

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКЕ. ОБЗОР

Д. М. Никалин, Ю. И. Меркулова, В. Г. Железняк

*ДЕНИС МИХАЙЛОВИЧ НИКАЛИН – к.х.н., ведущий инженер лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: органическая химия, химия полимеров. E-mail: dnikalin@mail.ru.*

*ЮЛИЯ ИСЛАМОВНА МЕРКУЛОВА – к.т.н., начальник сектора лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: лакокрасочные материалы для авиационной техники.*

*ВЯЧЕСЛАВ ГЕОРГИЕВИЧ ЖЕЛЕЗНЯК – к.т.н., начальник лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: защита от коррозии, лакокрасочные материалы.*

*105005, Москва, ул. Радио, 17, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, E-mail: lab15@viam.ru.*

*При написании этого обзора был проведён литературный поиск в открытых источниках в РФ и за рубежом по выпускаемым патентам, обзорным публикациям в журналах и книгах, посвящённым тематике фторсодержащих ЛКМ за последние 15 лет. Отбирались ссылки, касающиеся фторсодержащих покрытий по сплавам алюминия и магния, по стеклу и пластикам, с хорошими показателями по устойчивости к коррозии и агрессивным факторам.*

**Ключевые слова:** фторполимерные покрытия, перфторполимеры, модифицированные полиуретаны, модифицированные полиакрилаты, полисилоксаны.

## FLUORINE-CONTAINING POLYMER PAINTS AND VARNISHES IN AVIATION. OVERVIEW.

D. M. Nikalin, Yu. I. Merkulova, V. G. Zheleznyak

*17, Radio Street, Moscow, 105005. All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (RSRIAM). E-mail: lab15@viam.ru*

*The literary search was conducted in open sources in the Russian Federation and abroad on patents issued, review publications in journals and books on the subject of fluorine-based coatings over the past 15 years. Links were selected regarding fluorine-containing coatings on aluminum and magnesium alloys, on glass and plastics, with good indicators of corrosion resistance and aggressive factors.*

**Keywords:** fluoropolymer coatings, perfluoropolymers, modified polyurethanes, modified polyacrylates, polysiloxanes.

Вопрос чем и как окрашивать авиационную технику будет актуальным видимо всегда. В связи с постоянно возрастающими требованиями к авиационным материалам, в том числе ЛКМ, одной из стратегических задач является увеличение срока службы лакокрасочных покрытий [1], поэтому процесс разработки новых покрытий и совершенствование существующих не остановить. Для внешних покрытий, особенно с учётом высотного УФ облучения, лучше всего показывают себя комбинации из полиуретанов, акрилатов, фторопластов и кремнийорганических смол [2, 3]. Эти связующие отличаются хорошей коррозионной и светостойкостью, кроме того, они сохраняют стабильность внешнего вида (блеск, цвет) эмалей, полученных на их основе.

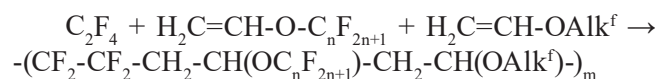
Важной характеристикой, определяющей во многом конечные свойства покрытия на основе фторсодержащих полимеров, является процентное содержание фтора. В зависимости от этого, материалы условно делят на сильно фторированные, с содержанием фтора 45-70 % и выше, средне фторированные, содержание фтора 15-45 % и мало фторированные, где содержание фтора менее 15 %. Эти значения, как правило, считаются из расчёта на «чистую» плёнку, свободную от неорганических наполнителей, пигментов и т.п.

Фторсодержащие полимерные материалы можно условно разделить на перфторированные и частично фторированные. Первые - с самым высоким содержанием фтора (до 70%), имеют линейное строение, высокую степень кристалличности, часто плохую растворимость, низкую поверхностную энергию и прочие характерные свойства. Получают их сополимеризацией фторированных олефинов. Такие полимеры в литературе называют фторопластами.

Химия перфторированных соединений и связанная с ней промышленность активно развивалась в нашей стране во времена Союза, начиная с середины прошлого века. Наша страна занимала лидирующие позиции на мировом рынке по производству этих материалов. Сейчас объёмы производства снизились, однако это обстоятельство не мешает российской химической промышленности выпускать все основные виды промышленных фторполимеров, в частности: политетрафторэтилена (ПТФЭ), фторэтиленпропилен (ФЭП), этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ), поливинилидендифторид (ПВДФ), различные перфторалкилвиниловые эфиры (ПФАВЭ) и другие [4]. Многие из выпускаемых отечественной промышленностью перфторполимеров всесторонне изучались в том числе сотрудниками ВИАМа на предмет возможности применения их в авиационных ЛКМ [5, 1]. В сте-

нах института были разработаны такие фторопластовые эмали как ФП-5105, ФП-5190, КЧ-5185, которые нашли своё применение в окраске отечественных самолётов. Сравнительные физико-химические показатели этих фторопластов с другими отечественными связующими и разработками приведены в недавней работе [6].

Линейные фторуглеродные полимеры химически модифицируют введением в процесс сополимеризации помимо самих фторолефинов различных алкокси-виниловых эфиров. В результате к линейной углеродной цепочке добавляются боковые алкоксильные фрагменты, несущие дополнительные фторсодержащие и активные функциональные группы. В общем виде реакцию сополимеризации можно представить в виде уравнения:



Одним из примеров, где применялась подобная модификация полифторолефинов, является работа [7]. В ней сообщается о получении органорастворимого 2-х компонентного окрасочного состава, где первая часть состоит из фторсодержащего FEVE полимера (фторэтилен-виниловый эфир), содержащего свободные гидроксильные группы, и вторая часть представляет собой изоцианатный алифатический отвердитель. Упомянутый FEVE полимер получали сополимеризацией тетрафторэтилена или хлортрифторэтилена с гидроксилсодержащими виниловыми эфирами (например, 2-гидроксиэтил виниловым эфиром). Полученный состав отверждался при комнатной температуре с образованием плёнки, имеющей хорошие антикоррозионные свойства.

В похожей работе других авторов [8] сообщается о разработке водоразбавляемой окрасочной композиции на основе модифицированного полифторолефина, применяемой для окраски поверхностей алюминиевых сплавов. Получали полимеризацией в водной эмульсии олефиновых мономеров, имеющих до 5 % по массе активных функциональных групп и с содержанием фтора до 20 %. В качестве кросс-сшивающих реагентов предложены кремний- и фосфор-органические соединения. Отмечается, что для улучшения прочностных характеристик и показателей адгезии конечного покрытия, необходимо наличие (0,5–5 % по массе) в рецептуре краски оксидов металлов или их солей из ряда Ti, Zr или Hf.

В работах [9, 10] сообщается о получении стабильного покрытия с отличными защитными свойствами, полученного блендированием 2-х водных дисперсий перфторполимеров. Обе дисперсии

имеют приблизительно одинаковые по размеру частицы, около 1 мкм. Первая получена на основе низкомолекулярного политетрафторэтилена (LPTFE), путём эмульсионной полимеризации, без дополнительного измельчения полученных частиц полимера. Вторая на основе перерабатываемого в расплаве фторполимера (MPF), таким как перфторметилвиниловый эфир (MFA), фторированный этиленпропилен (FEP) или перфторпропилвиниловый эфир (PFA). Смешивание 2-х дисперсий одинаковой размерности облегчает взаимодействие LPTFE и MPF на субмикронном уровне, при смешивании фторполимерной композиции образуется кристаллическая структура, приближающаяся по свойствам к фторполимерам с характеристиками расплава. В похожей работе [11], покрытие получали блендированием мелкодисперсных полифторолефинов на основе высоко- и низко-молекулярных политетрафторэтиленов (НРТFE и LРТFE).

В патенте [12] сообщается о разработке 2-х компонентного прозрачного водоразбавляемого полифторолефинового покрытия по алюминиевым сплавам, отверждаемого при температуре 120 °С.

Говоря о химически модифицированных полифторолефинах, нельзя не упомянуть широко применяемые (особенно за рубежом) коммерчески доступные продукты компании AGC Chemical, а именно линейку продуктов с торговым названием Lumiflon. Они представляют собой гидроксилсодержащие FEVE полимеры, получаемые сополимеризацией тетрафторэтилена (или хлортрифторэтилена), этилвинилового, циклогексилвинилового и 2-гидроксиэтилвиниловых эфиров (или 4-гидроксибутилвинилового эфира). Так, например, продукт "Lumiflon Flake" получен сополимеризацией вышеперечисленных мономеров, взятых в соотношении 50:15:15:20 по мольным процентам [13]. Продукты Lumiflon немного различаются по гидроксильному числу, температурам стеклования, но общим у этих продуктов является их удовлетворительная растворимость в большинстве полярных растворителей (алкилацетаты, кетоны, спирты или их смеси), что имеет большое практическое значение. Концевая гидроксильная группа, входящая в состав полимеров Lumiflon, может сшиваться с полиизоцианатами [14] или этерифицироваться с помощью янтарного ангидрида, с последующей нейтрализацией образующейся карбоксильной группы аминами и переводом полученной соли в водную дисперсию [13, 15].

Известно, что фторопласты обладают ценными в практическом применении свойствами: высокими влаго-, масло- и грязе-отталкивающими свойствами, благодаря которым поверхности из перфторполимеров называют самоочищающи-

мися. В тоже время хорошо известны технологические сложности, связанные с подобными материалами – часто плохая адгезия, растворимость и другие. Применению перфторированных полимерных материалов в порошковых окрашивающих системах по хромированной поверхности алюминиевых сплавов посвящена недавняя патентная работа [16], а также обзорная работа сотрудников ВИАМа [17].

Известны методы нанесения перфторированных полимерных материалов на подготовленные поверхности сплавов алюминия и магния: с помощью плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [18-20] и лазерной предподготовки поверхности сплавов [21]. Технологическим особенностям нанесения перфторированных материалов на металлические подложки посвящены работы [22, 23].

Наиболее простым с технологической точки зрения способом нанесения покрытий является нанесение их из растворов. Однако, ввиду часто плохой растворимости сильно фторированных полимеров, получить их устойчивые при хранении растворы бывает не простой задачей. В целом можно сказать, что для увеличения растворимости фторированных полимеров применяют: полярные растворители (кетоны, сложные эфиры, спирты, реже ДМФА, ДМСО), ароматические углеводороды (толуол или ксилол); увеличение температуры способствует растворению; полимерный материал выбирается с учётом его средней молекулярной массы, слишком «тяжёлые» молекулы будут плохо растворяться. Выделим ряд сообщений в патентах, где применяется технология нанесения перфторированного покрытия на металлические подложки (в том числе сплавам алюминия и магния) из растворов.

В работе [24] отмечается, что полученные авторами растворы полифторолефинов на основе ТФПЭ, ГФПП, хлортрифторэтилена, фторированных алкил- или арил-виниловых эфиров, хорошо хранятся, при необходимости легко фильтруются. В качестве растворителей предлагаются метилизобутилкетон, гептан-2-он, монометиловый эфир пропиленгликоля ацетата или их комбинации. Благодаря введению в число сополимеров алкенилсилановых мономеров (соединения типа  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OEt})_3$ , где  $n = 0, 1$ ), конечное покрытие приобретает хорошую адгезию к подложке и может применяться в однослойном «самогрунтующемся» покрытии.

Сообщается о способе получения стабильного антикоррозионного покрытия по магнию и его сплавам с помощью модифицированного полисилоксаном фторуглеродного покрытия, которое

наносится на кремнийорганический грунт [25] из раствора, что позволило получить простое в технологическом обращении покрытие с хорошими значениями адгезии.

В другой работе [26] в качестве плёнкообразующего предлагаются растворы полифторолефинов, полученных сополимеризацией 1,3,3,3-тетрафторпропилена и винилидендифторида, которые наносятся на фосфатированные металлические поверхности.

Авторам [27] удалось получить стабильное покрытие из раствора полифторолефина, на основе гексафторпропилена, содержащего нерастворимые микрочастицы другого фторопласта.

В ряде работ [28, 29, 30] упоминается о применении фторсодержащих растворителей, вместе с классическими растворителями при нанесении покрытия. Отмечается, что применение фторированных растворителей снижает кратерообразование. Кроме того, фторированные растворители повышают в целом растворимость фторсодержащих полимеров, видимо благодаря принципу «подобное растворяется в подобном». Из фторированных растворителей применение нашли гексафторкилол  $C_6H_4(CF_3)_2$ , HCFC225 (дихлорпентафторпропан), HCFC141b (дихлорфторэтан), CFC316 (2,2,3,3-тетрахлор-гексафторбутан) и некоторые перфторалкил-алкиловые простые эфиры общей формулы  $C_nF_{2n+1}-O-Alk$  (например  $C_4F_9O-Et$ ,  $C_6F_{13}O-iPr$ ).

Помимо использования перфторированных полимеров в чистом виде, они находят применение в качестве самостоятельной, нерастворимой полимерной добавки к другим связующим (уретановым, акриловым и т.п.), из которых формируется плёнка покрытия. На конечные свойства таких плёнок, помимо природы самого полимера, сильно влияет дисперсность его частиц. В этом случае можно говорить о физическом введении фторопластов (в иностранной литературе “blending”) в плёнку покрытия. Встречается довольно много сообщений о получении подобных «смешанных» окрашивающих композиций, среди них есть как водо-, так и органоразбавляемые составы.

Одним из примеров получения блендированного покрытия является работа авторов [31]. Они сообщают о получении «супергидрофобного» органоразбавляемого покрытия смешиванием перфторполимера на основе поливинилидендифторида с полиметилметакрилатом и неорганическими наполнителями.

В работе [32] сообщается о получении покрытия с хорошими показателями по стойкости на основе водоразбавляемого уретанового латекса, блендированного с фторопластами на основе FEVE и/или PTFE. К особенностям их разработки

можно отнести получение специально модифицированного нанодисперсного силикагеля и последующее его применение в окрашивающей рецептуре.

Одним из примеров получения противопожарного атмосферостойкого покрытия на основе функционального акрилатного латекса является работа [33]. В ней авторы получают связующее путём полимеризации классических мономеров вроде метилметакрилата, циклогексилметакрилата, 2-гидроксиэтилакрилата в присутствии акриловой кислоты, с последующим блендированием полученного латекса с коммерчески доступными полисилоксанами Symac US 120 (акриловый силикон) и Fluonate K 700 (фторполимер).

Фторсодержащие полимерные связующие в авиационных ЛКМ чаще всего применяют в основном слое покрытия, хотя не редки сообщения об их применении в составе грунтов [34, 35] или в качестве последнего, ламинирующего слоя [36–38]. Так, в работе [34] сообщается о разработке «бесхроматного» водоразбавляемого грунта, применённого для окрашивания поверхностей из алюминиевых сплавов, на основе полиамид/имидного связующего, модифицированного частицами ПТФЭ. На этот грунт наносится водоразбавляемое основное покрытие из дисперсии ПТФЭ в акрилатном латексе.

В работе [37] ламинирующий фторсодержащий слой формировали благодаря фторсилановым соединениям общей формулы  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OAlk)_3$ , например  $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OMe)_3$ . Фторсилановое покрытие наносилось из раствора на основной слой, имеющий свободные гидроксильные группы (это модифицированные полиакрилаты, уретаны или FEVE полимеры). Благодаря образованию химических связей между ламинирующим и основным слоем, конечное покрытие получается прочным и стойким ко многим корродирующим факторам.

В работе [36] сообщается о разработке многослойного термостойкого покрытия, в котором на грунт наносятся 2 разных фторсодержащих слоя. Верхний ламинирующий слой на основе ПТФЭ может содержать мелкодисперстные (около 3 мкм) неорганические частицы нитридов или карбидов кремния, бора и других термостойких пигментов. Предложенное покрытие может применяться для разных подложек: металлических (включающих сталь, алюминий, медь), а также керамических и стеклянных.

В работах [39, 40] китайские авторы сообщают о разработке нескольких рецептов теплоизоляционной радиационной краски, которые немного различаются по химическому составу связующего (на основе сополимеров хлортрифторэтилена,



гескафторпропилену с модификациями винилтриэтоксисилоном или N-гидроксиметил акриламидом с поливинилпирролидоном). Общим у этих составов является добавление в плёнку нанопорошка с инфракрасным поглощением. В качестве нанодисперсного инфракрасного пигмента они предлагают порошки торий и иттрий вольфрамовой бронзы. Приводятся примеры методик получения некоторых из разработанных составов.

К частично фторированным ЛКМ относят материалы, имеющие разную природу (полиуретаны, эпоксины, акрилаты и др.), полученные при сополимеризации мономеров, имеющих в своём строении более одного атомов фтора. Фторсодержащие фрагменты молекул полимеров в таком случае часто находятся в боковой цепи. Когда такие полимеры образуют плёнки, фторсодержащие функциональные группы «выталкиваются» из тела покрытия к двум его поверхностям (субстрат/воздух и субстрат/подложка), снижая таким образом свободную энергию на поверхности раздела фаз [41]. Благодаря обогащению фтором поверхностного слоя покрытия, многие его свойства, такие как адгезия к поверхности, смачиваемость, приближаются к свойствам поверхности из полностью фторированных мономеров, например ПТФЭ. Важно заметить, что частично фторированные материалы если не полностью, то в значительной степени лишены многих известных технологических недостатков перфторированных материалов (трудности нанесения, низкая растворимость и прочие) и, наконец, они дешевле.

В последние годы, судя по возрастающему количеству сообщений в литературе, всё большую популярность приобретает получение частично фторированных полимерных материалов (полиуретанов, акрилатов, кремнийорганических), имеющие в структуре молекулы фторалкильные функциональные группы. Такие материалы по своим свойствам занимают промежуточное положение между классическими «не фторированными» и перфторированными полимерами.

Большой интерес для авиационных ЛКМ представляют материалы, где в качестве основного связующего выступают комбинированные уретан/акрилатные полимеры. Каждый из этих плёнообразующих по отдельности представляет несомненный интерес, а их совместная комбинация, как и ожидалось, приводит к лучшим значениям по многим важным показателям. Несомненным достоинством этих материалов может служить возможность их применения в водоразбавляемых композициях, в литературе их называют уретан/акрилатными латексами. В патентной работе [42] приведён небольшой обзор по методам полу-

чения фторсодержащих уретан/акрилатных латексов из доступных продуктов, выпускаемых крупными зарубежными химическими компаниями.

Сотрудниками ВИАМа была разработана перспективная фторполиуретановая эмаль [43], которая прошла различные испытания в рамках общей квалификации, по результатам которой рекомендована для внешней окраски авиационной техники.

Модифицированные полиакрилаты получают в результате сополимеризации различных (мет)акриловых мономеров. В реакции участвуют классические, функциональные и фторсодержащие мономеры. К классическим мономерам, помимо известных акриловых эфиров, относят (мет)акриловые кислоты, амиды, акрилонитрилы. Функциональные (мет)акрилаты могут иметь в своём строении эпоксидную, гидроксильную или кремнийорганические группы (где R = H, Me).

$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{OR}^2$ , где  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ , глицидиловые эфиры, эпоксидные группы;

$\text{R}^2 = \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ;  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , простые эфиры ди- и полиолов, гидроксильные группы;

$\text{R}^2 = \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ , кремнийорганические группы.

Благодаря наличию активной функциональной группы полиакрилаты получают возможность химической сшивки. Фторсодержащие мономеры содержат большие или малые фторуглеродные фрагменты.

Из недавно опубликованных работ по этой теме можно выделить обзорную статью китайских авторов [44]. Статья о современных способах модификации акрилатных латексов с помощью полиуретанов, фторорганических и кремнийорганических сополимеров и добавок, а также о способах получения и применении химически модифицированного силикагеля. Большим плюсом этой работы можно назвать то, что авторы сопоставили и проанализировали экспериментальные данные, взятые из разных работ и отметили некоторые закономерности в свойствах покрытий на основе уретан/акрилатных латексов.

Во-первых, авторы приводят экспериментальные данные разных работ, сравнивают их и приходят к выводу, что химическая модификация для уретан/акрилатных латексов в целом более предпочтительна, чем блендирование полимеров. Благодаря образованию новых ковалентных (а иногда и водородных) химических связей между частицами полимеров, а также между полимерами и неорганическими наполнителями (силикагелем или оксидами алюминия), покрытия получают большую стойкость к корродирующим факто-

рам. Эти связи могут образовываться благодаря сополимеризации и сшиванию. Образующиеся «гибридные» латексы более устойчивы и гораздо лучше хранятся, чем блендированные, а плёнки из таких материалов обладают лучшими химическими и физическими свойствами. В дополнение к этому – полностью прозрачные плёнки (если такая задача была) удавалось получить только с «гибридными» латексами, с применением блендированных латексов от «дымки» в плёнке избавиться не удавалось.

Во-вторых, отмечается в целом положительное влияние на свойства плёнки модификации полиакрилатных латексов совместным применением фторсодержащих и кремнийорганических соединений. Последние вносят в свойства покрытия характерные для кремнийорганических полимеров особенности: снижают температуру стеклования, модуль упругости, повышая при этом термостойкость. С этой целью при полимеризации вводят кремнийорганические соединения вроде  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OEt})_3$  (где  $n = 0, 1$ ). Винильная или аллильная двойная  $\text{C}=\text{C}$  связь участвует в сополимеризации, а гидролиз и конденсация  $\text{Si}(\text{OEt})_3$  групп приводит к дополнительному кроссшиванию в полимерной матрице, что не только повышает стабильность и механическую прочность плёнки, но также даёт эффект более плотного удерживания фторсодержащих фрагментов на поверхности плёнки, откуда те имеют свойство вымываться со временем.

Как пример к последнему выводу, где применяется модификация акрилатных латексов легко гидролизуемыми кремнийорганическими соединениями, можно привести работу [45]. В ней сообщается о способе модификации гидроксилсодержащих полиакрилатов с помощью кремнийорганического изоцианата  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OEt})_3$ , в строении которого имеются 2 активные химические группы. Любопытно, что, как отмечают авторы, воспроизводимые результаты по качеству покрытия и хорошие показатели по хранению полученных акрилатных латексов, становятся возможными в присутствии совсем незначительных количеств (40-140 ppm) оксидов или солей карбоновых кислот металлов из ряда: цинка, олова, свинца, алюминия, титана или циркония.

Ещё одним примером модификации гидроксил/фторсодержащих полиакрилатов силоксанами является работа [46]. В качестве модифицирующих кремнийорганических соединений авторами предложены циклические силоксаны, такие как октаметилциклотетрасилоксан или гексаметилциклотрисилоксан. Предложенные силоксаны «двухвалентны», что позволяет применять такие соединения в реакциях сшивания.

Заслуживает внимания работа китайских авторов [47], где они предлагают стабильное фторакрилатное УФ-отверждаемое покрытие по алюминиевым подложкам в различном цветовом исполнении.

Китайским автором была разработана и предложена фторакрилат/уретановая система для окраски фюзеляжа и крыльев самолёта, которые наносились на жёлтый цинковый акрил/уретановый грунт [48, 49]. Предлагаемая автором система окраски трёхслойная, органоразбавляемая – помимо грунтовочного, укладываются 2 фторсодержащих слоя. Общая толщина покрытия составляет 100 мкм.

На основе полифторированных акрилатов в качестве связующего с добавлением незначительных количеств (порядка 100 ppm) органических флюоресцентных красителей предложены химо- и термостойкие покрытия по металлам и пластикам [50, 51], излучающие световые волны в жёлтом и синих спектрах. Некоторым вопросам применимости органических флюоресцентных красителей и пигментов во фторсодержащих ЛКМ, их растворимости, совместимости с полимерами в плёнке и т.п. посвящена работа [52].

Что касается фторполимерных покрытий по стеклу, в том числе прозрачных, с хорошими значениями адгезии и химостойкости, в патентной литературе встречается немало сообщений. Принцип построения покрытия в них похож, с некоторыми особенностями у каждого. Основное покрытие представляет собой фторсодержащий акрилатный латекс с не нулевым гидроксильным числом. Его наносят на полиуретановый или эпоксидный грунт [53, 54], либо применяют кремнийорганические добавки к основному гидроксил/фторсодержащему акриловому покрытию, тогда покрытие может наноситься на стеклянные поверхности без предварительной подготовки [55]. Завершающее кросс-сшивание во всех случаях происходит с помощью заблокированных алифатических диизоцианатов (для которых предпочтительна пиразольная или оксимная защита), при непродолжительном нагревании до температур 130–145 °С.

В заключение можно констатировать следующее: фторсодержащие ЛКМ являются бурно развивающейся областью лакокрасочной промышленности. Есть области техники, где эти материалы понемногу вытесняют привычные «не фторированные». Рост производства фторсодержащих ЛКМ неразрывно связан с успехами промышленных технологий производства «малых» фторированных молекул [56–59]. Можно заметить, что за последние 20 лет на рынке появилось большое количество новых фторированных мономеров, реагентов и полупродуктов, выпускаемых

промышленностью тоннажными количествами, которые ещё совсем недавно были недоступны. Разнообразие исходных фторированных соединений и методов проведения реакции их полимеризации даёт огромное поле для исследователя. Богатая возможность химической модификации известных классов полимеров приводит к широкому спектру получаемых материалов, различающихся по своим свойствам и назначению.

*Работа выполнена в рамках реализации стратегического направления 17: «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).*

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 315–327.
4. Логинова Н., Подлеская Н., Трофимов Д. Пластикс. 2014. №3(132). С. 18–24.
5. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №2. Ст.11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 23.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-11-11.
6. Кондрашов Э.К., Малова Н.Е. Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 39–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44.
7. Preparation method of fluorocarbon coating cured at room temperature for corrosion resistance: CN 105419602; 2016.
8. Weather-resistant aluminum alloy-coated steel sheets with crosslinked fluoropolymer conversion coating and their manufacture: JP 2012092421; 2012.
9. Fluoropolymer coating compositions: US 8586677; 2013.
10. Blended fluoropolymer coating compositions with improved impermeability, stain resistance, abrasion resistance, smoothness, and higher contact angles: WO 2009146277; 2009.
11. Blended fluoropolymer coatings for rigid substrates: WO 2010036911; 2010.
12. Fluorine-containing copolymer compositions for water-thinned coatings with good yellowing prevention: JP 2012255097; 2012.
13. One-component curable water-thinned coatings and manufacture of films using them: JP 2013010822; 2013.
14. Highly heat ray-reflective fluoropolymer coating compositions, kits for their preparation, coating process of them, and materials coated with them: JP 2013006897; 2013.
15. Water-based coating composition with good pot life and appearance and two-liquid water-based coating kit: JP 2013001756; 2013.
16. Coating composition for forming coating film with excellent weather resistance and surface smoothness and, a fluorine-containing polymer: JP 2018002880; 2018.
17. Бейдер Е.Я., Петрова Г.Н., Кондрашов Э.К. Пластические массы. 2013. №1. С. 50–52.
18. Метод получения защитного композитного покрытия по магниевым сплавам: пат. 2614917 РФ №0002614917; заявл. 09.02.2016; опубл. 30.03.2017.
19. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Corrosion Science. 2016. 111. P. 175–185.
20. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синебрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Авиационные материалы и технологии. 2013. №52. С. 36–45.
21. Metal surface laser (fluorocarbon coating) surface treatment process: CN 105618359; 2016.
22. Psarski M., Pawlak D., Grobelny J., Celichowski G. Journal of Adhesion Science and Technology. 2015. 29(19). 2035–2048.
23. Шелестова В.А. Материалы, технологии, инструменты. 2010. 15(3). С. 39–51.
24. Fluoropolymer solution for forming a fluoropolymer coating: WO 2017136266; 2017.
25. Anticorrosive coating on magnesium alloy surface: CN 201567375; 2010.
26. Processes for coating substrates with polymers formed from trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene and vinylidene difluoride: WO 2017100492; 2017.
27. Highly water repellent fluoropolymer coating containing fluorinated polymer microparticles: US 8632856; 2014.
28. Coating composition giving coat film with smooth surface: JP 2016204533; 2016.
29. Coating composition for water-proofing and moisture-proofing and method for forming moisture- and water-proof coating layer therefrom: WO 2013168763; 2013.
30. Process for coating a surface with a fluoropolymer in the presence of a fluorinated liquid: WO 2008094724; 2008.
31. Super-hydrophobic wear-resistant coating compositions and preparation method: CN 105385256; 2016.
32. Preparation method of water-based polyurethane fluoropolymer coating: CN 106497373; 2017.
33. Anti-soiling and weather-resistant coating composition: JP 2016060818; 2016.
34. Water-based dispersion compositions for primers, primer layers for fluoropolymer coatings, coating structures, and coated articles: JP 2007269878; 2007.
35. Development of primer specially used for fluorocarbon coating: CN 103589250; 2014.
36. Laminate with heat-resistant multilayer coating including fluororesin top coat layer: WO 2015080152; 2015.

37. Product with coating layer, and production method thereof: CN 104802476; 2015.
38. Fluoropolymer aqueous dispersion compositions with high gloss and good workability in immersion coating, their coating films, and laminates having them: JP 2008024918; 2008.
39. Heat-insulating radiative fluorocarbon coating having ultra-long durability and preparation method thereof: CN 106380950; 2017.
40. Heat-insulated radiation fluorocarbon coating material and manufacture method thereof: CN 106380949; 2017.
41. *Grainger D.W., Stewart C.W.* ACS Symposium Series (2001), 787(Fluorinated Surfaces, Coatings, and Films), 1–14., DOI:10.1021/bk-2001-0787.ch001.
42. Latex paint compositions and coatings: US 20040087709; 2004.
43. *Малова Н.Е., Кондрашов Э.К., Веренинова Н.П., Козлова А.А.* Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 28–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-28-30.
44. *Bao Yan, Ma Jianzhong, Zhang Xue, Shi Chunhua.* Journal of Materials Science. 2015. 50(21). P. 6839–6863. DOI:10.1007/s10853-015-9311-7.
45. Manufacture of hydrolyzable silyl-containing fluoropolymers with good storage stability, compositions containing them, manufacture of the compositions, and coating compositions containing them: WO 2011087095; 2011.
46. Coating material containing siloxane organofluoro-modified (meth)acrylate polymer emulsion: CN 103396687; 2013.
47. Fluorocarbon coating and color aluminum profile material therewith: CN 104449334; 2015.
48. Wing housing with a protective layer: CN 103600566; 2014.
49. Aircraft fuselage shell having protective layer: CN 103600561; 2014.
50. Fluoropolymer coatings containing heat- and solvent-resistant fluorescent indicators: JP 2008169352; 2008.
51. Coating materials indicating coated regions by UV irradiation: JP 2006160933; 2006.
52. Fluorescent fluoropolymer compositions, their manufacture, and their coatings with good recognizability: JP 2005264026; 2005.
53. Process for coating a glass substrate with an aqueous fluoropolymer coating: US 20150086792; 2015.
54. Process for coating a glass substrate with an aqueous fluoropolymer coating: WO 2013158361; 2013.
55. Hydroxy-functional fluoropolymer based aqueous coating composition and coating process: WO 2013158360; 2013.
56. *Каблов Е.Н.* Российский химический журнал, 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
57. *Каблов Е.Н.* Вестник Российской академии наук, 2012. Т.82. №6. С. 520–530.
58. *Каблов Е.Н.* XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. в 5-ти томах. УрО РАН, 2016. С.25–26.
59. *Каблов Е.Н., Старцев О.В.* Авиационные материалы и технологии, 2015. №4.(37) С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52