



УДК 667.64

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-8-8

**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С Пониженным
СОДЕРЖАНИЕМ ЛЕТУЧИХ ВещЕСТВ (обзор)**

А.А. Еськов

кандидат химических наук

Т.А. Лебедева

М.В. Белова

Июнь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 667.64

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-8-8

А.А. Еськов¹, Т.А. Лебедева¹, М.В. Белова¹

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЛЕ- ТУЧИХ ВЕЩЕСТВ (обзор)

Рассмотрены направления развития лакокрасочных материалов (ЛКМ), производство и применение которых связано с пониженным содержанием летучих, токсичных и пожароопасных органических веществ. Разнообразные ЛКМ используются для окраски архитектурных объектов, металлических конструкций, изделий из полимерных композиционных материалов, при этом они должны обладать хорошей адгезией к поверхности, хорошими защитными и антикоррозионными свойствами, устойчивостью к атмосферным и механическим воздействиям.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, лакокрасочные покрытия, водоосновные и порошковые краски, катодные электрофоретические покрытия, УФ-отверждаемые покрытия.

A.A. Eskov¹, T.A. Lebedeva¹, M.V. Belova¹

PAINT-AND-LACQUER MATERIALS WITH LOWERED CONTENT OF VOLA- TILE ORGANIC COMPOUNDS (review)

The development trends of paint-and-lacquer materials, whose production and application are connected with the lowered content of volatile, toxic and flammable organic substances are considered. Various paint-and-lacquer materials are used for painting of architectural objects, metal structures, products from polymeric composite materials. For this purpose, they have to possess good adhesion to surface, good protective and anticorrosive properties, stability to atmospheric and mechanical impacts.

Keywords: paint-and-lacquer materials, paint-and-lacquer coatings, water-based paints, powder paints, cathodic electrophoretic deposition coating, UV-curing coating.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Высокие требования к безопасности лакокрасочных композиций и возрастающие требования к охране окружающей среды накладывают ограничение на содержание растворителей и других токсичных летучих органических компонентов в рецептурах материалов; стимулируют разработку лакокрасочных материалов (ЛКМ), не наносящих урон окружающей среде и обеспечивающих долговременную защиту металлических или композитных конструкций [1–3]. Создание конкурентоспособной лакокрасочной продукции должно реализовываться на основе экологически безопасных и ресурсосберегающих технологиях. Использование «зеленых» технологий при создании материалов и комплексных систем защиты является одним из основных принципов при создании современных материалов и сложных технических систем в рамках реализации стратегических направлений развития материалов и технологий до 2030 года [4, 5].

При изготовлении лакокрасочных покрытий (ЛКП) широко применяются растворители различной природы: ароматические и алифатические углеводороды, эфиры, спирты и кетоны. Пары этих растворителей опасны по многим причинам: длительное воздействие паров влияет на центральную нервную систему человека и может привести к различным заболеваниям, они являются пожаро- и взрывоопасными. Существует необходимость безопасного хранения растворителей и осторожного обращения с ними. В последние десятилетия наметилась четкая тенденция к росту производства и потребления ЛКМ с пониженным содержанием растворителей, сопровождающаяся постепенным сокращением спроса на традиционные лаки и эмали. Для всех типов конструкций из стали, металлических сплавов, полимерных композиционных материалов (ПКМ) как российского, так и зарубежного производства, актуальной является задача создания современных безопасных и безвредных систем защитных лакокрасочных покрытий. В процессе создания системы ЛКП, для выравнивания поверхности, устранения дефектов (мелких трещин, сколов, рытвин) широко применяются шпатлевки, обеспечивающие ровную, гладкую поверхность. С целью повышения адгезионной прочности между лакокрасочными слоями защитного покрытия используются различные промежуточные покрытия и грунты. Для всех этих компонентов системы ЛКП содержание летучих пожароопасных растворителей также является важным фактором.

В связи с этим особый интерес представляют композиции ЛКМ на водной основе, порошковые и содержащие небольшое количество органических растворителей [6]. Для снижения содержания легколетучих веществ, энергоемкости процесса окраски, по-

вышения качества ЛКП необходима разработка отечественных лакокрасочных материалов с пониженным содержанием растворителей [7–9].

ЛКМ с высоким сухим остатком

Увеличение времени диспергирования, уменьшение доли растворителя, увеличение содержания пигментов и наполнителей с одновременной модификацией связующего компонента позволили разработать шпатлевки и грунтовки холодного отверждения с пониженным содержанием летучих органических соединений (ЛОС), обладающих хорошей адгезией, стойкостью к действию топлива и предназначенных для защиты конструкций из ПКМ [10].

Для создания защитных и судовых ЛКМ с высоким содержанием сухого остатка используются различные реологические добавки (органоглина, полиамидные воски и пасты, гидрогенизированное касторовое масло) [11]. Использование различных растительных масел при создании полиуретановых покрытий дает возможность уменьшить содержание ЛОС в эмали [12–14].

Силоксан-модифицированные ЛКМ

Наиболее интересными, с точки зрения пониженного содержания ЛОС, представляются ЛКМ на кремнийорганической основе – акриловые, полиуретановые и эпоксидные [15–21]. Содержание кремнийорганических фрагментов в полимерной матрице широко колеблется в зависимости от требуемых свойств покрытия. Покрытия на органосилоксановой основе обладают хорошими гидрофобными антикоррозионными свойствами. К преимуществам силоксан-модифицированных ЛКМ можно отнести также низкую температуру отверждения (включая комнатную), низкую чувствительность к влажности защищаемой поверхности.

Так, акрил-силоксановые покрытия обладают рядом полезных свойств: высокой гидрофобностью, хорошими защитными свойствами, антикоррозионной защитой, низким содержанием ЛОС [22]. Варьирование содержания трихлорсилана в сополимерной матрице «трихлорсилан–поливинилметоксисилан» позволяет создавать универсальные функциональные покрытия для подложек различной природы – от гидрофильных до гидрофобных [23]. Введение силоксановой смолы в бутадиенстирольный и стиролак-риловый латексы позволяет повысить гидрофобность покрытия [24].

Широкое применение находят водные силоксан-эпоксидные ЛКМ, их преимуществом являются высокие антикоррозионные свойства для различных металлов и

сплавов, а также хорошие декоративные свойства – в отличие от эпоксидных и полиуретан-эпоксидных композиций [15]. Так, эпоксидные покрытия, модифицированные органосиланами, содержащими функциональную амино-группу, используются для защиты магниевых сплавов в самолетостроении [16].

Силоксан-эпоксидные покрытия хорошо совместимы с магниевыми сплавами [16], сталью [15, 17, 18], алюминиевыми сплавами [19, 20], цинком [21]. Устойчивые к воздействию органических растворителей силоксан-эпоксидные и силоксан-полиуретановые покрытия используют для защиты стальных поверхностей от коррозии в кислых и щелочных средах [18]. Модифицирование кремнийорганическими соединениями водоосновных полиуретановых материалов позволяет улучшить такие свойства покрытий, как коррозионная стойкость, водостойкость, твердость, термостойкость, гибкость, что позволяет использовать их для морской, автомобильной и космической техники [25, 26].

Водоосновные полиэфир-силоксановые покрытия, полученные с помощью золь-гель процесса, применяются для защиты алюминиевых сплавов [19], также могут быть получены методом электроосаждения [20]. Увеличение концентрации кремнийорганической составляющей в водоосновном силоксан-полиэфирном покрытии для защиты алюминиевых сплавов повышает его коррозионную стойкость, твердость, атмосферостойкость, гидрофобность. Свойства покрытий варьируются в зависимости от содержания кремнийорганического компонента, что обеспечивает новую область для дальнейшего развития покрытий, получение которых основано на золь-гель технологии [19].

Химический процесс получения силоксанов универсален и позволяет составлять различные комбинации с широким набором полимерных матриц, таких как полиэпоксидные, полиакриловые, поливиниловые, полиуретановые, а также фенольных смол и фторированных полимеров. Использование силоксан-модифицированных ЛКМ позволяет уменьшить количество наносимых слоев – тем самым сократив трудозатраты, увеличив срок службы ЛКП, снизив себестоимость ремонта. Использование этих материалов в декоративных целях дает возможность создавать покрытия, обладающие защитными и антивандальными свойствами, т. е. они – самоочищающиеся, с эффектом антиграффити, антипылевые, предотвращающие обледенение, супергидрофобные, противозапотевающие [16–22].

Порошковые покрытия

Рынок покрытий из порошковых красок быстро развивается. Порошковые покрытия обладают преимуществами перед стандартными покрытиями, так как при их образовании не происходит выброса большого количества ЛОС и соответственно токсичность и пожароопасность их значительно меньше. Толщина образующейся пленки (до 250 мкм) позволяет создавать покрытие, состоящее из одного слоя. Использование электростатического напыления минимизирует потери материала. Порошковые материалы, по сравнению с обычными, содержащими растворитель ЛКМ, требуют более высоких температур для образования полимерного покрытия, но выделяют при этом существенно меньшее количество ЛОС. Растущий интерес к порошковым покрытиям предъявляет новые требования к их качеству: улучшению защитных свойств, уменьшению воздействия на окружающую среду, энергосбережению. Новые порошковые материалы должны удовлетворять различным противоречащим друг другу требованиям: минимизация преждевременного отверждения во время нанесения, устойчивость к спеканию при хранении, низкая температура и короткое время спекания. Декоративные качества красок и покрытий, их механические свойства, долговечность, адгезия и износостойкость зависят от времени и температуры спекания, а также от природы полимера [27].

Для покрытий, получаемых из порошковых термореактивных материалов, используют акриловые, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые смолы для создания термопластичных красок – фторполимеры, полиэтилен, полипропилен, полиамид, полиакриловые и поливиниловые полимеры [28].

Высокая температура подложки, необходимая для образования полимерной пленки, накладывает свои ограничения на использование этих красок для защиты магния и его сплавов, однако постоянно появляются новые исследования возможности применения порошковых красок для магниевых сплавов. Так, в работе [29] на четырех разных типах порошковых покрытий выяснили, что использование микродугового оксидирования поверхности магниевых сплавов позволяет улучшить адгезионную прочность покрытия по сравнению с традиционной анодированной поверхностью. Несмотря на то что наиболее широко используется электростатическое нанесение порошка, в тех случаях, когда нужно очень толстое и универсальное покрытие, наиболее конкурентоспособным и многообещающим является способ окраски в псевдооживленном электростатическом слое [30]. В недавних разработках показана возможность ис-

пользования гибридных золь-гель технологий для получения покрытий из порошковых материалов [31].

Электрофоретические покрытия

Процесс электрофоретического создания покрытий является, по сути, двухступенчатым [32]. На первом этапе заряженные частицы в виде жидкой суспензии мигрируют к электроду под действием электрического поля (электрофорез). На втором этапе частицы осаждаются на электроде, формируется относительно плотный и однородный слой или пленка. После электрофореза обычно требуется дополнительная термообработка для спекания полимерной пленки с целью увеличения ее плотности и уменьшения пористости.

Существует два типа электрофоретического нанесения полимерного покрытия – катодный и анодный (в промышленности наиболее распространен катодный). Этот способ имеет ряд преимуществ: короткое время формирования покрытия, простота аппаратного оборудования, отсутствие ограничений к форме окрашиваемой поверхности, составы для электрофоретических процессов не содержат вообще или содержат небольшое количество ЛОС [33]. Поскольку магниевые сплавы подвержены коррозии и растворению в водных электролитах, для создания ЛКП требуется дополнительная обработка этих поверхностей перед покраской [34, 35].

Обработка поверхности магниевых сплавов является важным процессом при электрофоретическом нанесении покрытия. Это значительно влияет на качество и эффективность защитного покрытия. Например, в работах [34, 36] показано, что предварительная «влажная» обработка поверхности сплава кремнийорганическими соединениями не только значительно улучшает адгезионные свойства электрофоретического покрытия, но и ингибирует гальваническую коррозию магниевого сплава AZ31, соединенного со сталью Q235. Кремнийорганические соединения с длинным алифатическим заместителем образуют относительно устойчивые покрытия с хорошими защитными свойствами [37]. В работе [38] показано, что введение ионов лантана и церия в кремнийорганическую грунтовку улучшает ее антикоррозионные свойства.

Другим наиболее широко распространенным способом подготовки поверхности к электрофоретическому осаждению является фосфатирование. Для увеличения адгезии и коррозионной стойкости полиэпоксидного покрытия, полученного электрофоретическим способом на сплаве AZ91D, фосфатирование защищаемой поверхности проводили цинк-фосфат-молибдатной композицией [39].

При электрофоретическом процессе нанесения покрытия требуется контролировать силу тока и напряжение, а также обслуживать электролитный раствор и ванну, что делает процесс относительно сложным и дорогим. Для преодоления этих недостатков предложен метод, при котором изначально без наложения напряжения образуется тонкая полимерная пленка, быстро формирующаяся в результате эффекта поверхностного подщелачивания Mg в электролите электрофоретического осаждения. Промежуточная пленка является достаточной защитой от коррозии магниевых сплавов в среде, содержащей хлорид-ионы, она также устойчива для того, чтобы подвергнуть магниевый сплав фосфатированию. Этот метод получения покрытий имеет большие преимущества перед другими способами защиты поверхности от коррозии, снижает трудоемкость работы и обслуживания [40].

Покрyтия, полученные гибридным золь-гель органо-неорганическим способом

Постоянно растет интерес к покрытиям, полученным золь-гель органо-неорганическим способом, для защиты магниевых сплавов. По сравнению с неорганическими золь-гель покрытиями гибридные органо-неорганические покрытия обладают двумя преимуществами. Во-первых, этим способом может быть сформирован более толстый слой покрытия, не имеющий трещин, при этом для спекания оксидных слоев требуется намного более низкая температура. Во-вторых, этот способ позволяет вводить в покрытие ингибиторы коррозии и антикоррозионные пигменты, что существенно улучшает качество покрытия [41].

Фосфонат-функционализованные гибридные покрытия, полученные золь-гель способом при совместной конденсации полифосфонатсилана и тетраэтоксисилана, в сравнении с покрытиями из кремний-тетраэтоксисилана демонстрируют лучшую коррозионную защиту магниевых сплавов AZ31B [42]. Улучшение коррозионной стойкости можно объяснить химическим связыванием фосфонатных групп с металлической поверхностью, в результате чего образуется связь P–O–Mg, обладающая высокой гидролитической стабильностью.

Пленки, сформированные сополимеризацией эпоксисилоксана и алкоксидов титана или циркония, при добавлении три(триметилсилил)-фосфатов, полученные гибридным золь-гель органо-неорганическим способом, обладают хорошей адгезией и коррозионной стойкостью из-за образования химических связей с магниевой подложкой [43].

Водоосновные ЛКМ. Эпоксидные водоосновные покрытия

Эпоксидные смолы широко используются в лакокрасочной промышленности из-за превосходной адгезии к металлам, высокой стойкости к нагреванию, воздействию воды и растворителей [44]. Высокая химическая стабильность эпоксидного покрытия обеспечивается за счет прочных связей С–С и эфирных связей С–О в основе молекулы полиэпоксида [45]. Эпоксидные покрытия используются в основном в качестве грунтов и промежуточных покрытий, так как имеют склонность к быстрому пожелтению и мелению под воздействием ультрафиолетового излучения. Существуют специальные формы эпоксидной смолы с улучшенным сопротивлением к пожелтению и разрушению под действием УФ-излучения. Однако такие покрытия не дают хорошей защиты от коррозии. Во многих случаях эпоксидное покрытие применяется в качестве грунта, шпатлевки или промежуточного слоя, на который наносится верхний слой полиуретана с низкими показателями изменения цвета и высоким блеском [28].

Водные эпоксидные покрытия объединяют две разные технологии. Ранние разработки касались применения жидкой эпоксидной смолы (диглицидиловый эфир бисфенола А) и водорастворимого амина в качестве полимеризующего агента, служившего также и эмульгатором эпоксидной смолы. В качестве такого амина использовали водорастворимые четвертичные соли органических кислот (чаще уксусной кислоты), полиамидаминов или полиамидов [46].

Второй тип технологии создания водоосновных эпоксидных материалов основывается на водной дисперсии твердых частиц эпоксидной смолы в воде и дополнительном растворителе. В этом типе покрытия вода добавляется во время смешивания отвердителя и смолы. Следовательно, образование полимерного покрытия происходит тогда, когда молекулы отвердителя мигрируют из водной фазы в диспергированные частицы смолы. Основным недостатком вододисперсионных красок – образование неоднородных пленок.

Эпоксидные покрытия, образованные из водных эмалей, обычно хуже защищают от коррозии по сравнению с покрытиями, полученными из традиционных содержащих растворитель композиций. Однако использование катионного электрофоретического осаждения для нанесения эпоксидного грунта обеспечивает хорошую антикоррозионную защиту [47–49]. Модифицирование водных эпоксидных смол полисульфидными латексами увеличивает антикоррозионную стойкость покрытий и улучшает их механические свойства [50]. Покрытия из водоосновной эпоксидной эмали (на основе растительных масел) обладают высокой устойчивостью к царапанью, ударопроч-

стью, термостойкостью, гибкостью, являются устойчивыми к воздействию кислой и соленой воды, обладают хорошей адгезией к стальной подложке [51, 52].

Применение грунта, содержащего цинк, позволило создать водоосновное эпоксидное покрытие, обладающее антикоррозионными свойствами даже в таких агрессивных средах, как морская вода [53].

Несмотря на то что в последнее время преодолено большое количество недостатков покрытий на водной основе, между эпоксидными водоосновными и содержащими ЛОС лакокрасочными материалами имеются существенные различия. В таблице показаны некоторые типичные преимущества и недостатки водоосновного эпоксидного покрытия [54].

Достоинства и недостатки водоосновного эпоксидного покрытия

Достоинства	Недостатки
Низкое содержание органических растворителей, отсутствие загрязнений атмосферы	Более короткий срок службы покрытия по сравнению с покрытиями, образованными из эмалей, содержащих органические растворители
Пожаробезопасность и безвредность	Нестабильность блеска, меление
Превосходная межслойная адгезия	Риск возникновения коррозии на незащищенных стальных поверхностях
Превосходная адгезия на трудных подложках (например, влажный бетон)	Более низкая химическая стойкость
Простота очистки используемого для нанесения оборудования	Медленное испарение воды в условиях высокой влажности
Вода является пластификатором покрытия: его гибкость увеличивается под воздействием воды	

Акриловые водоосновные эмали

Большинство акриловых водоосновных эмалей имеют худшую адгезию и являются более дорогими по сравнению с обычными эмалями, содержащими растворитель [28]. Покрытия, полученные электрофоретическим осаждением из водных акриловых эмалей, не обладают коррозионной стойкостью в отличие от водных эпоксидных грунтов, но вполне пригодны в качестве однослойных покрытий различного назначения, включая наружное.

Смесь водных акриловой и латексной эмали образует пленку, обладающую более высокими антикоррозионными и адгезионными свойствами при меньшей толщине по сравнению с покрытиями на латексной основе. На основе акриловых эмалей создаются радиационно-отверждаемые материалы, которые в будущем могут использоваться в качестве безвредных для окружающей среды антикоррозионных покрытий [55]. Водоэмульсионные акрил-уретановые эмали горячего отверждения (120°C), используемые

для электрофоретического нанесения на алюминиевые сплавы, образуют покрытие, обладающее превосходными механическими свойствами, химической стойкостью, но имеющее слабый блеск [56]. Использование кислотных отвердителей позволяет получать покрытия из водных дисперсий микрочастиц стирола (50–150 нм) и этилакрилата, модифицированных ацетальными группами, которые высыхают при комнатной температуре [57]. Использование акрил-винилиденхлоридных сополимеров в водных латексах позволяет получать покрытия с высокими адгезионными антикоррозионными характеристиками [58]. Водоосновные акриловые смолы с низким содержанием ЛОС на основе жирных кислот, модифицированных аллиловым спиртом и акриловой кислотой, используются для защиты от коррозии металлических конструкций [59].

Алкидные водоосновные эмали

Большинство антикоррозионных алкидных покрытий получают из водных алкидных эмалей, содержащих модифицированные гидрофильные смолы. Эта модификация достигается малеинизированием жирных кислот, обработанных двухосновными кислотами и полиолами, или форполимерами, содержащими большое количество гидроксильных групп.

Увеличение скорости высыхания водных алкидных эмалей достигнуто добавлением полифункциональных акрилатов, или модификацией алкидных смол метилметакрилатом [28]. Прозрачные тонкие покрытия, получаемые из водной низкомолекулярной алкидной смолы горячим отверждением, обладают превосходными коррозионно-защитными, механическими свойствами, отличной адгезией, гибкостью, твердостью и ударной прочностью [60]. Покрытия для защиты стальных изделий, полученные из водоосновных бутилмеламинформальдегид-модифицированных алкидных эмалей на основе соевого масла, показали стойкость к царапанию, высокую ударную прочность, гибкость, антибактериальную и антикоррозионную эффективность. Оказалось, что эти покрытия безопасны при использовании при температурах до 200°C, по сравнению с покрытиями, получаемыми из обычных эмалей на основе соевого масла [61]. Использование вторично переработанного полиэтилентерефталата позволяет создавать водоосновные эмульсии на основе соевого масла [62].

Полиуретановые водные дисперсии

Для создания водных дисперсий используются преимущественно линейные или слегка разветвленные, с большой молекулярной массой полиуретановые смолы. Водно-

дисперсионные полиуретаны получают из алифатических диизоцианатов, полиспиртов и мономеров, обеспечивающих стабильность дисперсии в воде. Рост цепи полимера происходит в результате реакции изоцианатных групп с водой или алифатическими диаминами, с последними скорость протекания реакции существенно выше.

Водные полиуретановые эмали, как правило, являются двухкомпонентными дисперсиями полиолов и изоцианатов в воде. Ранее эти эмали обладали меньшей химической и коррозионной стойкостью по сравнению с обычными содержащими растворитель двухкомпонентными системами и редко использовались для защиты от коррозии [63]. Однако применение полиаминных отвердителей при создании разнообразных двухкомпонентных водоосновных полиуретановых систем, дает возможность использовать их в качестве грунтовок и ЛКП в автомобильной промышленности [64]. Двухкомпонентная водно-дисперсионная полиуретановая система, созданная на основе двух акриловых смол, содержащих эпоксидные и третичные аминогруппы, позволяет получать покрытия, не уступающие по своим свойствам (блеск, твердость, стойкость к растворителям) покрытиям, полученным из ЛКМ, содержащих растворитель [65].

Сочетание полиуретанов с различными сополимерами позволяет достичь хороших результатов, так как двухфазная водная система из твердых частиц ($T_{ст}=35^{\circ}\text{C}$) акрилового полимера и мягких частиц гидропластифицированного полиуретана ($T_{ст}<0^{\circ}\text{C}$) образует покрытие с хорошим блеском и высокой прочностью, долговечностью, гибкостью, химической стойкостью [66]. Полиуретан-эпоксидные покрытия, полученные на основе полиольных терпеновых дисперсий имеют высокий блеск, превосходные ударопрочность, адгезию, гибкость, термическую стойкость и необрастающую способность [67].

УФ-отверждаемые водоосновные покрытия

Большое потенциальное значение имеет использование УФ-отверждаемых водоосновных полиуретановых прозрачных покрытий (верхний слой) в автомобильной промышленности, для их создания не используются ЛОС и токсичные материалы с низкой молекулярной массой.

Для создания автомобильных полиуретановых УФ-отверждаемых прозрачных покрытий, обладающих устойчивым блеском и прочностью, используются водные акрилоил- и малеинимид-модифицированные дисперсии [68]. Варьируя количество касторового масла в УФ-отверждаемых полиуретан-акрилатных материалах, можно изменять устойчивость водной эмульсии, гибкость образующейся пленки, абсорбцион-

ную способность, водостойкость, термостойкость, температуру стеклования покрытия [69]. При создании антикоррозионных УФ-отверждаемых покрытий используются винилированные алкиды с активными разбавителями [70]. Для создания новых УФ-отверждаемых композиций, обладающих улучшенным блеском, износостойкостью, повышенной адгезией, гидрофобностью, используются органосилоксаны, содержащие винильные группы [71]. Введение в водные УФ-отверждаемые полиуретанакрилатные дисперсии кремнийорганического модификатора при небольших концентрациях позволяет получать гидро- и олеофобные покрытия и существенно улучшать их эксплуатационные свойства [72].

Водоосновные эмали, наполненные наночастицами

Использование в качестве нанонаполнителя слоистого алюмосиликата (монтмориллонита) в водных эпоксидных, акриловых системах, предназначенных для защиты стальных поверхностей, позволяет уменьшить продолжительность высыхания покрытия, улучшить механические свойства – стойкость к истиранию, абразивную стойкость, адгезию, водостойкость [73, 74]. Применение наночастиц (~20 нм) диоксида кремния в двухкомпонентной полиуретановой системе позволяет улучшить стойкость к царапанию и истиранию, повысить твердость, увеличить содержание сухого остатка без существенного изменения реологических свойств, без ухудшения прозрачности или образования «апельсиновой корки» из-за плохого розлива [75]. Использование водного коллоидного кремния для модификации водоосновного полиуретанового ЛКМ позволяет создавать прозрачное, высокоэффективное покрытие [76]. Добавление 3% (по массе) наноразмерных частиц диоксида титана (5–10 нм) к водоосновному полиакриловому грунту улучшает его антикоррозионные свойства [77]. Наполнение наночастицами Fe_3O_4 водоосновных модифицированных эпокси-акрилатных смол позволяет создавать покрытия, обладающие антикоррозионными свойствами, сопоставимыми со свойствами эпоксидных покрытий, полученных из эмалей, содержащих растворитель [78]. Введение наночастиц целлюлозы животного происхождения в водоосновную эпоксидную эмаль позволяет увеличить модуль эластичности покрытий [79].

Заключение

Стремление к снижению себестоимости ЛКП и одновременно повышающиеся требования к защите окружающей среды от вредного воздействия ЛОС являются движущей силой в развитии новых видов декоративных, защитных и антикоррозионных

покрытий. Целью таких исследований являются разработки новых рецептур ЛКМ и новых методов создания ЛКП на их основе, отвечающих современным требованиям по антикоррозионной защите конструкций из различных металлов, сплавов и ПКМ. Примером таких материалов могут служить водоосновные, порошковые эмали, ЛКМ с высоким содержанием сухого остатка, материалы, содержащие активные растворители. Уменьшения ЛОС при создании покрытий также возможно достичь при использовании методов электрофоретического осаждения, гибридных органо-неорганических золь-гель процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение. 1978. 295 с.
2. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
3. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков летательных аппаратов (обзор) //Труды ВИАМ. 2014. №11. Ст. 08 (viam-works.ru).
4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
5. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
6. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 152–158.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
8. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
9. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.

10. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 05 (viam-works.ru).
11. Хеннеси Т. Новые достижения в реологии судовых и защитных лакокрасочных материалов с высоким сухим остатком //Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. №9. С. 28–31.
12. Konga X., Liua G., Qib H., Curtisa J.M. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1151–1160.
13. Mannari V.M., Massingill J.L. Two-component high-solid polyurethane coating systems based on soy polyols //JCT Research. 2006. №3. P. 151–157.
14. Naik R.B., Ratna D., Singh S.K. Synthesis and characterization of novel hyperbranched alkyd and isocyanate trimer based high solid polyurethane coatings //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 369–379.
15. Diaz I., Chico B., Fuente D., Simancas J., Vega J.M., Morcillo M. Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study //Progress in Organic Coatings. 2010. №69. P. 278–286.
16. Brusciotti F., Snihirova D.V., Xue H., Montemor M.F., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy //Corrosion Science. 2013. №67. P. 82–90.
17. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints //Progress in Organic Coatings. 2005. №54. P. 248–255.
18. Qian M., Soutar A.M., Tan X.H., Zeng X.T., Wijesinghe S.L. Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel //Thin Solid Films. 2009. №517. P. 5237–5242.
19. Pathak S.S., Khanna A.S. Investigation of anti-corrosion behavior of waterborne organosilane–polyester coatings for AA6011 aluminum alloy //Progress in Organic Coatings. 2009. №65. P. 288–294.
20. Xue D., Ooij W.J.V. Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1095–1102.

21. Kunst S.R., Cardoso H.R.P., Oliveira C.T., Santana J.A., Sarmiento V.H.V., Muller I.L., Malfatti C.F. Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition //Applied Surface Science. 2014. №298. P. 1–11.
22. Seo J.Y., Han M. Multi-functional hybrid coatings containing silica nanoparticles and anti-corrosive acrylate monomer for scratch and corrosion resistance //Nanotechnology. 2011. №22. P. 1–9.
23. Ozcam A.E., Spontak R.J., Genzer J. Towards the Development of a Versatile Functionalized Silicone Coating //ACS Applied Materials Interfaces. 2014. P. 22544–22552.
24. Бабкин О.Э., Мыскина Е.Д. Пленки на основе бутадиенстирольного и стиролакрилового латексов, модифицированных метилфенил-полисилоксановой смолой //Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №9. С. 39–41.
25. Pathak S.S., Sharma A., Khanna A.S. Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy //Progress in Organic Coatings. 2009. №65. P. 206–216.
26. Zhoua H., Wanga H., Tiana X., Zhenga K., Cheng Q. Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on polycarbonate based waterborne polyurethane transparent coatings //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 1073–1078.
27. Lambourne R., Strivens T.A. Paint and surface coatings – theory and practice //Second edition Woodhead Publishing Limited. 1999. Reprinted 2004.
28. Weiss K.D. Paint and coatings: A mature industry in transition //Progress in Polymer Science. 1997. №22. P. 203–245.
29. Bestetti M., Cavallotti P.L., Da Forno A., Pozzi S. Anodic oxidation and powder coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloys //Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2007. №85. P. 316–319.
30. Barletta M., Tagliaferri V. Electrostatic fluidized bed deposition of a high performance-polymeric powder on metallic substrates //Surface and Coatings Technology. 2006. №200. P. 4282–4290.
31. Pathak S.S., Khanna A.S., Sinha T.J.M. Sol-gel derived organic–inorganic hybrid coating: A new era in corrosion protection of material //Corrosion Reviews. 2006. №24. P. 281–306.
32. Boccaccini A.R., Zhitomirsky I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing //Current Opinion in Solid State & Materials Science. 2002. №6. P. 251–260.

33. Besra L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) //Progress in Materials Science. 2007. №52. P. 1–61.
34. Zhang J., Wu C.Y. Corrosion protection behavior of AZ31 magnesium alloy with cathodic electrophoretic coating pretreated by silane //Progress in Organic Coatings. 2009. №66. P. 387–392.
35. Bakkar A., Neubert V. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: from corrosion to successful plating //Electrochemistry Communications. 2007. №9. P. 2428–2435.
36. Zhang J., Yang S., Wu C.Y., Zeng R.C. Galvanic corrosion of AM50 magnesium alloy with cathodic electrophoretic coating and Q235 steel //Rare Metal Materials and Engineering. 2009. №38. P. 1158–1163.
37. Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C., Trabanelli G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy //Surface and Coatings Technology. 2006. №200. P. 4136–4143.
38. Montemor M., Ferreira M. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy //Electrochimica Acta. 2007. №52. P. 7486–7495.
39. Li G.Y., Lian J.S., Niu L.Y., Jiang Z.H., Dong H. Effect of zinc–phosphate–molybdate conversion precoat on performance of cathode epoxy electrocoat on AZ91D alloy //Surface Engineering. 2007. №23. P. 56–61.
40. Song G.-L. Electroless deposition of a pre-film of electrophoresis coating and its corrosion resistance on a Mg alloy. // Electrochimica Acta. 2010. №55. P. 2258–2268.
41. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection //Progress in Organic Coatings. 2009. №64. P. 327–338.
42. Khramov A., Balbyshev V., Kasten L., Mantz R. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys //Thin Solid Films. 2006. №514. P. 174–181.
43. Lamaka S., Montemor M., Galio A., Zheludkevich M., Trindade C., Dick L., Ferreira M. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy //Electrochimica Acta. 2008. №53. P. 4773–4783.
44. Oichi M., Takamiy K., Kiyohara O., Nakanishi T. Effect of the addition of aramid-silicone block copolymer on phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with silicone //Polymer. 1998. №39. P. 725–731.

45. Rouw A.C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel //Progress in Organic Coatings. 1998. №34. P. 181–192.
46. Wegmann A. Novel waterborne epoxy resin emulsion //Journal of coating technology. 1993. №65. P. 27–34.
47. Miskovic-Stankovic V.B., Drazic D.M., Teodorovic M.J. Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel //Corrosion Science. 1995. №37. P. 241–151.
48. Miskovic-Stankovic V.B., Zotovic J.B., Kacarevic-Popovic Z., Maksimovic M.D. Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloy //Electrochimica Acta. 1999. №44. P. 4269–4277.
49. Patel C.J., Dighe A. Novel isocyanate-free self-curable cathodically depositable epoxy coatings: Influence of epoxy groups on coating properties //Progress in Organic Coatings. 2007. №60. P. 219–223.
50. Liu B., Wang Y. A novel design for water-based modified epoxy coating with anti-corrosive application properties //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 219–224.
51. Shah M.Y., Ahmad S. Waterborne vegetable oil epoxy coatings: Preparation and characterization. //Progress in Organic Coatings. 2012. №75. P. 248–252.
52. Konwar U., Karak N., Jana T. Vegetable oil-based highly branched polyester modified epoxy based low VOC high solid industrial paint //Journal of Applied Polymer Science. 2012. №125 (S2). P. E2–E9.
53. Almeida E., Santos D., Fragata F., Fuente D., Morcillo M. Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: environmental-friendly versus traditional paint systems //Progress in Organic Coatings. 2006. №57. P. 11–22.
54. Gaschke M., Dreher B. Review of solvent-free liquid epoxy coating technology //Journal Coating Technology. 1976. №48. P. 46–51.
55. Samuelsson J., Sundell P.E., Johansson M. Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids //Progress in Organic Coatings. 2004. №50. P. 193–198.
56. Ou J., Yang Y., Gan J., Ha C., Zhang M. Preparation, properties, and applications of acrylic–polyurethane hybrid emulsions in extinction electrophoresis //Journal of Applied Polymer Science. 2014. № 131 (7). P. 1–9.
57. Kjellqvist K. Reactive acid curing waterborne microparticles //Progress in Organic Coatings. 1994. №24. P. 209–223.

58. Ben H.-J., Ji C.-Q., Cheng F., Cui W.-Z., Chen Y. Water-borne core-shell latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: preparation, characterization, and their anticorrosive properties. //Industrial & engineering chemistry research. 2014. №53. P. 17362–17369.
59. Barbosa J.V., Veludo E., Moniz J., Mendes A., Magalhaes F.D., Margarida M.S.M. Bastos. Low VOC self-crosslinking waterborne acrylic coatings incorporating fatty acid derivatives //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1691–1696.
60. Dhoke S.K., Sinha T.J.M., Dutta P., Khanna A.S. Formulation and performance study of low molecular weight, alkyd-based waterborne anticorrosive coating on mild steel //Progress in Organic Coatings. 2008. №62. P. 183–192.
61. Pathan S., Ahmad S. s-Triazine ring-modified waterborne alkyd: synthesis, characterization, antibacterial, and electrochemical corrosion studies //ACS Sustainable Chemistry Engineering. 2014. P. 1246–1257.
62. Rao M., Samarnayake G., Marlow J., Tomko R. Novel waterborne soy hybrid dispersions and soy latex emulsion for coatings applications /In Soy-Based Chemicals and Materials; Brentin; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington. DC. 2014. Ch. 9. P. 193–196.
63. Coogan R.G. Post-Crosslinking of Water-Borne Urethanes //Progress in Organic Coatings. 1997. №32. P. 51–63.
64. Geurink P., Veer T., Buter R., Rood I., Schlief J., Ven L., Leijzer R. Binder systems for waterborne two-pack products for car refinishes application //Progress in Organic Coatings. 2003. №48. P. 153–160.
65. Brinkman E., Vandevoorde P. Waterborne two-pack isocyanate-free systems for industrial coatings //Progress in Organic Coatings. 1998. №34. P. 21–25.
66. Clamena G., Ferrari T., Fu Z., Hejl A., Larson G., Procopio L., Rosano W., Sheppard A., Swartz A. Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology //Progress in Organic Coatings. 2011. №72. P. 144–151.
67. Wua G., Konga Z., Chena J., Huoa S., Liua G. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 315–321.
68. Berg K.J., Ven L.G.J., Haak H.J.W. Development of waterborne UV-A curable clear coat for car refinishes //Progress in Organic Coatings. 2008. №61. P. 110–118.
69. Li K., Shen Y., Fei G., Wang H., Li J. Preparation and properties of castor oil/pentaerythritoltriacylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate //Progress in Organic Coatings. 2015. №78. P. 146–154.

70. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Летунович О.А., Яценко И.А. Винилированные алкиды в покрытиях УФ-отверждения //Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. №5. С. 61–63.
71. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Казаченко Н.Н., Арабей А.В. Защитные покрытия двойного УФ-отверждения //Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. №6. С. 47–50.
72. Фаталиев Р.Ю., Хомко Е.В., Машляковский Л.Н. Исследование свойств пленок и покрытий из УФ-отверждаемой полиуретанакрилатной дисперсии, модифицированной водной эмульсией силана //Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №12. С. 51–54.
73. Kowalczyk K., Szychaj T. Epoxy coatings with modified montmorillonites //Progress in Organic Coatings. 2008. №62. P. 425–429.
74. Гордеева Н.В., Толмачев И.А., Машляковский Л.Н., Васильев В.К. Модификация акриловых дисперсий наноразмерными частицами слоистых силикатов для получения покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами //Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №8. С. 23–26.
75. Хьюер М., Айхенбергер Ф., Херрверт С. Наночастицы диоксида кремния в органорастворимых высокоглянцевых 2К полиуретановых лаках для пластиков //Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №9. С. 16–20.
76. Zhang S., Yu A., Song X., Liu X. Synthesis and characterization of waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites based on the macromonomer surface modification of colloidal silica //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1032–1039.
77. Lewis O.D., Critchlow G.W., Wilcox G.D., Zeeuw A., Sander J. A study of the corrosion resistance of a waterborne acrylic coating modified with nano-sized titanium dioxide //Progress in Organic Coatings. 2012. №73. P. 88–94.
78. Rahman O., Kashif M., Ahmad S. Nanoferrite dispersed waterborne epoxy-acrylate: Anticorrosive nanocomposite coatings //Progress in Organic Coatings. 2015. №80. P. 77–86.
79. Ruiz M.M., Cavaille J.Y., Dufresne A., Graillat C., Gereard J.-F. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers //Macromolecular Symposia. 2001. №169. P. 211–222.

REFERENCES LIST

1. Chebotarevskij V.V., Kondrashov Je.K. Tehnologija lakokrasochnyh pokrytij v mashinostroenii [Technology of paint coatings in mechanical engineering]. M.: Mashinostroenie. 1978. 295 s.

2. Kondrashov Je.K., Kuznecova V.A., Semenova L.V., Lebedeva T.A., Malova N.E. Razvitiie aviacionnyh lakokrasochnyh materialov [Development of aviation paint and varnish materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik. 2012. №5. S. 49–54.
3. Kuznecova V.A., Kuznecov G.V. Tendencii razvitija v oblasti toplivostojkih lakokrasochnyh pokrytij dlja zashhity toplivnyh kesson-bakov letatel'nyh apparatov (obzor) [Development tendencies in the field of toplivostoyky paint coatings for protection fuel caisson tanks of flight vehicles (review)] //Trudy VIAM. 2014. №11. St. 08 (viam-works.ru).
4. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemistry in aviation materials science] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
5. Kablov E.N. Materialy i himicheskie tehnologii dlja aviacionnoj tehniki [Materials and chemical technologies for aviation engineering] //Vestnik Rossijskoj akademii nauk. 2012. T. 82. №6. S. 520–530.
6. Istorija aviacionnogo materialovedenija: VIAM – 75 let poiska, tvorcestva, otkrytij [History of aviation materials science: VIAM – 75 years of search, creativity, opening] /Pod obshh. red. E.N. Kablova. M.: Nauka. 2007. S. 152–158.
7. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
8. Semenova L.V., Malova N.E., Kuznecova V.A., Pozhoga A.A. Lakokrasochnye materialy i pokrytija [Paint and varnish materials and coverings] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 315–327.
9. Kondrashov Je.K., Kuznecova V.A., Semenova L.V., Lebedeva T.A. Osnovnye napravlenija po-vyshenija jekspluacionnyh, tehnologicheskikh i jekologicheskikh harakteristik lakokrasochnyh pokrytij dlja aviacionnoj tehniki [The main directions of increase of utilization, technical and ecological properties of paint coatings for aviation engineering] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 96–102.
10. Kuznecova V.A., Semenova L.V., Kondrashov Je.K., Lebedeva T.A. Lakokrasochnye materialy s ponizhennym sodержaniem vrednyh i toksichnyh komponentov dlja okraski agregatov i konstrukcij iz PKM [Paint and varnish materials with the lowered content of harmful and toxic components for coloring of units and designs from PKM] //Trudy VIAM. 2013. №8. St. 05 (viam-works.ru).

11. Hennesi T. Novye dostizhenija v reologii sudovyh i zashhitnyh lakokrasochnyh materialov s vysokim suhim ostatkom [New achievements in rheology of ship and protection paint and varnish materials with the high dry rest] //Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye. 2014. №9. S. 28–31.
12. Konga X., Liua G., Qib H., Curtisa J.M. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1151–1160.
13. Mannari V.M., Massingill J.L. Two-component high-solid polyurethane coating systems based on soy polyols //JCT Research. 2006. №3. P. 151–157.
14. Naik R.B., Ratna D., Singh S.K. Synthesis and characterization of novel hyperbranched alkyd and isocyanate trimer based high solid polyurethane coatings //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 369–379.
15. Diaz I., Chico B., Fuente D., Simancas J., Vega J.M., Morcillo M. Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study //Progress in Organic Coatings. 2010. №69. P. 278–286.
16. Brusciotti F., Snihirova D.V., Xue H., Montemor M.F., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy //Corrosion Science. 2013. №67. P. 82–90.
17. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints //Progress in Organic Coatings. 2005. №54. P. 248–255.
18. Qian M., Soutar A.M., Tan X.H., Zeng X.T., Wijesinghe S.L. Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel //Thin Solid Films. 2009. №517. P. 5237–5242.
19. Pathak S.S., Khanna A.S. Investigation of anti-corrosion behavior of waterborne organosilane–polyester coatings for AA6011 aluminum alloy //Progress in Organic Coatings. 2009. №65. P. 288–294.
20. Xue D., Ooij W.J.V. Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1095–1102.
21. Kunst S.R., Cardoso H.R.P., Oliveira C.T., Santana J.A., Sarmiento V.H.V., Muller I.L., Malfatti C.F. Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition //Applied Surface Science. 2014. №298. P. 1–11.

22. Seo J.Y., Han M. Multi-functional hybrid coatings containing silica nanoparticles and anti-corrosive acrylate monomer for scratch and corrosion resistance //Nanotechnology. 2011. №22. P. 1–9.
23. Ozcam A.E., Spontak R.J., Genzer J. Towards the Development of a Versatile Functionalized Silicone Coating //ACS Applied Materials Interfaces. 2014. P. 22544–22552.
24. Babkin O.Je., Myskina E.D. Plenki na osnove butadienstirolnogo i stirolakrilovogo lateksov, modificirovannyh metilfenil-polisiloksanovoj smoloy [Films on the basis of the butadiene-styrene and stirolakrilovy latex modified by metilfenil-polysiloxane pitch] //Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2013. №9. S. 39–41.
25. Pathak S.S., Sharma A., Khanna A.S. Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy //Progress in Organic Coatings. 2009. №65. P. 206–216.
26. Zhoua H., Wanga H., Tiana X., Zhenga K., Cheng Q. Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on polycarbonate based waterborne polyurethane transparent coatings //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 1073–1078.
27. Lambourne R., Strivens T.A. Paint and surface soatings – theory and practice //Second edition Woodhead Publishing Limited. 1999. Reprinted 2004.
28. Weiss K.D. Paint and coatings: A mature industry in transition //Progress in Polymer Science. 1997. №22. P. 203–245.
29. Bestetti M., Cavallotti P.L., Da Forno A., Pozzi S. Anodic oxidation and powder coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloys //Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2007. №85. P. 316–319.
30. Barletta M., Tagliaferri V. Electrostatic fluidized bed deposition of a high performance-polymeric powder on metallic substrates //Surface and Coatings Technology. 2006. №200. P. 4282–4290.
31. Pathak S.S., Khanna A.S., Sinha T.J.M. Sol-gel derived organic–inorganic hybrid coating: A new era in corrosion protection of material //Corrosion Reviews. 2006. №24. P. 281–306.
32. Boccaccini A.R., Zhitomirsky I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing //Current Opinion in Solid State & Materials Science. 2002. №6. P. 251–260.
33. Besra L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) //Progress in Materials Science. 2007. №52. P. 1–61.

34. Zhang J., Wu C.Y. Corrosion protection behavior of AZ31 magnesium alloy with cathodic electrophoretic coating pretreated by silane //Progress in Organic Coatings. 2009. №66. P. 387–392.
35. Bakkar A., Neubert V. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: from corrosion to successful plating //Electrochemistry Communications. 2007. №9. P. 2428–2435.
36. Zhang J., Yang S., Wu C.Y., Zeng R.C. Galvanic corrosion of AM50 magnesium alloy with cathodic electrophoretic coating and Q235 steel //Rare Metal Materials and Engineering. 2009. №38. P. 1158–1163.
37. Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C., Trabanelli G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy //Surface and Coatings Technology. 2006. №200. P. 4136–4143.
38. Montemor M., Ferreira M. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy //Electrochimica Acta. 2007. №52. P. 7486–7495.
39. Li G.Y., Lian J.S., Niu L.Y., Jiang Z.H., Dong H. Effect of zinc–phosphate–molybdate conversion precoating on performance of cathode epoxy electrocoat on AZ91D alloy //Surface Engineering. 2007. №23. P. 56–61.
40. Song G.-L. Electroless deposition of a pre-film of electrophoresis coating and its corrosion resistance on a Mg alloy. // Electrochimica Acta. 2010. №55. P. 2258–2268.
41. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection //Progress in Organic Coatings. 2009. №64. P. 327–338.
42. Khramov A., Balbyshev V., Kasten L., Mantz R. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys //Thin Solid Films. 2006. №514. P. 174–181.
43. Lamaka S., Montemor M., Galio A., Zheludkevich M., Trindade C., Dick L., Ferreira M. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy //Electrochimica Acta. 2008. №53. P. 4773–4783.
44. Oichi M., Takamiy K., Kiyohara O., Nakanishi T. Effect of the addition of aramid-silicone block copolymer on phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with silicone //Polymer. 1998. №39. P. 725–731.
45. Rouw A.C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel //Progress in Organic Coatings. 1998. №34. P. 181–192.

46. Wegmann A. Novel waterborne epoxy resin emulsion //Journal of coating technology. 1993. №65. P. 27–34.
47. Miskovic-Stankovic V.B., Drazic D.M., Teodorovic M.J. Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel //Corrosion Science. 1995. №37. P. 241–251.
48. Miskovic-Stankovic V.B., Zotovic J.B., Kacarevic-Popovic Z., Maksimovic M.D. Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloy //Electrochimica Acta. 1999. №44. P. 4269–4277.
49. Patel C.J., Dighe A. Novel isocyanate-free self-curable cathodically depositable epoxy coatings: Influence of epoxy groups on coating properties //Progress in Organic Coatings. 2007. №60. P. 219–223.
50. Liu B., Wang Y. A novel design for water-based modified epoxy coating with anti-corrosive application properties //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 219–224.
51. Shah M.Y., Ahmad S. Waterborne vegetable oil epoxy coatings: Preparation and characterization. //Progress in Organic Coatings. 2012. №75. P. 248–252.
52. Konwar U., Karak N., Jana T. Vegetable oil-based highly branched polyester modified epoxy based low VOC high solid industrial paint //Journal of Applied Polymer Science. 2012. №125 (S2). P. E2–E9.
53. Almeida E., Santos D., Fragata F., Fuente D., Morcillo M. Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: environmental-friendly versus traditional paint systems //Progress in Organic Coatings. 2006. №57. P. 11–22.
54. Gaschke M., Dreher B. Review of solvent-free liquid epoxy coating technology //Journal Coating Technology. 1976. №48. P. 46–51.
55. Samuelsson J., Sundell P.E., Johansson M. Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids //Progress in Organic Coatings. 2004. №50. P. 193–198.
56. Ou J., Yang Y., Gan J., Ha C., Zhang M. Preparation, properties, and applications of acrylic–polyurethane hybrid emulsions in extinction electrophoresis //Journal of Applied Polymer Science. 2014. №131 (7). P. 1–9.
57. Kjellqvist K. Reactive acid curing waterborne microparticles //Progress in Organic Coatings. 1994. №24. P. 209–223.
58. Ben H.-J., Ji C.-Q., Cheng F., Cui W.-Z., Chen Y. Water-borne core–shell latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: preparation, characterization, and their anticorrosive properties. //Industrial & engineering chemistry research. 2014. №53. P. 17362–17369.

59. Barbosa J.V., Veludo E., Moniz J., Mendes A., Magalhaes F.D., Margarida M.S.M. Bastos. Low VOC self-crosslinking waterborne acrylic coatings incorporating fatty acid derivatives //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1691–1696.
60. Dhoke S.K., Sinha T.J.M., Dutta P., Khanna A.S. Formulation and performance study of low molecular weight, alkyd-based waterborne anticorrosive coating on mild steel //Progress in Organic Coatings. 2008. №62. P. 183–192.
61. Pathan S., Ahmad S. s-Triazine ring-modified waterborne alkyd: synthesis, characterization, antibacterial, and electrochemical corrosion studies //ACS Sustainable Chemistry Engineering. 2014. P. 1246–1257.
62. Rao M., Samarnayake G., Marlow J., Tomko R. Novel waterborne soy hybrid dispersions and soy latex emulsion for coatings applications /In Soy-Based Chemicals and Materials; Brentin; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington. DC. 2014. Ch. 9. P. 193–196.
63. Coogan R.G. Post-Crosslinking of Water-Borne Urethanes //Progress in Organic Coatings. 1997. №32. P. 51–63.
64. Geurink P., Veer T., Buter R., Rood I., Schlief J., Ven L., Leijzer R. Binder systems for waterborne two-pack products for car refinishes application //Progress in Organic Coatings. 2003. №48. P. 153–160.
65. Brinkman E., Vandevoorde P. Waterborne two-pack isocyanate-free systems for industrial coatings //Progress in Organic Coatings. 1998. №34. P. 21–25.
66. Clamena G., Ferrari T., Fu Z., Hejl A., Larson G., Procopio L., Rosano W., Sheppard A., Swartz A. Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology //Progress in Organic Coatings. 2011. №72. P. 144–151.
67. Wua G., Konga Z., Chena J., Huoa S., Liua G. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion //Progress in Organic Coatings. 2014. №77. P. 315–321.
68. Berg K.J., Ven L.G.J., Haak H.J.W. Development of waterborne UV-A curable clear coat for car refinishes //Progress in Organic Coatings. 2008. №61. P. 110–118.
69. Li K., Shen Y., Fei G., Wang H., Li J. Preparation and properties of castor oil/pentaerythritoltriacylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate //Progress in Organic Coatings. 2015. №78. P. 146–154.
70. Babkin O.Je., Babkina L.A., Letunovich O.A., Jacenko I.A. Vinilirovannye alkidy v pokrytijah UF-otverzhdjenja [Vinilirovannye alkidy in coverings UF-otverzhdjenja] //Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2014. №5. S. 61–63.

71. Babkin O.Je., Babkina L.A., Kazachenko N.N., Arabej A.V. Zashhitnye pokrytija dvojnogo UF-otverzhdenija [Protecting covers of the double UF-otverzhdeniya] //Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2014. №6. S. 47–50.
72. Fataliev R.Ju., Homko E.V., Mashljakovskij L.N. Issledovanie svojstv plenok i pokrytij iz UF-otverzhdaemoj poliuretanakrilatnoj dispersii, modificirovannoj vodnoj jemul'siej silana [Research of properties of films and coverings from UF-otverzhdayema of the poliuretana-krilatny dispersion modified by water emulsion of silane] //Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2013. №12. S. 51–54.
73. Kowalczyk K., Spychaj T. Epoxy coatings with modified montmorillonites //Progress in Organic Coatings. 2008. №62. P. 425–429.
74. Gordeeva N.V., Tolmachev I.A., Mashljakovskij L.N., Vasil'ev V.K. Modifikacija akrilovykh dispersij nanorazmernymi chasticami sloistyh silikatov dlja poluchenija pokrytij s povyshennymi jekspluatacionnymi svojstvami [Updating of acrylic dispersions by nanodimensional particles of layered silicates for receiving coverings with the increased operational properties] //Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2013. №8. S. 23–26.
75. H'juer M., Ajhenberger F., Herrvert S. Nanochasticy dioksida kremnija v organorastvorimyh vysokogljancevyh 2K poliuretanovykh lakah dlja plastikov [Silicon dioxide nanoparticles in organorastvorimy high-glossy 2K polyurethane varnishes for plastics] //Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2013. №9. S. 16–20.
76. Zhang S., Yu A., Song X., Liu X. Synthesis and characterization of waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites based on the macromonomer surface modification of colloidal silica //Progress in Organic Coatings. 2013. №76. P. 1032–1039.
77. Lewis O.D., Critchlow G.W., Wilcox G.D., Zeeuw A., Sander J. A study of the corrosion resistance of a waterborne acrylic coating modified with nano-sized titanium dioxide //Progress in Organic Coatings. 2012. №73. P. 88–94.
78. Rahman O., Kashif M., Ahmad S. Nanoferrite dispersed waterborne epoxy-acrylate: Anti-corrosive nanocomposite coatings //Progress in Organic Coatings. 2015. №80. P. 77–86.
79. Ruiz M.M., Cavaille J.Y., Dufresne A., Graillat C., Gereard J.-F. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers //Macromolecular Symposia. 2001. №169. P. 211–222.