

Научная статья

УДК 620.197

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89

СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ (обзор)

А.В. Лосев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор разработок и научных публикаций в области защитных покрытий на основе гомополимера винилиденфторида и его сополимеров. Описаны химические свойства полимера, полиморфные модификации, его особенности растворимости и свойства получаемых дисперсий в среде органических растворителей. Приведены основные преимущества и недостатки получаемых защитных покрытий. Представлены результаты исследований по модификации дисперсий поливинилиденфторида неорганическими наполнителями и получению супергидрофобных покрытий.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), полимерное покрытие, фторполимеры, лакокрасочные покрытия, адгезия, химическая стойкость, фторолефины

Для цитирования: Лосев А.В. Свойства и особенности получения защитных покрытий на основе поливинилиденфторида и его сополимеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.

Scientific article

PROPERTIES AND FEATURES OF PROTECTIVE COATINGS BASED ON POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND ITS COPOLYMERS (review)

A.V. Losev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A review of developments and scientific publications in the field of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and vinylidene fluoride copolymers is presented. Chemical properties of the polymer, its polymorphic modifications, peculiarities of dissolution and properties of obtained dispersions in the environment of organic solvents are described. Advantages and disadvantages of obtained protective coatings are given. A review of research results on modification of polyvinylidene fluoride dispersions with inorganic fillers and preparation of superhydrophobic coatings is presented.

Keywords: polyvinylidene fluoride (PVDF) coatings, polymer coating, fluoropolymers, paint coatings, adhesion, chemical resistance, fluoroolefins

For citation: Losev A.V. Properties and features of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and its copolymers (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.

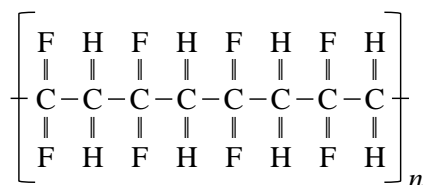
Введение

Органические покрытия широко используются для защиты от коррозии черных и цветных металлов, а также от воздействия факторов внешней среды [1]. В авиастроении одним из важнейших критериев для материала является срок его эксплуатации, поскольку полимерные композиционные материалы активно подвергаются разрушению под действием различных природных факторов [2, 3]. Покрытия на основе

фторолефинов характеризуются высокой атмосферостойкостью, а лакокрасочные материалы, содержащие поливинилиденфторид (ПВДФ) в качестве связующего, могут эксплуатироваться в течение нескольких лет на открытом воздухе без изменения механических свойств. При этом ПВДФ обладает высоким коэффициентом светопропускания, чем обусловлено его массовое применение в строительстве в качестве защитного материала для стеклянных и металлических конструкций. Поливинилиденфторид – один из фторполимеров с самой низкой стоимостью.

Аэрокосмическая промышленность является крупным потребителем конечных продуктов на основе фторолефинов. Различные компоненты самолетов, двигатели, роторы и другие механические детали требуют твердых износостойких покрытий, способных выдерживать высокие температуры [4]. В авиастроении ПВДФ может применяться в качестве защитного слоя для внутренней отделки воздушных судов, как термопласт с пониженной горючестью [5].

Поливинилиденфторид (фторопласт Ф-2, Ф-2М) представляет собой аморфнокристаллический полимер, получаемый суспензионной или эмульсионной полимеризацией, имеет показатель текучести расплава 2,0–10,0 г/10 мин, температуру плавления 171–178 °С и температуру стеклования –40 °С. Структура молекулы ПВДФ (см. рисунок) – зигзагообразной конфигурации (α -модификация): чередующиеся высокополярные группы –CF₂– образуют пространственный барьер, не позволяя сторонним атомам проникнуть в структуру основной цепи.



Структурная формула поливинилиденфторида

Максимальную скорость потери массы при нагреве ПВДФ, по данным термogrавиметрического анализа [6], наблюдают при температуре ~460 °С; наиболее интенсивное выделение фтора происходит в довольно узком интервале температур – от 415 до 515 °С. Поливинилиденфторид гораздо менее термоустойчив по сравнению с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) (см. таблицу). При этом ПВДФ значительно легче растворяется и поддается механической переработке по сравнению с ПТФЭ вследствие высокой кристалличности и жесткости основной цепи последнего. Покрытия, изготавливаемые с использованием суспензий ПТФЭ, имеют высокую пористость, поэтому возникают трудности в получении необходимой толщины.

Температурные, механические и электрические свойства фторполимеров, используемых в покрытиях

Свойства	Метод по стандарту	Значение свойств для фторполимеров			
		политетрафторэтилен	поливинилиденфторид	поливинилфторид	политрифторхлорэтилен
Температура непрерывного использования, °С	UL-Sub 94	260	120	120	120
Температура плавления, °С	ASTM D4591	320–340	155–195	190	210–215
Вязкость расплава, Па·с	–	10 ¹⁰ –10 ¹²	0,2–17·10 ⁵	–	1–10
Удельная плотность, г/см ³	ASTM D792	2,14–2,22	1,78	1,37–1,39	2,1–2,18
Удлинение при разрыве, %	ASTM D638	300–550	250–500	90–250	80–250
Модуль упругости при растяжении, МПа	ASTM D638	550	1040–2070	2100–2600	1300–1800
Диэлектрическая прочность, кВ/мм	ASTM D149	19,7	63–67	20	48
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	ASTM D257	>10 ¹⁸	>10 ¹⁴	>10 ¹³	>10 ¹⁸

Получение защитных покрытий и их модификация

Покрытия из фторполимеров получают обычно двумя основными методами нанесения. Первый – мокрое распыление водных дисперсий фторполимерных смол с последующей термообработкой при температурах 260–360 °С [7]: данный метод позволяет получить пленку толщиной до 1 мм. Второй метод – электростатическое осаждение через специальное распылительное устройство, при котором порошок распыляется на заземленную заготовку. Используется также еще один метод нанесения – термическое напыление, при котором порошковый материал наносится уже в расплавленном состоянии, однако при данном способе предъявляются особые требования к размеру частиц и их распределению. В лакокрасочной промышленности в качестве пленкообразователей используют сополимеры ПВДФ, трифторхлорэтилена, трифторэтилена и гексафторпропилена. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны фторопластовые лакокрасочные материалы марок ВЭ-46, ФП-566, ФП-5105 и ФП-5182 [8]. Атмосферостойкая эмаль ВЭ-46 способна выдерживать срок эксплуатации до 2 лет без изменения защитных свойств в условиях влажного климата, с повышенным содержанием SO₂ в атмосфере. В работе [9] показана сохраняемость декоративных свойств данной эмали по сравнению с эпоксидной (ЭП-140) и акрилстирольной эмалями (АС-1115). Эмаль ФП-5105 не имеет аналогов по сочетанию влагозащитных свойств и теплостойкости, применяется для защиты элементов конструкций из полимерных композиционных материалов в сверхзвуковых летательных аппаратах [10]. Известна также эмаль ФП-1414 производства компании ЗАО «НПК ЯрЛИ» с содержанием не менее 70 % (по массе) ПВДФ.

В настоящее время ПВДФ-покрытия наряду с полиэтиленовыми и полиэтилен-терефталатными лакокрасочными составами активно применяются в окраске листов металла по технологии рулонного металлопроката (coil coating) с помощью валковых машин на автоматизированных линиях с последующей стадией отверждения. Данная технология позволяет предельно точно контролировать толщину покрытия по сравнению с традиционным пневматическим напылением. Поливинилиденфторид также используется в составах порошковых покрытий, в том числе наносимых методом газопламенного напыления. Одним из крупнейших разработчиков порошковых (Ф-30ПС, Ф-2М, Ф-4МБП и др.) и лаковых композиций (ЛФ-32Л, ЛФ-42Л, ЛФ-32ЛНХ и др.) для получения защитных покрытий из фторопластов является предприятие ОАО «Пластполимер».

Для улучшения адгезионных свойств полимерного покрытия используют ПВДФ в смеси с эпоксидными и акриловыми смолами (например, с полиметилметакрилатом (ПММА)) с различным их содержанием. Адгезия лакокрасочных покрытий к подложке повышается по мере увеличения молекулярной массы эпоксидной смолы [11]. При таком соотношении ПВДФ и ПММА, как 60:40 % (по массе), покрытие имеет наибольшую коррозионную устойчивость при нанесении на углеродистую сталь [12, 13].

Поливинилиденфторид растворим в ограниченном числе органических растворителей, таких как диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, метилпирролидон, метилэтилкетон, толуол и тетрагидрофуран. Активными растворителями, которые способны растворять ПВДФ при комнатной температуре, являются амиды, фосфаты, высшие кетоны и дисперсии, обладающие высокой вязкостью. Неактивными растворителями являются спирты, гликолевые эфиры и нитросоединения. Диметилацетамид и 1-метил-2-пирролидон образуют наиболее стабильные бесцветные растворы, в то время как растворы на основе диметилформамида и диметилсульфоксида подвергаются гелеобразованию [14]. Однако наиболее часто приготовление раствора путем перемешивания проводят в диметилформамиде при температурах ~(60–120) °С. В работах [15, 16] установлено, что в дисперсии ПВДФ в толуоле сильно снижается вязкость раствора с увеличением содержания ПММА, обратная зависимость наблюдается при использовании изофорона. Дисперсии ПВДФ или его сополимера с тетрафторэтиленом,

содержащие высококипящие растворители (диметилсульфоксид, триэтилфосфат, диэтилформамид и др.), характеризуются невысокой стабильностью при хранении, кроме того, наблюдается остаточное содержание растворителя в конечной пленке. В патенте [17] приводится сравнительная характеристика рецептур органодисперсий ПВДФ в смеси амидных растворителей со спиртами, устойчивых к расслаиванию.

Модификация фторуглеродных покрытий неорганическими наночастицами позволяет значительно улучшить антикоррозионные характеристики. Во-первых, неорганические частицы нанонаполнителя могут эффективно заполнять микроструктуру, образующуюся в процессе отверждения органических покрытий. Во-вторых, наночастицы выполняют функцию точек физического сшивания, что может улучшать пленкообразующие свойства и адгезию между органическим покрытием и подложкой. В-третьих, добавление неорганических наночастиц также может снизить скорость проникновения агрессивной среды и улучшить коррозионную стойкость покрытия [18]. Покрытия на основе ПВДФ прозрачны для ультрафиолетового излучения, поэтому оно воздействует на нижележащие слои. Для достижения долговечности покрытия используют наполнители: диоксид титана (рутильная модификация), слюду и чешуйчатый алюминий. Известна экранирующая композиция на основе ПВДФ с одностенными углеродными нанотрубками в смеси с содержанием 0,01–10 % (по массе) таких растворителей, как диметилсульфоксид и диметилацетамид [19]. Результат применения подобной полимерной пленки заключается в повышении способности к экранированию от электромагнитного излучения. В качестве компатибилизатора при использовании графеновых наполнителей может выступать полиметилметакрилат [20], за счет делокализованных π -связей графена с π -связями ПММА. Кроме того, ПВДФ термодинамически совместим с ПММА, следовательно, удастся достичь однородной дисперсии. С другой стороны, молекулярная и супрамолекулярная структура, а также подвижность цепи ПВДФ изменяются в присутствии цепей ПММА из-за взаимодействия $C=O$ -групп ПММА и CH_2 -групп ПВДФ.

Основные промышленно выпускаемые фторкаучуки СКФ-32 и СКФ-26 являются сополимерами винилиденфторида и также активно применяются в качестве антикоррозионных лакокрасочных покрытий. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны эрозионностойкие эмали марок КЧ-5185 и КЧ-5230, которые могут использоваться для защиты конструкций из полимерных композиционных материалов. В работе [21] приведены результаты влияния дисперсных наполнителей на скорость термоокислительной деструкции. Установлено, что такие дисперсные наполнители, как диоксид титана и оксид цинка, оказывают противоположное воздействие на значение потери массы при термоокислении для каучуков СКФ-32 и СКФ-26. На основе фторкаучука СКФ-26 и фторопласта Ф-42 получено фотокаталитическое покрытие для резиноканевых материалов [22] при введении наноразмерного диоксида титана анатазной модификации. Однако фотокаталитические свойства данного материала снижаются при уменьшении содержания наноразмерного наполнителя: оптимальным являлось его содержание по отношению к полимерной композиции как 1:4 мас.ч.

В работе [23] использован низкомолекулярный каучук марки СКФ-26 ОНМ (аналог Элафтор-2000) и синтезированный низкомолекулярный олигомер на основе винилиденфторида и гексафторпропилена. В результате получено покрытие с улучшенными физико-механическими свойствами. В патенте [24] рассмотрено изготовление тройных низкомолекулярных сополимеров, отверждаемых при комнатной температуре, представляющих собой вязкотекучие жидкости. Соплимеры с относительной молекулярной массой >4500 не могут использоваться без растворителя при создании лакокрасочных материалов. Подобные сополимеры образуют вулканизаты с невысокими физико-механическими свойствами (предел прочности при разрыве $<1,56$ МПа при растяжении ~ 300 %).

Получение супергидрофобных и антикоррозионных покрытий

Поливинилиденфторид широко применяется для создания супергидрофобных покрытий. Краевой угол смачивания капель воды для такого материала должен составлять >150 градусов, а гистерезис угла смачивания <3 градусов [25]. В зависимости от выбранного неорганического наполнителя (например, оксидов SiO_2 , ZnO , TiO_2 и др.) в различной степени изменяется шероховатость поверхности. Однако одним из наиболее используемых наполнителей при создании гидрофобных покрытий является аэросил (пирогенный диоксид кремния), поскольку имеет большое количество гидроксильных групп на поверхности. Так, в работе [26] использован аэросил, модифицированный разными массовыми концентрациями триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана, который затем введен в 7%-ный раствор ПВДФ в диметилформамиде. В результате подобной модификации шероховатость поверхности увеличивается до определенного содержания триметилхлорсилана: 30 % (по массе). В случае гексаметилдисилазана краевой угол смачивания линейно растет с увеличением концентрации последнего. Химически осажденный карбонат кальция придает органическим покрытиям непрозрачность и повышенную гладкость [27]. При добавлении частиц карбоната кальция (CaCO_3) в растворенный ПВДФ (марки Kynar[®] Film компании ATOFINA) [28] получено высокогидрофобное покрытие с краевым углом смачивания 153 ± 2 градуса (по сравнению с исходным, без наполнителя: 108 ± 3 градуса). Поливинилиденфторид находит применение при получении антикоррозионных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в качестве поверхностного слоя [29] путем погружения в раствор N-метил-2-пирролидона. При трехкратном нанесении на оксидированный слой сплава магния плотность тока коррозии снижается в 4 раза по сравнению со значениями для сплава без фторполимерного покрытия. Разработан также подобный способ получения супергидрофобного ПЭО-покрытия на сплаве алюминия с применением ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) с соотношением УПТФЭ к ПВДФ как 1:(1–5). Микрочастицы УПТФЭ в силу несколько различающихся размеров формируют выраженную многоуровневую шероховатость, которая, в свою очередь, значительно увеличивает гидрофобные свойства поверхности [30]. Максимальный краевой угол смачивания достигал значения $160 \pm 3,8$ градуса при общей толщине покрытия 63 мкм. В работе [31] получено ПВДФ-покрытие с антиобледенительными свойствами путем диспергирования гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) в растворе N,N-диметилформамида. После сушки в течение 48 ч при температуре 80°C получено супергидрофобное покрытие с краевым углом смачивания $156 \pm 1,9$ градуса, а угол скольжения составил 2 градуса. Авторы объясняют процесс образования пористой структуры следующим образом: гидрокарбонат аммония (NH_4HCO_3) имеет низкую температуру разложения ($\sim 60^\circ\text{C}$). В процессе сушки покрытия он разлагался на NH_3 , H_2O и CO_2 . Непрерывное улетучивание этих компонентов привело к образованию множества пор в пленке ПВДФ.

Полиморфные модификации и пьезоэлектрические свойства ПВДФ

Поливинилиденфторид, обладая химической стойкостью и стойкостью к ультрафиолетовому излучению, применяется в качестве пьезоэлектрика и пирозлектрика, имеет спонтанную поляризацию и высокую диэлектрическую проницаемость: 8,9–12,2. Для ПВДФ характерно явление полиморфизма (т. е. возможность формирования различных кристаллических модификаций), а также формирование трех основных видов конформаций: α -TTTT (транс-транс-транс-транс), β -TGTG' (транс-гош-транс-гош'), γ -T3GT3G' (транс-транс-транс-гош-транс-транс-гош'). Полиморфные состояния ПВДФ отличаются видами конформаций и их взаимной упаковкой. Так, все три описанные ранее конформации обеспечивают полярность макромолекулярной цепи

за счет суммарного дипольного момента. Максимальным дипольным моментом обладает цепь в конформации ТТТТ, α -модификация ПВДФ единственная не проявляет пьезо- и пироэлектрических свойств. Когда кристаллическая конформация ПВДФ представляет собой β -модификацию, полимер обладает превосходными диэлектрическими и ферроэлектрическими свойствами [32]. В связи с этим особое внимание уделяется изучению полиморфизма ПВДФ [33], поскольку особый интерес представляет получение его электроактивной β -фазы исходя из условий кристаллизации из раствора (меняются тип растворителя, температура отжига и давление при получении пленок).

Так, в работе [34] показан полиморфный переход α -фазы в β - и γ -фазы путем отжига полимерного покрытия (в растворе диметилсульфоксида). Установлено, что полярные β - и γ -фазы образуются преимущественно при температуре 180 °С.

Заключения

В данной статье рассмотрены исследования по получению композиций полимерных покрытий на основе ПВДФ, который имеет различные области применения, основанные на его механических, химических и электрических свойствах. Поливинилиденфторид в первую очередь находит применение как термопласт для производства изделий для химической промышленности (трубки, клапаны, мембраны, оболочки и т. д.). Данные научно-технической литературы свидетельствуют о том, что зачастую используются совершенно разные условия получения покрытий и пленок на основе ПВДФ, в частности тип растворителя, продолжительность и температура термической обработки (сушки) и т. д. В последнее время расширяются сферы применения фторолефинов, в частности и ПВДФ, куда можно включить лакокрасочные материалы, различные амфифильные, оптические, антиобледенительные, антинакипные композиционные покрытия и антикоррозионные составы.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Сб. тез. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. С. 24.
4. Huang X., Terylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of acephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // Progress in Aerospace Sciences. 2019. Vol. 105. P. 74–97.
5. Шульдешов Е.М., Назаров И.А., Иванов М.С., Донских И.Н. Декоративно-отделочные материалы для стеновых панелей пассажирского салона и кабины экипажа воздушных судов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 11 (93). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-38-47.
6. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Лебедева С.М. и др. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 2. С. 394–398.
7. Leivo E., Wilenius T., Kinos T. et al. Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings // Progress in Organic Coatings. 2004. Vol. 49. P. 69–73.
8. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
9. Павлов А.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Меркулова Ю.И. Климатические испытания лакокрасочного покрытия на основе фторопласта и особенности его деструкции // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.

10. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. LI. № 3. С. 30–44.
11. Кузнецова В.А., Марченко С.А., Емельянов В.В., Железняк В.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидных олигомеров и отвердителей на эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 07. URL: <http://journal.viam.ru> (дата обращения: 03.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
12. Yun H.K., Yong S.K., Min Y.S., Myung J.M. Corrosion Protection Performance of PVDF/PMMA-Blended Coatings by Electrochemical Impedance Method // Journal Electrochemical Science and Technology. 2018. Vol. 9. No. 1. P. 1–8.
13. Wood K.A., Tanaka A., Zheng M., Garcia D. 70 % PVDF Coatings for Highly Weatherable Architectural Coatings // Arkema Inc. 2005. URL: https://www.researchgate.net/publication/238712168_70_PVDF_Coatings_for_Highly_Weatherable_Architectural_Coatings (дата обращения: 03.08.2022).
14. Sonnendecker A., Crouse P.L. PVDF coatings: Solvent compatibility and the effect of plasticisers on the morphology, physical and mechanical properties of high molecular-weight PVDF // Фторполимеры: исследования, проблемы производства, новые области применения: сб. тезисов Междунар. конф. (Киров, 14–17 окт. 2019 г.). Киров: Изд-во Вятск. гос. ун-та, 2020. С. 55–59.
15. Костицын А.В., Голиков И.В., Куликова О.А. Влияние концентрации сеткообразующего компонента на свойства полимерных смесей на основе поливинилиденфторида // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 8. С. 82–84.
16. Костицын А.В., Голиков И.В., Сахаров Л.А. Влияние полиметилметакрилата на реологические свойства дисперсий поливинилиденфторида в органических растворителях различной природы // Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 4. С. 77–78.
17. Органодисперсия фторполимера: пат. 2047625 Рос. Федерация; заявл. 02.07.82; опубл. 10.11.95.
18. McKeen L.W. Fluorinated coatings and finishes handbook: the definitive user's guide and databook. William Andrew Inc., 2006. 367 p.
19. Экранирующая полимерная пленка и способ ее получения: пат. 2705967 Рос. Федерация; заявл. 23.05.18; опубл. 12.11.19.
20. Mohamdi S., Sharifi-Sanjani N., Foyouhi A. Evaluation of graphene nanosheets influence on the physical properties of PVDF/PMMA blend // Journal of Polymer Research. 2013. Vol. 20. No. 46. P. 1–10.
21. Кондрашов Э.К., Малова Н.Е. Лакокрасочные покрытия на основе сополимеров трифторхлорэтилена // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 39–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44.
22. Фотокаталитическое покрытие защитного резиноканевого материала: пат. RU 2622439C2; заявл. 13.10.15; опубл. 15.06.17.
23. Чернявский Г.Г., Баранец И.В., Пурцеладзе В.И., Емельянов Г.А. Смесевые композиции на основе низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и определение физико-механических свойств их вулканизатов // Молодой ученый. 2014. № 14.1 (73.1). С. 48–50.
24. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида и мономера, содержащего фторсульфатную группу: пат. RU 2432366C1; заявл. 09.04.10; опубл. 27.10.11.
25. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1 (26). С. 29–34.
26. Nam K.L., Young H.K., Tae G.I. et al. Analysis of PVDF Coating Properties with Addition of Hydrophobically Modified Fumed Silica // Corrosion science and technology. 2019. Vol. 18. No. 6. P. 232–242.
27. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
28. Liling Y., Ke W., Lin Y. Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings // Journal of Material Science Letters. 2003. Vol. 22. P. 1713–1717.
29. Способ получения антикоррозионного износостойкого покрытия на сплавах магния: пат. 2617088 Рос. Федерация; заявл. 18.02.16; опубл. 19.04.17.

30. Способ получения защитных супергидрофобных покрытий на сплавах алюминия: пат. 2617088 Рос. Федерация; заявл. 29.06.21; опубл. 13.05.22.
31. Chaoyi P., Suli X., Zhiqing Y. et al. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 259. P. 764–768.
32. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7. No. 25. P. 15382–15389.
33. Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 10. С. 936–987.
34. Кочервинский В.В. Структурообразование в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 6. С. 1016–1018.

References

1. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
2. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, p. 24.
4. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of acephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 2019, vol. 105, pp. 74–97.
5. Shuldeshov E.M., Nazarov I.A., Ivanov M.S., Donskih I.N. Decoratively finishing materials for wall panels of passenger cab and the crew cockpit of air vehicles (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-38-47.
6. Zhivulin B.E., Zherebtsov D.A., Lebedeva S.M. Synthesis and properties of products of high-temperature heat treatment of polyvinylidene fluoride. *Fizika tverdogo tela*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 394–398.
7. Leivo E., Wilenius T., Kinos T. et al. Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 49, pp. 69–73.
8. Zheleznyak V.G. Modern paint and varnish materials for use in aviation equipment products. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
9. Pavlov A.V., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Merkulova Yu.I. Climatic tests of paint coating based on fluoroplastic and features of its destruction. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.
10. Beider E.Ya., Donskoy A.A., Zhelezina G.F. and others. Experience in the use of fluoropolymer materials in aviation technology. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008, vol. LII, no. 3, pp. 30–44.
11. Kuznetsova V.A., Marchenko S.A., Emelyanov V.V., Zheleznyak V.G. Study of the influence of molecular mass of epoxy oligomers and hardeners on the operational properties of paint coatings. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 03, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-71-79.
12. Yun H.K., Yong S.K., Min Y.S., Myung J.M. Corrosion Protection Performance of PVDF/PMMA-Blended Coatings by Electrochemical Impedance Method. *Journal Electrochemical Science and Technology*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 1–8.
13. Wood K.A., Tanaka A., Zheng M., Garcia D. 70 % PVDF Coatings for Highly Weatherable Architectural Coatings. Available at: https://www.researchgate.net/publication/238712168_70_PVDF_Coatings_for_Highly_Weatherable_Architectural_Coatings (accessed: August 03, 2022).
14. Sonnendecker A., Crouse P.L. PVDF coatings: Solvent compatibility and the effect of plasticisers on the morphology, physical and mechanical properties of high molecular-weight PVDF. *Fluoropolymers: research, production problems, new applications: coll. abstracts of the Intern. conf.* Kirov: Publishing House of Vyatsk State Univ., 2020, pp. 55–59.
15. Kostitsyn A.V., Golikov I.V., Kulikova O.A. Influence of the concentration of the network-forming component on the properties of polymer mixtures based on polyvinylidene fluoride. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 52, no. 8, pp. 82–84.

16. Kostitsyn A.V., Golikov I.V., Sakharov L.A. Influence of polymethyl methacrylate on the rheological properties of polyvinylidene fluoride dispersions in organic solvents of various nature. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, vol. 51, no. 4, pp. 77–78.
17. *Fluoropolymer organodispersion*: pat. 2047625 Rus. Federation; filed 02.07.82; publ. 10.11.95.
18. McKeen L.W. *Fluorinated coatings and finishes handbook: the definitive user's guide and data-book*. William Andrew Inc., 2006, 367 p.
19. *Screening polymer film and method for its production*: pat. 2705967 Rus. Federation; filed 23.05.18; publ. 12.11.19.
20. Mohamdi S., Sharifi-Sanjani N., Foyouhi A. Evaluation of graphene nanosheets influence on the physical properties of PVDF/PMMA blend. *Journal of Polymer Research*, 2013, vol. 20, no. 46, pp. 1–10.
21. Kondrashov E.K., Malova N.E. Paint coatings based on copolymers of trifluorochloroethylene. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 39–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44.
22. hotocatalytic coating of protective rubber-fabric material: pat. RU 2622439C2; filed 13.10.15; publ. 15.06.17.
23. Chernyavsky G.G., Baranets I.V., Purtseladze V.I., Emelyanov G.A. Mixed compositions based on low molecular weight fluoro(co)polymers of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene and determination of the physical and mechanical properties of their vulcanizates. *Molodoy ucheniy*, 2014, no. 14.1 (73.1), pp. 48–50.
24. *Low molecular weight ternary copolymers of vinylidene fluoride and a monomer containing a fluorosulfate group*: pat. RU 2432366C1; filed 09.04.10; publ. 27.10.11.
25. Buznik V.M. Superwaterproof materials on the basis of fluoropolymers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 1, pp. 29–34.
26. Nam K.L., Young H.K., Tae G.I. et al. Analysis of PVDF Coating Properties with Addition of Hydrophobically Modified Fumed Silica. *Corrosion science and technology*, 2019, vol. 18, no. 6, pp. 232–242.
27. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
28. Liling Y., Ke W., Lin Y. Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings. *Journal of Material Science Letters*, 2003, vol. 22, pp. 1713–1717.
29. *Method for obtaining an anticorrosive wear-resistant coating on magnesium alloys*: pat. 2617088 Rus. Federation; filed 18.02.16; publ. 19.04.17.
30. *Method for obtaining protective superhydrophobic coatings on aluminum alloys*: pat. 2617088 Rus. Federation; filed 29.06.21; publ. 13.05.22.
31. Chaoyi P., Suli X., Zhiqing Y. et al. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 259, pp. 764–768.
32. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 25, pp. 15382–15389.
33. Kochervinsky V.V. Structure and properties of block polyvinylidene fluoride and systems based on it. *Uspekhi khimii*, 1996, vol. 65, no. 10, pp. 936–987.
34. Kochervinsky V.V. Structure formation in crystallizing ferroelectric polymers. *Fizika tverdogo tela*, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 1016–1018.

Информация об авторах

Лосев Андрей Валерьевич, техник,
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ,
admin@viam.ru

Information about the authors

Andrei V. Losev, Technician, NRC «Kurchatov
Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 05.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.10.2022.
The article was submitted 05.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 17.10.2022.