Russian Coatings Journal

ЛКМ

ISSN 0130-9013

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 9/2017 • WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ • ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Антикоррозионные покрытия
для объектов транспортного
и инфраструктурного строительства,
нефтегазовой отрасли и энергетики

O3 ЗАЩИТИМ БУДУЩЕЕ ВМЕСТЕ

Долгосрочная
антикоррозионная защита
(более 15 лет согласно
ИСО 12944)

Сертифицированы ведущими
российскими отраслевыми
научно-исследовательскими
институтами

Позвоните нам:
8-800-500-56-35

Напишите нам:
hello@o3-e.ru

Посетите нас:
www.o3-coatings.ru

Следуйте за нами

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ♦ ISSN 0130–9013

ЛКМ

RUSSIAN **COATINGS** JOURNAL

№ 9

SEPTEMBER **2017**

Issued since 1960 , monthly, double-blind peer-reviewed

www.**paint-media**.com ♦ **journal@paint-media**.com ♦ +7 **499 272 45 70** ♦ 8 985 **193 97 79**

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

Antipov E. M., Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru

Kuleshova, I. D., PhD. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru

Manerov, Vladimir B., PhD. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

Mashlyakovsky, Leonid N., PhD. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings"St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

Menshikov V. V., D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Semina R.A., PhD. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC “Raduga Sintez”, Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru

Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

4, 47 НОВОСТИ

СОБЫТИЯ И ФАКТЫ

9 Принципы кооперации при создании новых лакокрасочных материалов — к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

13 Опережающий рост материалов для окраски без предварительного грунтования

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

17 Новые сырьевые компоненты для антикоррозионных материалов (обзор)

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

24 Возможности повышения технологических и физико-механических свойств цинкнаполненных лакокрасочных композиций — А. В. Павлов, Е. А. Милорадова, И. В. Гарустович, к.х.н. О. Н. Шишилов, к.х.н. В. Е. Субботин, А. Ю. Щепетова, Т. В. Яковенко

29 Смачивающие и диспергирующие добавки. Задачи прошлого и будущего — д-р Хорст М. Зульцбах (Dr. Horst M. Sulzbach), д-р Михаэль Бессель (Dr. Michael Bessel), Янош Хаяш (Janos Hajas)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

36 Опыт эксплуатации системы измерения скорости коррозии «Моникор-2М», поставленной в рамках НИУ КНИТУ — Н. И. Мукатдисов, А. Р. Фархутдинова, к.т.н. А. А. Елпидинский

НАНОТЕХНОЛОГИИ

20 Барьер против коррозии

39 Синтез и применение наночастиц диоксида марганца в составе лакокрасочных материалов для защиты рулонного металла — к.х.н. В. Е. Катнов, П. В. Гришин, Р. Р. Катнова, д.х.н. С. Н. Степин

44 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 47 NEWS

EVENTS AND FACTS

9 The principles of cooperation at creating new coatings — Ph.D. V. S. Kaverinsky, D. V. Kaverinsky

ECONOMICS AND STATISTICS

13 Outstripping growth of direct-to-metal coatings

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

17 New raw materials for corrosion-resistant coatings (review)

PRODUCTS AND RESEARCH

24 Possible ways to improve technological and physical-mechanical properties of zinc-rich primers — Pavlov A. V. , Miloradova E. A., Garustovich I. V., Ph.D. Shishilov O. N., Ph.D. Subbotin V. E., Shchepetova A. Yu. , Yakovenko T. V.

29 Wetting and dispersing additives. Past and future challenges — Dr. Horst M. Sulzbach, Dr. Michael Bessel, Janos Hajas

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH

3 Experience in operating system for corrosion rate measurement «MONICOR-2M», set in the framework of the national research university Kazan State Technical University — N. I. Mukatdisov, A. R. Farkhutdinova, Ph.D. A. A. Elpidinski

NANOTECHNOLOGY

20 A barrier against corrosion

39 Synthesis and application of nanoparticles of manganese dioxide in coatings for protection of rolled metal — Ph.D. Katnov V. E. , Grishin P. V. , Katnova R. R. , Ph.D., prof. Stepin S. N.

44 YOUR NAVIGATOR

POSSIBLE WAYS TO IMPROVE OF TECHNOLOGICAL AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ZINC-RICH PRIMERS

Pavlov A. V., Miloradova E. A., Garustovich I. V., Ph.D. Shishilov O. N. , Ph.D. Subbotin V. E., Shchepetova A.Yu., Yakovenko T. V.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
E-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru

A new method for obtaining metal-polymer coatings has recently been proposed. And zinc-containing painting composition was created for the cathodic electrodeposition. The introduction of zinc in paint coatings increases their corrosion resistance. In this work zinc is introduced into the coating in situ at the joint electrodeposition at the cathode of film former and zinc acetate. The composition for electrodeposition at the cathode consisted of the film-former CathoGuard from BASF, an aqueous solution of zinc acetate (17 wt. %), a pigment part. The optimum parameters for the deposition of zinc-polymer coatings are 170 volt and 120 seconds. Zinc-polymer coatings are more matte, the gloss value was 4 GU. Zinc-polymer coatings have greater elasticity and increased hardness as compared to zinc-free polymer coatings. The corrosion rate of polymer coatings calculated from the polarization curves is higher than that of zinc-polymer ones (1,12×10–6 A/sm^2 against 1×10–8 A/sm^2). Zinc-polymer coatings have high barrier properties, which significantly increases their water resistance.

***Keywords**: zinc-protective primers, zinc-rich paint and varnish materials, epoxy coatings.*

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия является наиболее опасным видом разрушения всех видов изделий, изготовленных из различных металлов и их сплавов. При ее воздействии наносится существенный экономический ущерб: он обусловлен как невозвратными потерями металла, так и затратами на замену и ремонт оборудования и металлических конструкций. Например, в США такие затраты составляют около 80 млрд долларов ежегодно [1]. В современном материаловедении существенные усилия сконцентрированы на защите от коррозии, при этом методы такой защиты могут различаться в зависимости от характера защищаемого материала, типа изделия, условий эксплуатации и т. п.

Одним из наиболее широко распространенных методов защиты от коррозии являются антикоррозионные лакокрасочные покрытия, а среди них своей высокой эффективностью и долговечностью выделяются цинкнаполненные (цинксодержащие), или протекторные, грунтовки [2, 3], которые наносят методом распыления (преимущественно безвоздушного). Известны также катафорезные цинк-полимерные лакокрасочные покрытия [4–6]. На основании проведенных исследований [7, 8] был сделан вывод: защита от коррозии с помощью цинкнаполненных покрытий основана на двух основных механизмах, которые последовательно реализуются во времени.

Первый, преимущественно протекторный, когда, несмотря на наличие пор, коррозия стальной подложки не происходит за счет работы микрогальванопар металл-пигмент–металл-основа, в которых частицы металла-пигмента (цинка), входящего в состав покрытия, выступают в качестве анода, растворяясь вместо металла-основы.

Второй, преимущественно изолирующий, когда поверхностные слои покрытия уплотняются продуктами коррозии цинка, что приводит к диффузионным ограничениям подвода коррозионно-активных веществ к защищаемому металлу.

Второй механизм реализуется в течение времени, намного превышающего период реализации первого.

Цинкпротекторные грунтовки могут изготавливаться на основе различных связующих, однако наиболее распространены двухкомпонентные композиции холодного отверждения на основе эпоксидных олигомеров. Как и другие покрытия на основе эпоксидных лакокрасочных материалов, они характеризуются относительно высокими адгезионными и физико-механическими свойствами. К достоинствам эпоксидных цинкнаполненных грунтовок можно отнести низкую склонность покрытий к растрескиванию и, как правило, хорошую совместимость с перекрывающими слоями. Однако вследствие высокого содержания цинка в отвержденном покрытии (оно необходимо для обеспечения хороших показателей долговечности металла-основы и, согласно требованиям ИСО 12944, составляет не менее 80% мас.) физико-механические свойства последнего не всегда сравнимы со свойствами покрытий на основе эпоксидных олигомеров, имеющих меньшее наполнение. В качестве ключевых физико-механических свойств, которые оцениваются для покрытия, могут рассматриваться адгезионно-когезионная прочность системы подложка–покрытие (метод нормального отрыва, ГОСТ 32299-2013/ISO 4624:2002; метод решетчатых надрезов, ГОСТ 31149-2014/ISO 2409:2013), прочность при ударе (ГОСТ 53007-2008/ISO 6272-1:2002), прочность при растяжении по Эриксену (ГОСТ 29309-92/ISO 1520:2006), твердость по Бухгольцу (ГОСТ 22233-2001/ISO 2815:2003).

Помимо физико-механических свойств готового покрытия в технологическом процессе нанесения

цинкнаполненной грунтовки существенную роль играет время формирования покрытия, так называемое время сушки (ГОСТ 19007-73/ISO 9117/ASTM D 1640).

Согласно ГОСТ 19007-73, могут быть выделены 7 степеней высыхания покрытия, из них наибольший интерес представляют 1-я, 3–4-я и 6–7-я степени.

1-я степень характеризует время высыхания покрытия до состояния, когда легкие частицы, контактирующие с поверхностью, не прилипают к ней. Таким образом, если достигнута 1-я степень высыхания покрытия, то в непосредственной близости от окрашенного изделия уже могут проводиться работы, связанные с образованием пыли, аэрозолей и т.д. (например, пескоструйные работы). Достижение 3-й или 4-й степени высыхания (определяется экспериментально) позволяет проводить замеры толщины покрытия стандартными средствами (магнитный или вихретоковый толщиномер), а также допускает нанесение следующего слоя покрытия. Наконец по достижении 6-й или 7-й степени высыхания (определяется экспериментально) по поверхности окрашенного изделия могут перемещаться люди и/или его можно перемещать при помощи мягких строп (кантовка). Очевидно, высокотехнологичными могут считаться лишь те материалы, для которых время достижения всех степеней высыхания минимально (однако при сохранении времени жизнеспособности двухкомпонентной системы — см. ГОСТ 27271-2014/ISO 9514:2005).

Анализируя используемые промышленностью цинкнаполненные эпоксидные грунтовки, мы отметили, что композиции иностранного производства (преимущественно из Европы и США) демонстрировали высокие физико-механические свойства готового покрытия в сочетании с высокой технологичностью исходных материалов, в то время как композиции российского производства, совсем или незначительно уступая в части физико-механических свойств, зачастую существенно проигрывали им по технологичности. Принимая во внимание объективную потребность в импортозамещении продукции химической промышленности (и лакокрасочной промышленности как важной ее составляющей), сотрудниками ООО «ОЗ-Инновация» при участии РХТУ им. Д. И. Менделеева были изучены возможности повышения технологических и физико-механических свойств цинкнаполненных лакокрасочных композиций, традиционно используемых российской промышленностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего были определены актуальные физико-механические свойства готовых покрытий и технологические свойства (время высыхания) двух материалов иностранного производства (материалы 1 и 2) и материала, изготовленного по одной из рецептур, традиционно используемых в российском производстве (3). Все материалы двухкомпонентные, основу отечественной композиции составляют суспензия порошка металлического цинка (цинковая пыль), микротальк, органобентонит и реологические добавки в растворе смол Epikote 862 (низковязкая эпоксидная смола на основе бисфенола F), Araldite GY 250 (средневязкая эпоксидная смола на основе бисфенола А) в органических растворителях. Отвердитель отечественной композиции представляет собой раствор полиамидного аддукта эпоксидной смолы Epikote 1001-X-75 (75%-ный раствор твердой эпоксидной смолы на основе бисфенола А) в ксилоле. Характеристики готовых покрытий определяли после полного отверждения в течение 7 суток при температуре (20 ± 0,2) °С и относительной влажности (65 ± 3) % (отверждение вели в камере холода-тепла-влаги КХТВ-0,08). Все измерения выполняли согласно соответствующим ГОСТам (см. введение). При измерении адгезионно-когезионной прочности системы подложка–покрытие в качестве подложки использовали металлические пластины 150 × 70 × 3 мм из стали марки 08кп, подготовку поверхности выполняли посредством обезжиривания и абразивоструйной очистки до степени Sa2,5 по ISO 8501-1 с последующим обеспыливанием, шероховатость поверхности составила 40–60 мкм. Результаты измерений приведены в *таблице 1*.

Исходя из результатов *таблицы 1*, можно сделать вывод, что стандартная отечественная композиция не уступает (или превосходит) зарубежные аналоги по прочности при прямом ударе, а также по твердости при вдавливании по Бухгольцу. В то же время покрытие на основе отечественной композиции характеризуется сниженной прочностью при растяжении по Эриксену. С точки зрения технологичности, очевидно, требуется сократить время высыхания. Также есть потенциал для повышения адгезионно-когезионной прочности в системе металл–покрытие.

Оптимизация времени высыхания покрытия

Для уменьшения времени высыхания лакокрасочного покрытия в отвердителе отечественной композиции частично заменяли полиамидный аддукт отвердителями на базе оснований Манниха: EPIKURE 197 — содержит полимерный продукт взаимодействия 1,3-бис(аминометил)бензола с формальдегидом и бисфенолом-А, а также сам 1,3-бис(аминометил)бензол, 2-метил-1,5-пентандиамин и 4-трет-бутилфенол и АФ-2 — смесь олигомеров, полученных взаимодействием фенола, этилендиамина и формальдегида. В сочетании с другими отвердителями основания Манниха могут давать высокую

Таблица 1. Физико-механические характеристики цинкнаполненных покрытий и технологические свойства исходных композиций

№ п/п	Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	Адгезия методом отрыва, МПа	Прочность при растяжении по Эриксену, мм	Прочность при прямом ударе, см	Твердость при вдавливании по Бухгольцу, мм	Время высыхания по ГОСТ 19007-73 (7-я степень; толщина мокрого слоя 100–110 мкм), ч
1	0	5	1,5	30	1,1	2
2	0	16	1,4	15	0,8	1,33
3	1	10	0,5	30	0,8	4,5

реактивность при относительно низкой вязкости системы и тем самым ускорять процесс отверждения покрытия. Соотношение основание Манниха и исходного отвердителя (по массе) составляло 1:9, 2:8, 3:7 и 4:6. Результаты приведены в *таблице 2.*

Как и стоило ожидать, с увеличением количества основания Манниха время высыхания уменьшается для всех степеней вплоть до добавки в 40% мас. Однако видно, что основное уменьшение приходится на диапазон до 20% мас., после чего существенного ускорения сушки не наблюдается. При этом при содержании основания Манниха в 40% мас. время жизнеспособности композиции сокращается менее чем до 20 минут при температуре (20 ± 0,2) °С, но это неприемлемо с технологической точки зрения. Таким образом, в качестве оптимальной можно рассматривать добавку основания Манниха в 20% мас. Сопоставляя ускорение сушки при добавке EPIKURE 197 и АФ-2, можно отметить, что АФ-2 несколько более эффективен при всех значениях времени сушки, однако нужно иметь в виду, что в отличие от АФ-2, EPIKURE 197 не является «чистым» основанием Манниха, а содержит также диамины и алкильное производное фенола, в отличие от АФ-2, который содержит сам фенол. В наименьшей мере обе добавки влияют на время достижения 1-й степени высыхания, что вполне объяснимо, принимая во внимание тот факт, что на начальных стадиях сушка материала носит преимущественно физический характер и существенно лимитирована скоростью испарения растворителей из мокрого слоя.

Оптимизация физико-механических свойств покрытия. Использование наноразмерного оксида алюминия α-Al_2O_3

Введение минеральных волокон микро- и наноразмеров в состав полимерных матриц зачастую существенно повышает физико-механические свойства композиционных материалов, включая прочность, твердость и упругость (эластичность). Нами были изучены возможности изменения физико-механических свойств цинкнаполненных грунтовок посредством введения добавок нановолокон оксида алюминия α-Al_2O_3. Волокна вводили в эпоксидную смолу Epikote 862 в количестве 10, 15 и 20% мас. Количество модифицированной смолы пересчитывали таким образом, чтобы содержание чистой смолы в композиции соответствовало исходному. С учетом содержания смолы в грунтовке содержание волокон в композиции составило 0,2, 0,3 и 0,4% мас., а в конечном покрытии — 0,16, 0,24 и 0,32% мас. соответственно. Физико-механические свойства полученных покрытий приведены в *таблице 3.*

Полученные результаты показывают, что введение даже весьма значительных количеств нановолокон не позволяет повысить адгезионно-когезионную прочность системы металл–покрытие или прочность при ударных нагрузках. Некоторое увеличение прочности при растяжении по Эриксену и твердости по Бухгольцу наблюдается при концентрации волокон в готовом покрытии 0,24% масс. и 0,16% масс., соответственно. В целом, низкий эффект от введения нанодисперсных минеральных волокон, по всей видимости, объясняется высоким исходным наполнением материала (сама полимерная матрица составляет не более 10% готового покрытия), причем основная часть наполнения приходится на мелкодисперсный (средний размер частиц — 4–5 мкм) порошок металла. Свойства такого материала нельзя значительно откорректировать добавками с содержанием до 0,5% мас. (относительно готового покрытия).

Оптимизация физико-механических свойств покрытия. Использование промоторов адгезии на основе силанов

Силаны традиционно применяются в качестве промоторов адгезии лакокрасочных покрытий. Так, алкоксисиланы способны к взаимодействию с

Таблица 2. Влияние добавки основания Манниха на время высыхания покрытия по ГОСТ 19007-73 на основе отечественной композиции (толщина мокрого слоя — 100–110 мкм)

Время высыхания до степени	1, мин	4, мин	7, мин
Исходный отвердитель	42	165	270
EPIKURE 197 (1:9)	30	145	230
EPIKURE 197 (2:8)	26	133	205
EPIKURE 197 (3:7)	24	115	200
EPIKURE 197 (4:6)	21	110	190
АФ-2 (1:9)	38	120	210
АФ-2 (2:8)	35	93	155
АФ-2 (3:7)	30	90	140
АФ-2 (4:6)	30	55	130

Таблица 3. Влияние добавки нановолокон оксида алюминия в смолу Epikote 862 на физико-механические свойств получаемых покрытий

Композиция	Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	Прочность при растяжении по Эриксену, мм	Прочность при ударе, см	Твердость вдавливанием по Бухгольцу, мм
Исходная	3	0,5	30	0,8
10%	3	0,6	30	1,3
15%	3	0,8	30	1
20%	3	0,6	30	0,9

Таблица 4. Физико-механические свойства цинкнаполненного покрытия на базе отечественной композиции при введении добавок Dynasylan (DS)

Материал	Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	Адгезия методом отрыва, МПа	Прочность при растяжении по Эриксену, мм	Прочность при прямом ударе, см	Твердость вдавливанием по Бухгольцу, мм
Исходная композиция	3	10	0,5	30	0,8
+ DS 1122 (0,15%)	0	14	1,3	50	1,3
+ DS 1122 (0,30%)	0	12	1,2	40	1,4
+ DS 1124 (0,15%)	0	10	1	50	1
+ DS 1124 (0,30%)	0	12	0,9	45	1,2

гидроксильными группами на поверхности металла с образованием прочных химических связей Si–O–M. Если один из заместителей при атоме кремния содержит группы, способные к химическому взаимодействию со связующим, то эффект повышения адгезии оказывается весьма существенным даже при небольших (<0,5% мас.) добавках промотора.

Для эпоксидных систем фирма Evonik выпускает добавки на основе алкоксисиланов под маркой Dynasylan. В нашей работе были опробованы продукты Dynasylan 1122 и Dynasylan 1124, представляющие собой бис(триэтоксисилилпропил)амин и бис(триметоксисилилпропил) амин соответственно. Добавки вводили в отечественную цинкнаполненную композицию в количествах 0,15 и 0,30% мас. относительно исходного состава, что соответствует 0,12 и 0,24% мас. Физико-механические свойства полученных покрытий приведены в *таблице 4*.

Полученные данные наглядно демонстрируют, что в случае цинкнаполненной грунтовки на основе смеси эпоксидных смол — производных бисфенола А и бисфенола F оба соединения являются эффективными промоторами адгезии, в частности они существенно повышают наблюдаемую адгезионную прочность, определяемую по методу решетчатых надрезов. Кроме того, обе добавки значительно повышают прочность покрытия при растяжении и прямом ударе, а также ощутимо увеличивают твердость. Для Dynasylan 1122 перечисленные эффекты выражены более ярко, при этом оптимальная концентрация добавки в композиции составляет 0,15% мас.

С учетом того, что добавки Dynasylan фактически представляют собой вторичные амины, можно было ожидать их влияния на скорость отверждения композиции. И данное предположение подтвердилось при определении времени достижения покрытием 7-й степени высыхания (*табл. 5*).

Итак, обе добавки ускоряют отверждение композиции, причем ускорение составляет до 26% относительно исходной композиции, при этом различие между композициями с содержанием добавок 0,15% и 0,30% мас. невелико. Кроме того, не наблюдается существенных отличий с точки зрения ускорения отверждения между двумя различными добавками. Последнее, по всей видимости, объясняется тем, что вторичные амины Dynasylan 1122 и Dynasylan 1124 отличаются алкоксильными группами, расположенными в заместителе, отделенном от атома азота тремя метиленовыми группами. Очевидно, что влияние этих алкоксильных групп на свойства атома азота фактически полностью нивелировано. В то же время характер алкоксильной группы является определяющим в реакциях с участием силильной группы, которые обусловливают эффективность добавок в качестве промоторов адгезии и модификаторов физико-механических свойств покрытий, что демонстрируют результаты, приведенные в *таблице 4*. С учетом вышеизложенного можно говорить о добавке Dynasylan 1122 в количестве до 0,2% мас. как об оптимальной для рассмотренной композиции.

Таблица 5. Время достижения 7-й степени высыхания с добавлением Dynasylan.

Материал	Время, мин
Исходная композиция	270
+ DS 1122 (0,15%)	225
+ DS 1122 (0,30%)	200
+ DS 1124 (0,15%)	220
+ DS 1124 (0,30%)	210

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что традиционно используемые российской лакокрасочной промышленностью композиции цинкнаполненных эпоксидных грунтовок могут быть существенно улучшены с точки зрения технологических свойств исходного материала и физико-механических свойств готового покрытия путем сравнительно простых модификаций. Так, время высыхания (отверждения) может быть существенно сокращено при замене части обычного отвердителя на основание Манниха российского (отвердитель АФ-2) или зарубежного производства (EPIKURE 197). Введение 20–40% мас. позволяет сбалансировать время высыхания и время жизнеспособности материала. Адгезия покрытия к металлическим поверхностям, а также твердость и прочность при прямом ударе и при растяжении по Эриксену могут быть ощутимо повышены при добавлении аминосиланов Dynasylan (1122, 1124) в количестве до 0,2% мас.: прочность при ударе возрастает в 1,7 раз, прочность при растяжении увеличивается в 2,6 раз, адгезия методом отрыва — в 1,4 раза. Также наблюдается некоторое ускорение отверждения покрытий — время достижения 7-й степени высыхания сокращается на 26%. Добавки нанодисперсных минеральных волокон в количествах до 0,5% мас., напротив, ощутимо не меняют свойств материала и покрытия.

REFERENCES

1. Drinberg A. S., Icko E. F., Kalinskaya T. V. *Antikorrozionnye gruntovki* [Anticorrosion primers]. Moscow, Paint-Media publ., 2008, 168 p.

2. Rozenfel'd I. L., Rubinshtejn F. I., Zhigalova K. A. *Zashchita metallov ot korrozii lakokrasochnymi pokrytiyami* [Protection of metals against corrosion by paint coatings]. Moscow, Khimiya publ., 1987, 222 p.

3. Anufriev N. D. Primenenie sovremennyh cinknapolnennyh gruntovok dlya zashchity metallokonstrukcij ot korrozii [Application of modern zinc-filled primers for corrosion protection of metal structures. *Korroziya: materialy dlya zashchity*. 2003, no. 2, pp. 29-31 (in Russ.).

4. Pavlov A.V., Kvasnikov M.Yu., Utkina I.F., Lukashina K.V. Tsink-polimernye pokrytiya, poluchaemye odnovremennym elektroosazhdeniem na katode aminosoderzhashchego poliehlektrolita i ehlektroliticheskim vosstanovleniem tsinka [Zinc-polymer coatings obtained by simultaneous electrodeposition of amine-containing polyelectrolyte on the cathode and electrolytic reduction of zinc], *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*, 2015, no. 2, pp. 18–23 (in Russ.).

5. Pavlov A.V., Kvasnikov M.Yu., Utkina I.F., Milyutina Yu.V., Merkulova A.S., Pozharitskaya A.V., Korolyov Yu.M. Struktura i svojstva tsink-polimernyh pokrytij, poluchaemykh odnovremennym ehlektroosazhdeniem na katode aminosoderzhashchego poliehlektrolita i tsinka [Structure and properties of zinc-polymer coatings obtained by electrodeposition of amine-containing polyelectrolyte and zinc], *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2016, no 1–2, pp. 68–71 (in Russ.).

6. Pavlov A. V., Kvasnikov M. YU., Baranov N. O., Zelenskaya A. D., Batalov R. S. Lakokrasochnyj material dlya katodnogo ehlektroosazhdeniya na osnove poliehlektrolitnogo plenkoobrazovatelya i acetata cinka [Coating for cathodic electrodeposition based on polyelectrolyte film-forming agent and zinc acetate]. *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie*, 2017 no 1–2 pp. 48–50 (In Russ.).

7. Feliu S., Barajas R., Baslidas J. M., Morcollo M. Mechanism of cathodic protection of zinc rich paints by electrochemical impedance spectroscopy: I. Galvanic stage. *J. Coating Technology*, 1989, Vol. 61, no 775, pp. 63–69.

8. Feliu S., Barajas R., Baslidas J.M., Morcollo M. Mechanism of cathodic protection of zinc rich paints by electrochemical impedance spectroscopy: II. Barrier stage. *J. Coating Technology*, 1989, Vol. 61, no 775, pp. 71–75.

SYNTHESIS AND APPLICATION OF NANOPARTICLES OF MANGANESE DIOXIDE IN THE COATINGS FOR PROTECTION OF ROLLED METAL

Ph. D. Katnov V. E., Grishin P. V. , Katnova R. R., Ph.D., prof. Stepin S. N.
FGBOU VO "Kazan National Research Technological University"

The studies presented in this article demonstrate the feasibility of using nanoparticles of manganese dioxide synthesized in the form of stable stained dispersions in an organic solvent in transparent coatings with an anticorrosive effect.
The obtained sol of MnO_2 nanoparticles was characterized by X-ray diffraction analysis, dynamic light scattering, optical and electrophoretic spectroscopy. X-ray diffraction analysis was carried out using a diffractometer "D2 Phaser" from Bruker AXS GmbH. The diffraction spectra were processed and identified using the DIFFRAC EVA software module. The positions of the diffraction maxima were specified in the DIFFRAC TOPAS program. Measurements by the methods of dynamic light scattering and electrophoretic spectroscopy were carried out with ZetaPALS and 90 Plus / BI-MAS devices from Brookhaven.
A mixture of acrylic copolymer solutions with an epoxy resin with the addition of alkyd varnish was used as a film-forming base. The barrier properties were evaluated by the capacitance-ohmic method in the electrochemical cell "colored metal-electrolyte" under the static action of a 3% solution of sodium chloride, using an automatic immittance meter RCL Fluke PM 6303A. In parallel, the resistance of the coatings was determined under the constant action of condensing moisture, according to ISO 6270-2, in a artificial climate chamber CH-300 manufactured by Dycometal at a temperature of 40 °C.
To determine the anticorrosive effect, the behavior of the corrosion potential in the electrochemical cell "colored metal-electrolyte" was evaluated under the static action of a 3% solution of sodium chloride with the help of pH-150MI.
During the tests, it was shown that the protective properties of the finishing coatings can be improved without changing the decorative properties when manganese dioxide nanoparticles are added to their composition in an amount of 0.025-0.075% by weight.

Keywords: *nanoparticles, corrosion, coil-coating*

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, связанные с получением дисперсий наночастиц (НЧ) и композиционных НЧ на основе различных химических соединений и веществ с заданными размерами, полидисперсностью, формой, характеристиками поверхности и структурой, в последние десятилетия являются одним из актуальных направлений физической химии. Однако немаловажным аспектом является правильное применение наноструктур в конкретных приложениях. Одним из путей развития исследований в данной области является разработка и создание так называемых органо-неорганических нанокомпозитов, которые привлекают все большее внимание в связи с проявлением особых тепловых, механических, электрических, оптических и оптоэлектронных свойств [1–11].

Основная идея использования нанообъектов в лакокрасочной индустрии состоит в том, чтобы их применять не как обычные наполнители в рецептурах лакокрасочных материалов (ЛКМ), а в качестве функциональных добавок, заметно улучшающих базовые характеристики лакокрасочных покрытий [12, 13].

Одна из ключевых задач лакокрасочной технологии — защита металлов от коррозии. Наделение компонентов ЛКМ, применяемых для коррозионной защиты, высокоразвитой поверхностью, свойственной НЧ, позволяет достичь значительно большего эффекта противокоррозионного действия при меньших количествах функционального вещества, чем при использовании микроразмерных компонентов.

Лаковые покрытия, используемые при окрашивании рулонного металла по технологии coil-coating, пригодного для изготовления консервной тары, в процессе эксплуатации должны противодействовать большим деформациям без разрушения и проявлять высокие физико-механические и барьерные свойства, а также обладать регламентируемыми декоративными характеристиками.

Исследования, представленные в настоящей статье, демонстрируют возможности применения НЧ диоксида марганца, синтезированных в виде стабильных окрашенных дисперсий в органическом растворителе, в составе прозрачных покрытий с противокоррозионным эффектом.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

НЧ синтезировали по разработанной авторами методике, в которой предусматривается применение доступных компонентов и имеется возможность корректировать состав дисперсионной среды под конкретную пленкообразующую основу. Полученный золь НЧ MnO_2 был охарактеризован методами рентгеноструктурного анализа (РСА), динамического рассеяния света (ДРС), оптической и электрофоретической спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ осуществлялся методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «D2 Phaser» фирмы Bruker AXS GmbH. Дифракционные спектры обрабатывали и идентифицировали с помощью программного модуля DIFFRAC EVA. Положения дифракционных максимумов уточняли в программе DIFFRAC TOPAS. Измерения методами ДРС и электрофоретической спектроскопии проводили на приборах ZetaPALS и 90 Plus/BI-MAS производства Brookhaven.

В качестве пленкообразующей основы

Таблица 1. Малярно-технические характеристики пленкообразующей системы

Характеристика		Значение
Вязкость по ВЗ-4, с, не менее		100
Содержание нелетучих веществ, %, не менее		40
Режим высыхания до степени 3	температура, °С	170
	продолжительность, мин, не более	15
Твердость пленки, усл. ед., не менее		0,7
Прочность пленки при ударе, см, не менее		50

использовали аналог лака АС-548, представляющий собой смесь растворов акрилового сополимера 5Б с эпоксидной смолой Э-40 с добавлением резиловой глифталевой смолы № 90, вместо которой использовали полуфабрикатный алкидный лак ПФ-053. Соотношение компонентов подбирали исходя из необходимых малярно-технических характеристик ЛКМ и покрытий на его основе (*табл. 1*).

Нанодобавку и раствор связующего смешивали при помощи лабораторной магнитной мешалки. Для доведения ЛКМ до рабочей вязкости перед нанесением использовали смесевой растворитель Р-548.

Для определения влияния нанодобавки на свойства структурируемых покрытий определяли их физико-механические и защитные свойства. Покрытия наносили при помощи автоматического аппликатора модели 1137 производства компании Sheen Instruments с помощью насадки щелевого типа со скоростью 500 мм/с в 1 слой на предварительно зачищенные наждачной бумагой Р100 и обезжиренные стальные пластины размером 150 × 70 × 1 мм. Покрытия формировали в сушильной камере ШСП-0,25-60 с принудительной циркуляцией в течение 15 мин при температуре 170 °С. Толщину покрытий определяли по ГОСТ 6507-90 при помощи толщиномера ТТ210 в 15 точках, отступая от края 15 мм. Результаты статистически обрабатывали с помощью компьютерной программы и находили среднее значение, которое составило 15±2 мкм. Прочность при ударе определяли по ГОСТ 4765-73 на приборе У-1, адгезию оценивали методом решетчатых надрезов по ГОСТ 31149-2014-1а и методом решетчатых надрезов с обратным ударом по ГОСТ 15140-78 (метод 3), относительную твердость определяли по ГОСТ 5233-89 (ИСО 1522-73) при помощи маятникового прибора типа ТМЛ со сменным маятником Б, прочность при изгибе — на приборе типа 3 по ГОСТ 31974-2012. Барьерные свойства оценивали емкостно-омическим методом в электрохимической ячейке «окрашенный металл–электролит» при статическом воздействии 3%-ного раствора хлорида натрия, согласно методике, описанной в [14, 15] при помощи автоматического измерителя иммитанса RCL Fluke PM 6303A. Параллельно определяли стойкость покрытий при постоянном воздействии конденсирующейся влаги, согласно ИСО 6270-2, в камере искусственного климата СН-300 производства Dycometal при температуре 40 °С. Для определения антикоррозионного эффекта оценивали поведение коррозионного потенциала в электрохимической ячейке «окрашенный металл–электролит» при статическом воздействии 3%-ного раствора хлорида натрия при помощи потенциометра 150 МИ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

НЧ диоксида марганца были получены окислительно-восстановительным осаждением в растворе стабилизирующего вещества в водно-органической среде. В процессе синтеза наблюдалось изменение окраски реакционной смеси, которое фиксировали по спектрам экстинкции при помощи спектрофотометра Proscan MC 122. Характерные спектры в разные промежутки времени приведены на *рис. 1*.

Из *рис. 1* видно, что в процессе реакции исчезают пики экстинкции в области длин волн 500–600 нм, свойственные растворимому соединению марганца. Завершение реакции контролировали по отсутствию

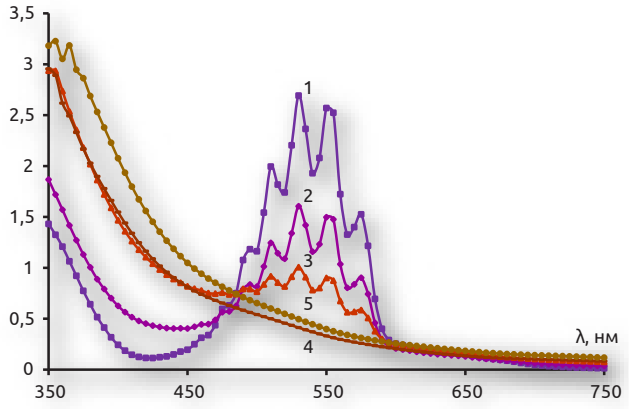


Рис. 1. Спектры поглощения реакционной смеси в различные временные промежутки синтеза наночастиц: 1 — 0 мин, 2 — 5 мин, 3 — 10 мин, 4 — 15 мин, 5 — 30 мин

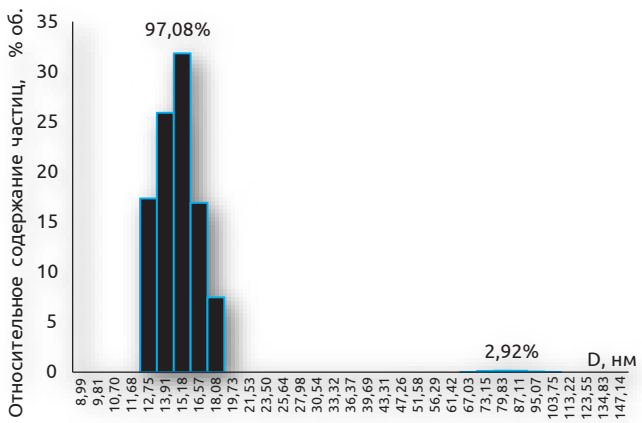


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц MnO_2 по размерам

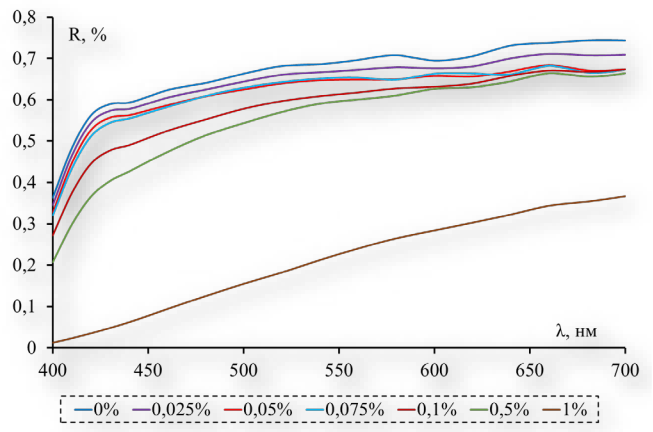


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения от длины волны на белом фоне полимерных покрытий, содержащих различное количество наночастиц MnO_2

изменений в спектрах поглощения при последующем добавлении восстановителя, при этом окраска раствора изменялась с фиолетовой до желто-коричневой. Синтезированным НЧ диоксида марганца соответствует спектр № 5 на *рис. 1*, в виде ниспадающей кривой при переходе из синей области видимого спектра в красную.

Параллельно с оптической спектроскопией при синтезе НЧ фиксировали дисперсные характеристики реакционной смеси методом динамического светорассеяния. Размерное распределение синтезированной нанодобавки представлено на *рис. 2*.

Анализ гистограммы размерного распределения частиц (*рис. 2*) показал, что в дисперсии присутствует две фракции частиц с размерами 12,75–18,08 нм, ее содержание составляет 97,08% об., и с размерами 73,15–87,11 нм, содержание которой — 2,92% об. Средний размер полученных частиц диоксида марганца, определенный на анализаторе наночастиц Brookhaven ZetaPALS, составил 15,5 нм.

По декоративным свойствам к финишным слоям покрытия предъявляют особые требования. Так, если речь идет о лаковом слое, он должен быть прозрачным и не перекрывать нижележащие слои. Поэтому для определения максимальной концентрации НЧ в покрытии, не приводящей к изменению цвета, были сняты спектры диффузного отражения (*рис. 3*) по всей области видимого света.

Из *рис. 3* следует, что с увеличением содержания НЧ MnO_2 в покрытии наблюдается снижение отражающей способности по всему спектру длин волн: для концентраций НЧ MnO_2 в покрытии в диапазоне 0–0,075% наблюдается незначительное снижение отражающей способности (5–7%) без изменения профиля спектра. При рассмотрении спектров отражения покрытий с концентрацией наночастиц 0,1 и 0,5% видно, что характер кривых аналогичен, однако они проходят значительно ниже, и разница в коэффициенте отражения по всей области видимого света составляет 0,07–0,12 при содержании НЧ диоксида марганца 0,1% и 0,08–0,2 при содержании 0,5%. В образце покрытия с содержанием НЧ MnO_2 1% наблюдается существенное изменение характера спектральной зависимости отражения, при этом разница в коэффициенте колеблется в интервале 0,35–0,54, что говорит о весьма сильном изменении цветовых характеристик и появлении окраски, это же наблюдается при визуальном осмотре покрытий (*рис. 4*).

Одно из требований, предъявляемых к покрытиям рулонного нанесения, — способность выдерживать большие деформации и обладать высокими физико-механическими свойствами. Результаты определения этих параметров для наноструктурных покрытий с различным содержанием дисперсной фазы приведены в *таблице 2*.

Анализ данных, представленных в *таблице 2*, показывает отсутствие влияния содержания НЧ в покрытии на прочность при ударе и адгезию методом решетчатых надрезов, однако твердость покрытий в пределах концентраций наночастиц 0,025–0,075% возрастает, а показатель адгезии с обратным ударом становится максимальным начиная с минимального содержания наночастиц в покрытии и сохраняется в исследуемом диапазоне концентраций. Относительная твердость покрытий имеет экстремальную зависимость от концентрации наноразмерных объектов, максимально возрастая до 0,86–0,87 для покрытий с содержанием диоксида марганца 0,05–0,075% мас. При дальнейшем увеличении содержания НЧ наблюдается снижение этого показателя, что может быть вызвано образованием менее регулярной структуры в связи с избытком активных центров.

Таблица 2. Физико-механические свойства покрытий с различным содержанием нанодобавки

Характеристика	Содержание НЧ в покрытии, %				
	0	0,025	0,05	0,075	0,1
Твердость на маятниковом приборе, отн. ед.	0,77	0,79	0,86	0,87	0,7
Прочность при ударе, см	50	50	50	50	50
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	0	0	0	0	0

Рис. 4. Изображение эпоксиакриловых покрытий, нанесенных на предметные стекла и содержащих различное количество наночастиц MnO_2. Содержание концентрации: 1 — 0%; 2 — 0,025%; 3 — 0,05%; 4 — 0,075%, 5 — 0,1%, 6 — 0,5%, 7 — 1%

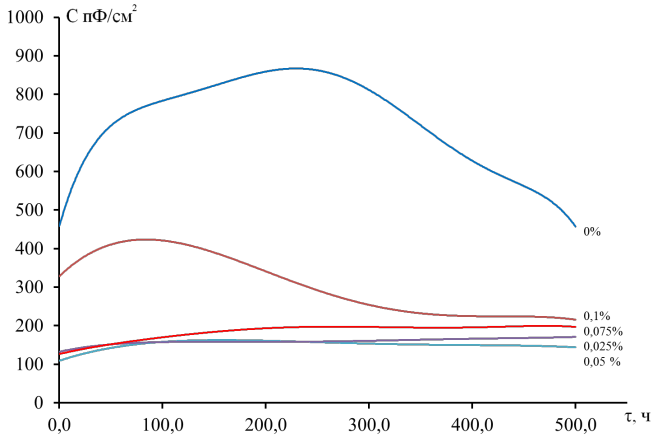
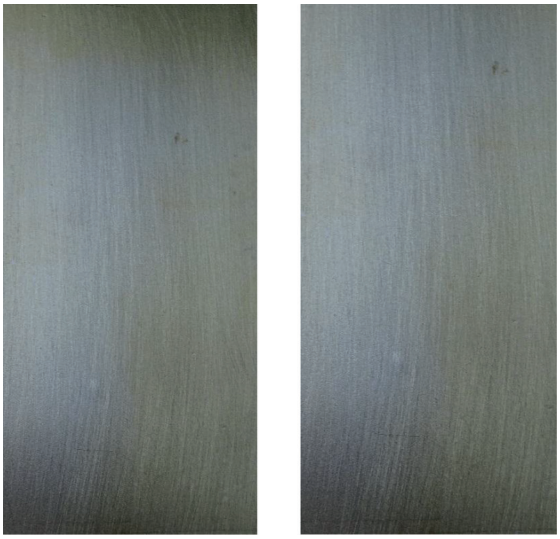


Рис. 5. Кинетические зависимости электрической емкости в системе «окрашенный металл–электролит» с различным содержанием нанодобавки

Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см	30	50	50	50	50

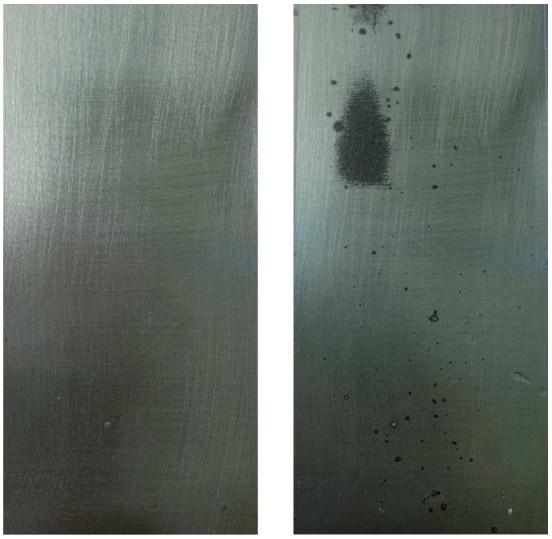
Защитные покрытия металлических подложек, которые в процессе эксплуатации контактируют с коррозионно-активными средами, должны обладать высокими барьерными свойствами и способностью ингибировать коррозионные процессы, которые могут протекать на защищаемой металлической поверхности. Для определения барьерных и защитных свойств покрытий в настоящей работе проводили испытания при статическом воздействии 3%-ного водного раствора NaCl в течение 500 ч и при постоянном воздействии конденсирующейся влаги при температуре 40 °С. Изменение барьерных свойств покрытий фиксировали по кинетике электрической емкости (*рис. 5*), определяемой емкостно-омическим методом в электрохимической ячейке, и по внешнему виду окрашенных пластин (*рис. 6–10*), испытанных в камере влажности в течение 120 ч.

Как правило, после заливки 3%-ного раствора хлорида натрия в электрохимические ячейки, в течение 24 ч происходит рост электрической емкости, обусловленный набуханием покрытия под действием раствора электролита, что очевидно для образца, не содержащего НЧ. Дальнейшая кинетика электрической емкости покрытия, не содержащего НЧ, крайне нестабильна, а высокие значения этого показателя говорят о возможном образовании микродефекта, в котором происходит непосредственный контакт раствора электролита со стальной подложкой. Это предположение подтверждается последующим образованием ржавчины в микродефекте, наблюдаемой визуально. Прямой контакт электролита с подложкой непременно должен был спровоцировать рост электрической емкости на 1–2 порядка, однако наблюдается ее снижение. Это можно объяснить заполнением образовавшихся дефектов продуктами коррозии, приводящими к снижению диффузии коррозионно-активных веществ к



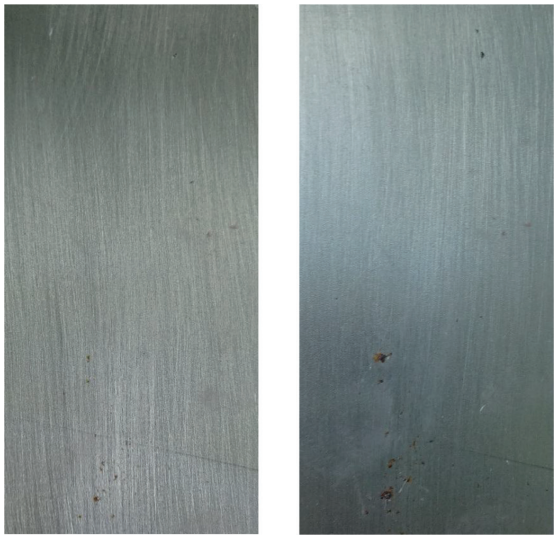
а *б*

Рис. 7. Внешний вид покрытия, содержащего 0,025% мас. наночастиц, до (*а*) и после (*б*) испытания в камере влажности при температуре 40 °С в течение 120 ч



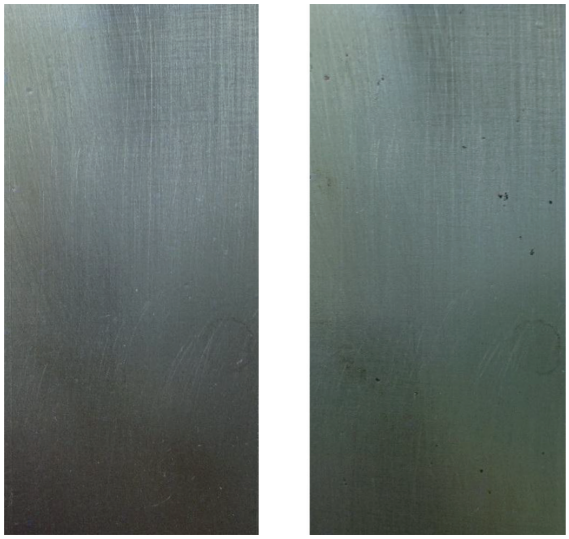
а *б*

Рис. 6. Внешний вид покрытия, не содержащего наночастиц, до (*а*) и после (*б*) испытания в камере влажности при температуре 40 °С в течение 120 ч



а *б*

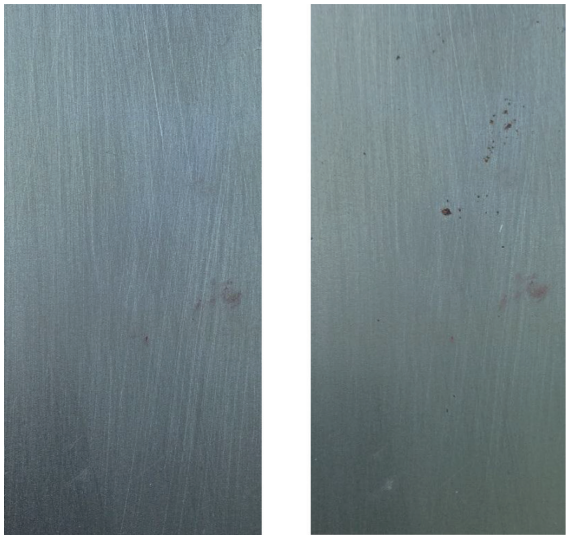
Рис. 8. Внешний вид покрытия, содержащего 0,05% мас. наночастиц, до (*а*) и после (*б*) испытания в камере влажности при температуре 40 °С в течение 120 ч



а *б*

Рис. 9. Внешний вид покрытия, содержащего 0,075% мас. наночастиц, до (*а*) и после (*б*) испытания в камере влажности при температуре 40 °С в течение 120 ч

подложке. При анализе кинетических зависимостей покрытий, содержащих НЧ в интервале 0,025–0,075%, можно отметить существенное улучшение изолирующей способности, что, предположительно, происходит из-за образования более совершенной структуры и увеличения адгезии. При повышении содержания НЧ до 0,1% мас. происходит увеличение электрической емкости и, как следствие, снижение барьерных свойств. Это может быть связано, как было сказано выше, с деградацией надмолекулярной структуры полимерной матрицы в связи с превышением некой критической концентрации, так как НЧ сферической формы с размером частиц 15,5 нм имеют удельную поверхность более 75 м^2/г. Тем не менее к завершению испытания значение электрической емкости для этого образца стабилизируется и становится близким к значениям, определяемым у покрытий с меньшим содержанием



а *б*

Рис. 10. Внешний вид покрытия, содержащего 0,01% мас. наночастиц, до (*а*) и после (*б*) испытания в камере влажности при температуре 40 °С в течение 120 ч

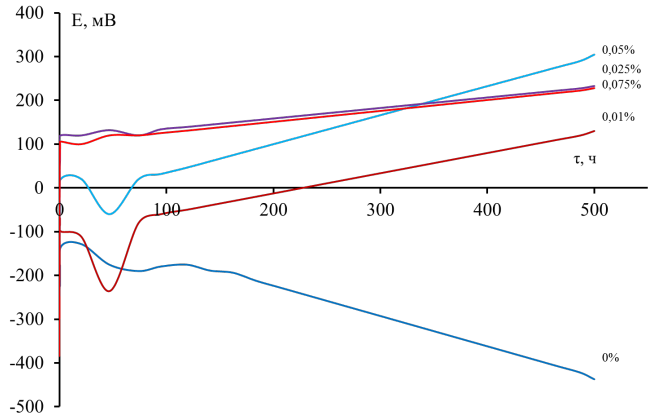


Рис. 11. Кинетические зависимости коррозионного потенциала в электрохимической ячейке «окрашенный металл–электролит» для покрытий с различным содержанием наночастиц диоксида марганца

НЧ. Стоит отметить, что покрытия с содержанием НЧ 0,05% мас. в конце испытания имели наименьшее значение электрической емкости — 144,64 пФ/см^2.

Анализ внешнего вида образцов после испытания в камере влажности в течение 120 ч показывает появление равномерных и точечных коррозионных поражений на образце с покрытием, не содержащим НЧ. При этом образец с покрытием, содержащим 0,025% мас. НЧ, полностью выдержал испытание. При дальнейшем увеличении концентрации нанодобавки в покрытии не наблюдается сильного снижения стойкости к действию высокой влажности, однако на этих образцах после испытания появляются следы точечной коррозии. Следует отметить, что в покрытиях, не содержащих НЧ, первые очаги коррозии появились уже после 8 ч испытаний.

Непосредственно способность окрашенного металла сопротивляться коррозии можно определить путем измерения коррозионного потенциала при воздействии раствора электролита. Мониторинг этого показателя осуществляли в электрохимической ячейке в течение 500 ч (*рис. 11*), согласно методике, описанной в [14, 15].

Анализ кинетических кривых, представленных на *рис. 11* позволяет заключить, что наноструктурированные покрытия во всех исследуемых концентрациях нанодобавки ингибируют коррозионные процессы, переводя металлическую поверхность под покрытием в пассивное состояние. При этом образец с покрытием, не содержащим НЧ, демонстрирует нисходящую кривую кинетической зависимости коррозионного потенциала в интервале –136…–437 мВ, указывая на активное окисление железа.

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения настоящей работы проведен синтез НЧ MnO_2 в среде органического растворителя, пригодных для дальнейшего включения в состав органоразбавляемых ЛКМ. Исследован и охарактеризован дисперсный и структурный состав полученной нанодобавки. Проведено исследование барьерных и защитных характеристик полимерных композиционных покрытий, содержащих синтезированные НЧ диоксида марганца. Показана возможность повышения защитных

свойств финишных покрытий без изменения декоративных свойств при введении в их состав НЧ диоксида марганца в количестве 0,025–0,075% мас.

REFERENCES

1. Chau J.L.H. et al. Preparation of transparent silica–PMMA nanocomposite hard coatings. *Prog. Org. Coat.*, 2008, vol. 62, no 4, pp.436–439.

2. Xue D.-J. et al. Facile Synthesis of Germanium Nanocrystals and Their Application in Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors. *Adv. Mater.* 2011, vol. 23, no 32 pp. 3704–3707.

3. Kickelbick G., Guido K. Hybrid Materials — Past, Present and Future. *Hybrid Materials*, 2014, vol. 1, no 1.

4. Ramesh S., Wen L.C. Investigation on the effects of addition of SiO_2 nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nanocomposite PMMA–$LiCF_3SO_3$–SiO_2. *Ionics*, 2009, vol. 16, no 3, pp. 255–262.

5. Grala M. et al. Morphology, thermal and mechanical properties of polypropylene/SiO2 nanocomposites obtained by reactive blending. *J. Polym. Res*, 2016, vol. 23, no 2.

6. Yu Y.-Y., Yang-Yen Y., Hui-Huan Y. High refractive index organic–inorganic composites with TiO_2 nanocrystal. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 529, pp. 195–199.

7. Luo K. et al. High refractive index and good mechanical property UV-cured hybrid films containing zirconia nanoparticles. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no 21, pp. 5974–5980.

8. Gadomsky O.N. et al. Near-field effect in composite nanomaterials with a quasi-zero refractive index. *Opt. Commun*, 2014, vol. 315, pp. 286–294.

9. Lü J. et al. Photochromic hybrid materials of cucurbituril and polyoxometalates as photocatalysts under visible light. *Chem. Commun.* 2012, vol. 48, no 5, pp. 669–671.

10. Hakouk K. et al. Sulfonium polyoxometalates: a new class of solid-state photochromic hybrid organic-inorganic materials. *Inorg. Chem.* 2013, vol. 52, no 2 pp. 555–557.

11. Vakhitov T.R. et al. Biofriendly nanocomposite containers with inhibition properties for the protection of metallic surfaces. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2017, vol. 473, no 2199, pp. 827.

12. Stepin S.N., Abdullin I.Sh., Svetlakova T.N., Ziganshina M.R., Svetlakov A.P. Nanorazmernye ob"ekty v oblasti protivokorrozionnoj zashchity polimernymi pokrytiyami [Nanosize objects in the field of anticorrosive protection by polymer coatings]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2009, no 3, pp. 40–44.(in Russ.)

13. Stepin S.N., Katnov V.E., Petrovnina M.S., Vakhitov T.R. Poluchenie i svojstva nanorazmernyh dispersnyh materialov i kompozitov na ih osnove [Obtaining and properties of nanoscale disperse materials and composites based on them]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no 14, pp. 86–89. (in Russ.)

14. Rammelt U., Reinhard G. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals (1992). *Progr. Org. Coat.*, 1992, vol. 21, no 2–3, pp. 205–226.

15. Stepin SN, Vakhin AV, Sorokov AV, Ziganshina M.R. Metod issledovaniya protivokorrozionnyh svojstv pigmentov i pigmentirovannyh pokrytij [A method for studying the anticorrosion properties of pigments and pigmented coatings]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2000, no 1–2, pp. 25–27 (in Russ.).