coating matrix: a comprehensive review // Progr. Org. Coating. 2011. V. 72, N 3. P. 222—252.
8. Frank-Kamenetskaya O. V., Vlasov D. Yu., Shilova O. A. Biogenic crystal genesis on a carbonate rock monument surface: the main factors and mechanisms, the development of nanotechnological ways of inhibition // Minerals as Advanced Materials II / Ed. S. V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. P. 401—413.
9. Abdolah Zaden M., Gaecia S. J., van der Zwaag S. Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: a review // Self-Healing Materials. 2013. P. 1—18. Doi: 10.2478/shm-2013-0001.
10. Hellio C. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). UK: Woodhead Publishing, 2009. 784 p.
11. Cao S., Wang J.D., Chen H.S., Chen D.R. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. Review // Chines Sci. Bull. 2011. V. 56, N 7. P. 598—612.
12. Раилкин А. И. Колонизация твердых тел бентоносными организмами. СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2008. 427 с.
13. Раилкин А. И., Чикадзе С. З., Шилова О. А. Морское биологическое обрастание и перспективы создания экологически безопасных противообрастательных покрытий // Труды Биол. НИИ СПбГУ. 2008. Вып. 54. С. 210—231.

Статья поступила в редакцию 09.06.2015 г.