

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-3-24-30

УДК 620.197.6:667.62

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДОБАВОК НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ

И. В. ПЛЕСКУНОВ¹, А. Г. СЫРКОВ²⁺, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, В. Р. КАБИРОВ²

¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²Санкт-Петербургский горный университет, Васильевский остров, 21 линия, 2, 199106, г. Санкт-Петербург, Россия

Цель работы — анализ зависимости защитных свойств от гидрофобности для ряда однослойных лакокрасочных покрытий (ЛКП) на стали, содержащих металлические порошки-наполнители с кремнийорганической пленкой на поверхности.

В качестве исходного металла использовали пластины из стали 3 с поверхностью, обработанной по ГОСТ 9.402, структурно-химические изменения которой исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Наносили однослойные покрытия на основе битумного лака, краски БТ-177, грунтовки-эмали ХВ-0278 и олифы натуральной. Наполнитель на основе железа вводили в одинаковых концентрациях.

Проанализированы данные по коррозии стали с ЛКП в воздушной атмосфере, содержащей примеси KCl , HCl , SO_2 ($0,04–0,50$ мг/м³), и относительной влажности 70–100%. Установлена линейная зависимость между гидрофобностью и защитными свойствами ЛКП как для стандартных составов покрытий, так и для составов с наноструктурированным наполнителем, полученным методом твердотельного гидридного синтеза металлов с модифицированной поверхностью. ЛКП из олифы натуральной с наполнителем снижает скорость коррозии стали более, чем в 3 раза, покрытие ХВ-02278 с наполнителем — в 2,5 раза. Показана перспективность применения покрытий с наполнителем на основе железа и четвертичных соединений аммония с разноразмерными молекулами для защиты от коррозии стали в техногенной атмосфере горно-химических предприятий на открытом воздухе.

Ключевые слова: антикоррозионное покрытие, сталь 3, олигомерная композиция, лакокрасочные материалы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, прирост массы.

EFFECT OF IRON-CONTAINING NANOSTRUCTURED ADDITIVES ON PROTECTIVE PROPERTIES OF OLIGOMER-BASE VARNISH-PAINT COATINGS

I. V. PLESKUNOV¹, A. G. SYRKOV²⁺, N. R. PROKOPCHUK¹, V. R. KABIROV²

¹Belarusian State Technological University, Sverdlova St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

²Saint-Petersburg Mining University, 21 line V.O., 2, 199106, Saint-Petersburg, Russia

The purpose of the research is to analyze the dependence of the protective properties on water-repellent properties (hydrophobicity) for a number of single-layer coatings of paintwork materials containing metallic powder-fillers with the surface silicon-organic film.

As the metal, steel plates were used with a surface treated according to national standard GOST, the structure of which was controlled by X-ray spectroscopy. Single-layer coatings based on bitumi-

* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: syrkovandrey@mail.ru

nous varnish, BT-177 paint, HV-0278 enamel and natural varnish were applied. The iron-based filler was added at the same concentrations.

The data on corrosion of coated steel in an air atmosphere containing KCl, HCl, SO₂ impurities (0.04-0.5 mg/m³) and at relative humidity of 70-100% was analyzed. A linear relationship has been established between the hydrophobicity and the protective properties of the applied coatings for both standard coating compositions and for compositions with nanostructured filler obtained by the SHS method with the modified surface. The coating of natural varnish with a filler reduces the corrosion rate of steel by more than 3 times, the coating of HV enamel with a filler — 2.5 times. The perspectives of using examined coatings with an iron-based filler and quaternary ammonium reagent with different sized molecules to protect against corrosion of steel in the aggressive atmosphere of mining and chemical enterprises has been shown.

Keywords: protective coatings, Steel 3, oligomeric composition, paints and varnishes, X-ray spectroscopy, weight gain.

Введение

Современные лакокрасочные материалы (ЛКМ) для антикоррозионных покрытий на металлах являются сложными многокомпонентными системами, содержащими как моно-, так и полифункциональные ингредиенты, в том числе добавки неорганической природы [1, 2]. Для усиления различных свойств ЛКМ в последние десятилетия все чаще используют наноструктурированные добавки: углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены, графит, стеклянные дэшуйки, частички металлов (Al, Cu) или их оксидов, содержащиеся на поверхности адсорбированные ПАВ [2–9]. К недостаткам некоторых из перечисленных наноматериалов относятся высокая цена (УНТ) и негативное воздействие на окружающую среду ряда материалов. Последний недостаток особенно важен в условиях промышленного производства полимерных композиций, наполненных наночастицами, при непосредственном контактировании персонала [9]. Некоторые наночастицы способны приводить к гибели клеток, катализируя окислительные процессы и вызывая нарушения в работе ядра, митохондрий и других органелл [9–11]. Исследования, к сожалению, подтверждают зависимость между возникновением серьезных заболеваний онко-, кардио-, и нейродегенеративной направленности и продолжительным воздействием наночастиц на организм. Вред от УНТ при их использовании в косметических препаратах уже доказан [9, 11].

В качестве разумной альтернативы нанодисперсным углеродным материалам, включая сажу, и токсичным порошкам свинца, никеля, молибдена, применяемым для усиления свойств олигомерных композиций (в том числе, в задачах защиты от коррозии) [12, 13], целесообразно использовать порошки на основе железа, полученные методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов [4].

Цель работы — анализ зависимости защитных свойств от гидрофобности для ряда однослойных покрытий ЛКМ на стали, содержащих металлические порошки-наполнители с кремнийорганической пленкой на поверхности.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов использовали пластины из стали 3 (Ст3) с поверхностью, подготовленной по ГОСТ 9.402, с габаритными размерами 1,5×1,5 см и 4,5×4,5 см и толщиной 1,5–3,0 мм. Защитные однослойные лакокрасочные покрытия (ЛКП) наносили кистью, обрабатывая поверхность пластин битумным лаком Бл (ГОСТ 5631), краской «серебряной» БТ-177 (ТУ 2310-0074553977-98), грунтовкой-эмалью ХВ-0278 (ТУ 2313-091-05011907-200-2003), олифой натуральной ОН (ГОСТ 10106). Нанесенные на сталь ЛКП высушивали не менее 24 ч. В другой серии опытов сталь покрывали теми же ЛКП с введенными добавками (1 мас.%) [4] дисперсного наполнителя (Н) на основе железа. Наполнитель представляет собой металлический порошок с удельной поверхностью (1 м²/г), содержащей Si–С-связи, с субмикронным размером агрегатов частиц. Порошок получали последовательным восстановлением оленегорского суперконцентрата (содержание Fe₃O₄ 99,5%) парами кремнийорганического восстановителя, содержащего связь Si–H в структуре молекулы, и метаном в условиях ТГС [4]. Таким образом исключали образование карбидов и силицидов металла в объеме твердой фазы [4, 13]. По данным предыдущих исследований [4], частицы полученного ферромагнитного порошка являются агрегатами, состоящими из более мелких блоков размером не более 200 нм. Особенность строения порошка состоит в том, что на поверхности его частиц в условиях ТГС формируется достаточно сплошная тончайшая пленка (~5 нм) кремнийорганической природы, состоящая из метил- и карбосилоксановых фрагментов, которые, по данным РФЭС, химически взаимодействуют с металлическим железом в поверхностном слое наполнителя [13]. Наличие кремнийорганической пленки на поверхности частиц наполнителя определяет его гидрофобные и органотфильные свойства.

Величину коррозии контролировали гравиметрически на аналитических весах «HR-300» («AND», Япония) с точностью до 0,0001 г в воздушной атмосфере с агрессивными примесями, в ряде случаев — визуально, а также путем анализа рентгенофотозлектронных спектров образцов на приборе «Escalab 220 iXL»

(«Thermo Fisher Scientific», США). Энергию связи электронов химических элементов в поверхностном слое (5–10 нм) определяли с погрешностью $\pm 0,1$ эВ. Испытания стальных пластин с нанесенными ЛКП проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в специальном эксикаторе в двух режимах:

1 – над насыщенными парами воды;

2 – при влажности 70% и комбинированном воздействии агрессивных компонентов — SO_2 (0,50 мг/м³), HCl (0,2 мг/м³), KCl (0,07 мг/м³).

Выбранные компоненты и их концентрации моделируют воздушную атмосферу, характерную для соляных рудников горно-химических производств на открытом воздухе, в частности в ОАО «Беларуськалий». Кроме того, проводили контроль коррозии образцов на основе стали 3 (основной материал ряда металлоконструкций) в течение длительного времени (не менее года), закрепляя стальные пластины с покрытиями непосредственно на трубопроводах и конвейере, функционирующих в условиях реального производства и сезонных изменений погоды [4].

Результаты и их обсуждение

Рис. 1 иллюстрирует, насколько тонкие эффекты способен регистрировать метод РФЭ-спектроскопии как на стадии стандартизации исходной поверхности стали (см. спектр образца 1) перед нанесением ЛКП, так и при воздействии типичных техногенных примесей, присутствующих в воздушной атмосфере, окружающей наземные металлоконструкции на территории соляных рудников. В спектре 1 на рис. 1 для исходной стали (табл. 1) характерен один пик 710,2 эВ, попадающий в диапазон энергий 709,8–710,6 эВ, отвечающий энергетическому выходу электронов из стали. Формально энергия связи (binding energy) электронов характеристического уровня $\text{Fe}2p_{3/2}$, 710,2 эВ, соответствует степени окисления около +2 и отражает, очевидно, наличие естественной оксидной пленки на стали [14]. Обработка исходной стали парами SO_2 , как видно из спектра 2, приводит к некоторому изменению формы спектра уровня $\text{Fe}2p_{3/2}$. Спектр представляет собой суперпозицию двух типов: 710,2 эВ и менее интенсивного с энергией связи 712,5 эВ (рис. 1, спектр 2).

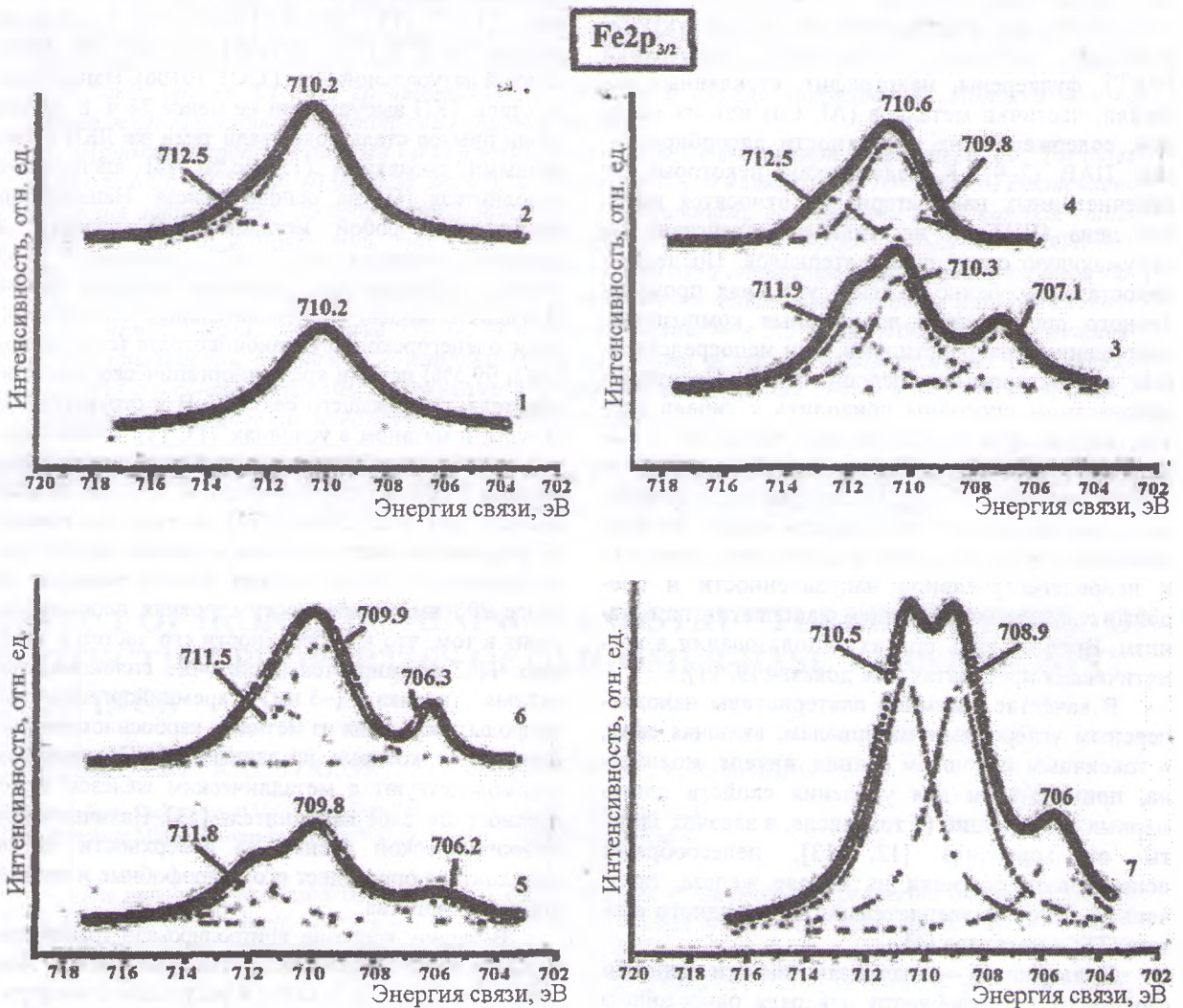


Рисунок 1 — Рентгенофотоэлектронные спектры исходной стали (1) и стали после воздействия агрессивных примесей (2–7)

Fig. 1 — XPS spectra of the initial steel (1) and steel after exposure in aggressive environment (2–7)

Таблица 1 — Образцы на основе стали без ЛКП
Table 1 — The steel samples without paint coatings

№	Наименование образца	Описание
1	Ст3	Сталь 3 после механической обработки по ГОСТу, примеси менее 0,3 мас. %
2	Ст3 + SO ₂	Сталь 3 после 7 суток воздействия SO ₂ (0,5 мг/м ³)
3	Ст3 + HCl	Сталь 3 после 7 суток воздействия HCl (0,2 мг/м ³)
4	Ст3 + H ₂ O	Сталь 3 после 7 суток в воздухе с влажностью 70%
5	Ст3 + H ₂ O + KCl	Сталь 3 после 7 суток в воздухе с влажностью 70% с следами KCl (0,04 мг/м ³)
6	Ст3 + смесь	Сталь 3 после 7 суток в воздухе с примесями SO ₂ , HCl, KCl
7	Ст3 + KCl	Сталь 3 после 6 мес. на воздухе; на сталь нанесен KCl (0,07 мг/м ²)

Этот пик соответствует появлению на поверхности небольшого количества железа в степени окисления +3 [15]. Аналогичный пик наблюдается в спектре 4 стали после недельной выдержки в парах воды. Пик может быть связан с образованием поверхностного гидроксида железа FeOОН [16]. Спектр образцов 3, 5 и 6, подвергнутых воздействию хлорсодержащих примесей, как видно из соответствующих спектров рис. 1, характеризуется понижением значений энергий связи железа. Если пики с энергий связи около 710 эВ и 712 эВ в спектрах 3, 5 и 6 можно связать с наличием окисленной и гидратированной поверхности стали, то пики 706–707 эВ свидетельствуют о появлении металлического железа в поверхностном слое образцов [14, 15]. С точки зрения состояния железа на поверхности стали, воздействие KCl в присутствии паров воды (спектр 5) практически аналогично комбинированному воздействию всех агрессивных компонентов (спектр 6, рис. 1). Типичный спектр 7 для образца после длительного воздействия паров воды и KCl на сталь свидетельствует о том, что основная часть железа на поверхности представлена двумя пиками близкой интенсивности с энергией связи 710,5 эВ и 708,9 эВ. В поверхностном слое этого образца есть около 10% металлического железа, о чем свидетельствует пик 706 эВ.

В воздушной атмосфере, содержащей примеси SO₂, HCl, KCl (0,04–0,50 мг/м³), на поверхности стали появляются две новые формы состояния железа (Fe (II) и в виде металла Fe_{мет}); со временем процесс восстановления железа усиливается. Анализ спектров показывает, что, как только во влажном воздухе появляются даже незначительные (ниже предельно-допустимой концентрации, ПДК) примеси HCl и KCl, начинается процесс разрушения естественной оксидной пленки на поверхности стали. Этот процесс можно представить как травление поверхностного оксида железа соединениями хлора, что сопровождается разрушением связей Fe–O. На стали обнажаются участки, содержащие железо в металлическом состоянии. Очевидно, что поверхности образцов 3, 5–7 более химически активны, чем по-

верхность исходной стали в образце 1. Таким образом, полученные спектры позволили представить механизм коррозии стали 3 без нанесенных ЛКП.

Для корректного сравнения защитных свойств, нанесенных ЛКП, в качестве исходных стальных пластин использовали образцы из стали 3 со спектром, идентичным спектру 1 на рис. 1. При однослойном нанесении выбранных толщина выбранных ЛКП, как показали измерения микрометром, не превышала 20 мкм. Гравиметрический контроль прироста массы ($\Delta m/m$) образцов с нанесенными покрытиями показал, что наиболее надежно от воздействия паров воды и совместного действия агрессивных компонентов защищает покрытие битумного лака (Бл). Данные табл. 2–4 показывают, что коррозионная устойчивость образцов, в зависимости от вида ЛКП на стали, увеличивается в ряду: ОН/Ст3 < ХВ/Ст3 < БТ/Ст3 < Бл/Ст3.

После добавления наполнителя Н «аутсайдер» выходят в лидеры и наилучшими антикоррозионными свойствами обладает образец ОН(Н)/Ст3, то есть с покрытием из олифы натуральной с дисперсным наполнителем на основе железа. Эти образцы, как следует из табл. 3, 4, показывают минимальные удельные приросты массы как при поглощении воды, так и при комбинированном смесевом воздействии всех агрессивных компонентов среды (H₂O, SO₂, HCl, KCl). Стойкость образцов к воздействию

Таблица 2 — Водопоглощение, изменение массы образцов ($\Delta m/m$) на основе стали при влажности 70% и воздействии всех агрессивных компонентов (смесь)

Table 2 — Water adsorption, change in steel sample mass ($\Delta m/m$) at a humidity of 70% and in environment of all aggressive components (mixture)

Образец	Воздействие паров воды		Смесь	
	17 дней	71 день	17 дней	71 день
Ст3	0,0991	0,1730	0,0749	0,0792
Бл/Ст3	0,4790	0,0926	0,0197	0,0325
БТ/Ст3	0,0505	0,1051	0,0231	0,0360
ХВ/Ст3	0,0916	0,1377	0,0415	0,0622
ОН/Ст3	0,0950	0,1420	0,0503	0,6140

Таблица 3 — Влияние гидрофобизированного наполнителя (Н) с кремнийорганической пленкой в поверхностном слое на водопоглощение стальных образцов

Table 3 — Effect of hydrophobization filler (H) with a silicon-organic film on the surface on the water adsorption of steel samples

Образец	Масса m , г			$\Delta m/m$ (7 дн.), %
	Исходная пластина	+H ₂ O, 7 дней	+H ₂ O, 9 дней	
Бл (Н)/Ст3	3,4641	3,4661	3,4667	0,0577
БТ (Н)/Ст3	3,2450	3,2463	3,2468	0,0400
ОН(Н)/Ст3	3,2795	3,2805	3,2805	0,0304
ХВ(Н)/Ст3	3,2911	3,2921	3,2923	0,0305

Таблица 4 — Скорости коррозии стальных образцов в парах воды (V_{H_2O} , влажность $98 \pm 2\%$) и при комбинированном воздействии ($V_{комб}$) всех агрессивных примесей
 Table 4 — Corrosion rates of steel samples in water vapor (V_{H_2O} , humidity is $98 \pm 2\%$) and under the combined effect (V_{comb}) of all aggressive impurities

Образец	V_{H_2O} , г/(м ² ·ч)	$V_{комб}$, г/(м ² ·ч)
Ст3	0,0051	0,0030
Бл/Ст3	0,0022	0,0010
ХВ/Ст3	0,0041	0,0021
ОН/Ст3	0,0050	0,0024
ОН(Н)/Ст3	0,0016	0,0008
ХВ(Н)/Ст3	0,0020	0,0011
БТ(Н)/Ст3	0,0025	0,0015
Бл(Н)/Ст3	0,0031	0,0022

паров воды, как правило, коррелирует со стойкостью к смесевому воздействию компонентов. Интересно, что при раздельном действии КСl или НСl на образцы с покрытием подобной корреляции не соблюдается. Оказалось, например, что исходная сталь при обработке парами НСl ($0,2 \text{ мг/м}^3$) имеет в разы меньшую величину $\Delta m/m$, чем в случае обработки образцов Бл/Ст3, ХВ/Ст3 и БТ/Ст3 [4].

Зависимость защитных свойств изученных покрытий и образцов от гидрофобных свойств в относительных единицах приведена на рис. 2. Максимальные защитные свойства, соответствующие единице, на графике соответствуют образцу с минимальным $\Delta m/m$ при воздействии смеси агрессивных компонентов. Аналогично самой высокой гидрофобностью обладает образец с минимальным водопоглощением.

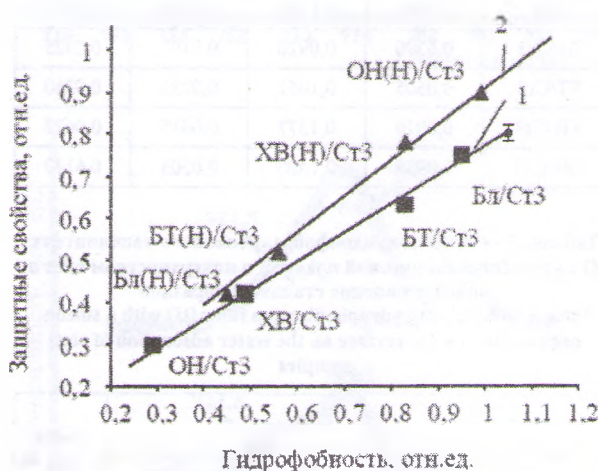


Рисунок 2 — Зависимость защитных свойств покрытий из исходного ЛКМ (1) и с добавлением дисперсной присадки (2) от гидрофобности образцов при воздействии смеси агрессивных компонентов

Fig. 2 — Dependence of the protective properties of coatings of initial paint (1) and one with dispersed additive (2) on the hydrophobicity of the samples in exposure in the mixture of aggressive components

Из рис. 2 следует, что покрытие стали олифой (наименее гидрофобное) после введения наполнителя становится самым гидрофобным и коррозионно-стойким. Грунтовка-эмаль ХВ-0278, которая является суспензией пигментов и наполнителей в растворе перхлорвинилового, алкидной и эпоксидной смол в органических растворителях с оксидными добавками [1, 17], при введении дисперсной добавки на основе железа также улучшает свои свойства, в отличие от образцов БТ(Н)/Ст3 и Бл(Н)/Ст3.

Таким образом, введение наноструктурированного наполнителя позволяет улучшать свойства олифы натуральной и грунтовки-эмали ХВ-0278. Деградации свойств лака Бл и краски «серебрянки» БТ при добавке Н в тех же количествах (1 мас.%), можно связать с тем, что силоксановые группы на поверхности наполнителя [4, 13], по-видимому, ухудшают органотфильные и гидрофобные свойства добавки, по сравнению с аналогичными свойствами органической матрицы Бл (состоит, в основном из предельных углеводородов), что не способствует наиболее равномерному распределению добавки по объему исходного жидкого ЛКМ и стабилизации Бл и БТ за счет межмолекулярного взаимодействия с введенным наполнителем [9].

Данные рис. 2 свидетельствуют, что зависимости между защитными свойствами и гидрофобностью исходных (график 1) и наполненных (график 2) ЛКП являются практически линейными. Для ЛКП с наполнителем прямая зависимости расположена заметно выше, то есть при одной и той же гидрофобности защитные свойства ЛКП с наноструктурированным наполнителем лучше. Этот интересный факт, очевидно, является еще одним экспериментальным подтверждением более общего положения о том, что нанометровый масштаб материи открывает новые возможности вещества [9, 18–20].

Найденные корреляции водоотталкивающих и защитных свойств ЛКП могут быть полезны для прогноза и отбора антикоррозионных составов, улучшения и регулирования свойств традиционных ЛКП при введении небольших добавок достаточно гидрофобных наноструктурированных веществ. В рассмотренном нами случае железо, основа наполнителя, имеет существенно более высокие ПДК, чем никель, свинец, сажа и другие дисперсные углеродные наполнители. Более того, эта достаточно малотоксичная металлическая основа в виде частиц железного порошка покрыта метил- и корбосилоксановой нанопленкой, то есть она состоит из относительно химически и биологически инертного материала, разрешенного к применению в медицине [9].

Для исходных ЛКП метод РФЭС малоинформативен с точки зрения контроля структурно-химических изменений. Но в натуральных условиях, при воздействии солнечной радиации, некоторые ЛКП подвергаются заметной деструкции и могут утрачивать сплошность на протяженных защищаемых изделиях из металла. В первую очередь это касается Бл [1, 4]. При испытании ряда покрытий с

мая по ноябрь в условиях Сильвинитовой обогатительной фабрики (СОФ, цех ОАО «Беларуськалий», г. Солигорск), удалось с помощью РФЭС обнаружить целый ряд интересных эффектов (табл. 5).

Анализ энергий связи показывает, что формально окисление исходной стали (710,2 эВ) практически предотвращается при нанесении двухслойного покрытия наполненной олифы 2ОН(Н) или существенно более тонкого нанопокрyтия из четвертичных соединений аммония (около 1 нм по толщине [4]) А/Т, где под внешним покрытием алкамона (А) с большим радикалом (C_{17}) находится триамон (Т) с малыми органическими радикалами (метильным и оксигетильным) [13]. Самое высокое окисление в образце 2Бл/Ст (712,3 эВ) подтверждает деградацию двухслойного покрытия Бл.

Таблица 5 — Величины энергии связи ($E_{св}$) уровня $Fe2p_{3/2}$, определенные по спектрам РФЭС образцов на основе стали 3 после длительной (195 дней) коррозии в промышленной атмосфере СОФ

Table 5 — The values of the binding energy (E_{bn}) of the level of $Fe2p_{3/2}$, measured by X-ray spectra, for samples based on steel 3 under long-time corrosion (195 days) in the industrial atmosphere

Образец	Ст	2Бл/Ст	2ОН(Н)/Ст	А/Т/Ст
$E_{св}$, эВ	711,2	712,3	710,7	710,0

Полученные данные показывают, что Бл даже при двухслойном покрытии стали в течение полугодича утрачивает свои защитные свойства, так как значение энергии связи уровня $Fe2p_{3/2}$ достигает самого высокого значения (табл. 5), характерного для $Fe(III)$. Достижение реального защитного эффекта зависит не только от природы ЛКП и наполнителя, но и от взаимодействия нанесенного ЛКП со сталью. ЛКП даже в виде нанопленки может надежно защищать металл, если прочно удерживается на его поверхности и в процессе эксплуатации не испытывает серьезных истирающих механических нагрузок [20]. Химическое взаимодействие покрытия в виде А/Т со сталью доказано не только некоторым понижением $E_{св}$ для железа (до 710,0 эВ), но и соответствующим повышением на 2 эВ энергии связи уровня $N1s$ в нанесенных ПАВ [14], что свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии нуклеофильных ПАВ с металлом [13, 20].

Выводы

Получены составы на базе традиционных ЛКМ, содержащие наноструктурированный дисперсный наполнитель на основе железа с кремнийорганической пленкой на поверхности, для защиты от коррозии стали 3.

Проанализированы данные о коррозии стали с различными покрытиями (битумный лак, грунтовка-эмаль ХВ-0278, краска «серебрянка», олифа натуральная) в воздушной атмосфере, содержащей примеси KCl , HCl , SO_2 ниже ПДК. Установлена линейная зависимость между гидрофобностью и защитными свойствами нанесенных покрытий как для стандартных со-

ставов, так и для составов с наноструктурированным наполнителем, полученным методом твердотельного гидридного синтеза металлов. Покрытие из олифы натуральной с наполнителем снижает скорость коррозии стали более, чем в 3 раза, покрытие грунтовкой-эмалью ХВ-0278 с наполнителем — в 2,5 раза.

Показана продуктивность метода РФЭС как для контроля механизма коррозии исходной стали в техногенной атмосфере, характерной для соляных рудников, так и для контроля интенсивности коррозии металла под защитным слоем ЛКП при длительном воздействии указанной воздушной атмосферы с агрессивными примесями.

Обозначения

А — алкамон; Бл — битумный лак; БТ — Лак БТ-177; ЛКМ — лакокрасочный материал; ЛКП — лакокрасочное покрытие; ОН — олифа натуральная; ПАВ — поверхностно-активные вещества; ПДК — предельно-допустимая концентрация; РФЭС — рентгенофотоэлектронная спектроскопия; Т — триамон; ТГС — твердотельный гидридный синтез; УНТ — углеродные нанотрубки; ХВ — эмаль ХВ-0278 на основе поливинилхлоридной смолы; СОФ — Сильвинитовая обогатительная фабрика, $E_{св}$, эВ — энергия связи электронов; $\Delta m/m$ — прирост массы.

Литература

1. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
2. Левнев Л. В., Прокопчук Н. Р. Влияние стеклянных чешуек на реологию и отверждение композиции на основе эпоксисилоксанового олигоэфирной смолы // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. № 1. С. 9–16.
3. Kittel H. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Stuttgart: Hirzel Verlag, 1998. 624 p.
4. Ярцев И. К., Плескунов В. Н., Сырков А. Г., Федосеева М. С. О взаимосвязи гидрофобности покрытий на поверхности стали и их защитных свойств и о роли наноструктурных добавок // Цветные металлы. 2005. №9. С. 36–40.
5. Pleskunov I. V., Kabirov V. R., Syrkov A. G., Prokopchuk N. R. Reactivity and protective properties of surface-modified dispersed aluminum — perspective filler of organopolymer compositions // Smart Nanocomposite's Letters. Book 2. USA: Science Impact, 2018, pp. 131–136.
6. Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 4. С. 303–332.
7. Латыпов З. З., Поздняков О. Ф., Попов Е. О. Структурно организованные полимерные композиты, включая многослойные углеродные нанотрубки // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, № 3. С. 30–34.
8. Смирнов В. А., Королев Е. В. Наномодифицированные эпоксидные композиты // Нанотехнологии в строительстве. 2012. Т. 4, № 4. С. 61–69.
9. Марголин В. И., Потапов А. А., Формаковский Б. В., Кузнецов П. А. Развитие нанотехнологий на основе нанокомпозитов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 190 с.
10. Нанонаука и нанотехнологии: энциклопедия систем жизнеобеспечения. М.: Изд-во ЮНЕСКО [и др.], 2010. 992 с.
11. Гусев А. А., Федорова И. А., Ткачев А. Г., Годымчук А. Ю., Кузнецов Д. В., Полякова И. А. Острое токсическое и цитогенетическое действие углеродных нанотрубок на гидро-

- бионтов и бактерий // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 9–10. С. 71–77.
12. Шаповалов В. В., Кохановский В. А., Эркенов А. И. Трибо-техника. Ростов на Дону: Феникс, 2017. 348 с.
 13. Назарова Е. А. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): дис. канд. хим. наук: 02.00.04: Санкт-Петербург, 2016. 139 с.
 14. Быстров Д.С. Наноструктурное регулирование реакционной способности и антифрикционных свойств поверхности алюминия и стали: дис. канд. хим. наук: 02.00.04: Санкт-Петербург, 2009. 182 с.
 15. Heide P. van der. X-ray Photoelectron Spectroscopy. An introduction to Principles and Practices. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 264 p.
 16. Hofmann S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. Berlin: Springer, 2013. 528 p.
 17. Прокопчук Н.Р., Левиев Л.В. Антикоррозионные полимерные химстойкие покрытия на основе эпоксидных олигомеров (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. 2015. Т. 20, № 1. С. 43–49.
 18. Жабрев В. А., Калинин В. Т., Марголин В. И., Николаев А. И., Тупик В. А. Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов. СПб.: Элмор, 2012. 328 с.
 19. Грачев В. И., Жабрев В. А., Марголин В. И., Тупик В. А. Основы синтеза наноразмерных частиц и пленок. Ижевск: Удмуртия, 2014. 480 с.
 20. Сырков А. Г., Бажин В. Ю., Мустафаев А. С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты. СПб.: Политех-Пресс, 2019. 244 с.
 - br/>bid polymer nanocomposites: from structural materials to high-tech applications]. *Uspehi himii* [Russian Chemical Reviews], 2013, vol. 82, no. 4, pp. 303–332.
 7. Latypov Z. Z., Pozdnjakov O. F., Popov E. O. Strukturno organizovannye polimernye kompozity, vkluchaja mnogoslojnye uglerodnye nanotrubki [Structurally organized polymer composites, including multilayer carbon nanotubes]. *Nauchnoe priboroostroenie*, 2011, vol. 21, no. 3, pp. 30–34.
 8. Smirnov V. A., Korolev E. V. Nanomodificirovannye jepoksidnye kompozity [Nanomodified epoxy composites]. *Nanotehnologii v stroitel'stve*, 2012, vol. 4, no. 4, pp. 61–69.
 9. Margolin V. I., Potapov A. A., Formakovskij B. V., Kuznetsov P. A. Razvitiye nanotehnologii na osnove nanokompozitov [The development of nanotechnology based on nanocomposites]. Saint-Petersburg: SPbGETU "LETI" Publ., 2016. 190 p.
 10. *Nanonauka i nanotehnologii: jenciklopedija sistem zhizneobespechenija* [Nanoscience and nanotechnology: encyclopedy of life support systems]. Moscow: UNESCO Publ. [et al.], 2010. 992 p.
 11. Gusev A. A., Fedorova I. A., Tkachev A. G., Godymchuk A. Yu., Kuznetsov D. V., Polyakova I. A. Ostroe toksicheskoe i citogeneticheskoe dejstvie uglerodnykh nanotrubok na gidrobiontov i bakterij [Acute toxic and cytogenetic effect of carbon nanotubes on hydrobionts and bacteria]. *Rossijskij nanotehnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2012, vol. 7, no. 9–10, pp. 71–77.
 12. Shapovalov V. V., Kohanovskij V. A., Jerkenov A. I. *Tribotehnika* [Tribotechnika]. Rostov-na-Donu: Feniks Publ., 2017. 348 p.
 13. Nazarova E. A. Vlijanie adsorbicii ammonievyyh i kremnijorganicheskikh soedinenij na tribohimicheskie svojstva metallov (Al, Cu, Ni). Dis. kand. him. nauk [The effect of adsorption of ammonium and organosilicon compounds on the tribochemical properties of metals (Al, Cu, Ni)]. Ph. D. chem. sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2016. 139 p.
 14. Bystrov D. S. Nanostrukturnoe regulirovanie reaktsionnoy sposobnosti i antifriktsionnykh svoystv poverkhnosti alyuminiya i stali. Dis. kand. him. nauk [Nanostructural regulation of the reactivity and antifriction properties of the surface of aluminum and steel. Ph. D. chem. sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2009. 182 p.
 15. Heide P. van der. X-ray Photoelectron Spectroscopy. An introduction to Principles and Practices. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 264 p.
 16. Hofmann S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. Berlin: Springer, 2013. 528 p.
 17. Prokopchuk N. R., Leviev L. V. Antikorrozionnye polimernye khimstoykie pokrytiya na osnove epoksidnykh oligomerov (obzor) [Anticorrosive polymer chemical resistant coatings based on epoxy oligomers (review)]. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2015, vol. 20, no. 1, pp. 43–49.
 18. Zhabrev V. A., Kalinnikov V. T., Margolin V. I., Nikolaev A. I., Tupik V. A. *Fiziko-khimicheskie protsessy sinteza nanorazmernykh ob"ektov* [Physico-chemical processes of synthesis of nanoscale objects]. Saint-Petersburg: Elmor Publ., 2012. 328 p.
 19. Grachev V. I., Zhabrev V. A., Margolin V. I., Tupik V. A. *Osnovy sinteza nanorazmernykh chastits i plenok* [Basics of synthesis of nanoscale particles and films]. Izhevsk: Udmurtiya Publ., 2014. 480 p.
 20. Syrkov A. G., Bazhin V. Yu., Mustafaev A. S. *Nanotehnologiya i Nanomaterialy. Fizicheskie i mineral'no-syr'evye aspekty* [Nanotechnology and Nanomaterials. Physical and mineral aspects]. Saint-Petersburg: Politekh-Press Publ., 2019. 244 p.

References

1. Freytag V., Stoye D. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli* [Paints, coatings and solvents]. Saint-Petersburg: Profession Publ., 2007. 528 p.
2. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Vliyanie steklyannykh cheshuek na reologiyu i otverzhdenie kompozitsii na osnove epoksinovol'kvinilefimoy smoly [The influence of glass flakes on the rheology and curing of the composition based on epoxy-fiber ester resin]. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geokologiya* [Proceedings of BSTU. 2: Chemical technologies. Biotechnology. Geoecology], 2018, no. 1, pp. 9–16.
3. Kittel H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. Stuttgart: Hirzel Verlag, 1998. 624 p.
4. Yartsev I. K., Pleskunov V. N., Syrkov A. G., Fedoseeva M. S. O vzaimosvyazi gidrofobnosti pokrytiy na poverkhnosti stali i ikh zashchitnykh svoystv i o roli nanostrukturnykh dobavok [On the interconnection of the hydrophobicity of coatings on the steel surface and their protective properties and on the role of nanostructured additives]. *Tsvetnye metally*, 2005, no. 9, pp. 36–40.
5. Pleskunov I. V., Kabirov V. R., Syrkov A. G., Prokopchuk N. R. Reactivity and protective properties of surface-modified dispersed aluminum – perspective filler of organopolymer compositions. *Smart Nanocomposite's Letters. Book 2. USA: Science Impact*, 2018, pp. 131–136.
6. Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V., Kulichikhin V. G., Karpacheva G. P., Tal'roze R. V., Kudryavtsev Ya. V. Novye podhody k sozdaniyu gibridnykh polimernykh nanokompozitov: ot konstrukcionnykh materialov k vysotekhnologichnym primenenijam [New approaches to the creation of hy-

Поступила в редакцию 05.07.2019

© И. В. Плескунов, А. Г. Сырков, Н. Р. Прокопчук, В. Р. Кабилов, 2019