

ОБЗОР

**РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И БЕЗОПАСНОСТЬ
НА ТРАНСПОРТЕ ЗА СЧЕТ ВНЕДРЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

© 2019 г. В. Я. Шевченко^{1, 2, *}, О. А. Шилова¹,
Т. А. Кочина¹, Л. Д. Барина², О. В. Белый²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский научный центр РАН,
Университетская наб., 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 08.10.2018 г.

После доработки 08.10.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Статья посвящена вопросам применения новых материалов для обеспечения и ресурсосбережения в транспортной системе. В статье представлены разработки в области получения и применения органосиликатных композиций для использования в качестве антикоррозионных покрытий, антиобрастателей, антиобледенителей и др. покрытий в транспортной сфере. Рассмотрены химические механизмы, лежащие в основе получения материалов. Приведены сравнительные данные по использованию различных видов покрытий. Показана перспективность применения органосиликатных материалов в целях ресурсосбережения и снижения негативных воздействий на окружающую среду от транспортной деятельности.

Ключевые слова: транспорт, ресурсосбережение, окружающая среда, антикоррозионные покрытия, антиобледенители, органосиликатные материалы

DOI: 10.1134/S0132665119010074

В рамках Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации проблемам энерго и ресурсосбережения в целях обеспечения устойчивого развития отводится приоритетное значение. Постоянно растущее интенсивное развитие металлоемких отраслей, к которым относится и транспорт (в т. ч. и трубопроводный) ведет к увеличению потерь от различных видов коррозии. В России из-за коррозии ежегодно теряется до 12% общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30% производства металла. Вопросы борьбы с этим процессом являются актуальными и требуют повышения значимости научных исследований в данной области. Все наземные металлические конструкции подвержены атмосферной коррозии под воздействием воздушной влаги. Химическая коррозия это процесс самопроизвольного взаимодействия металла с коррозионной средой с протеканием окислительно-восстановительных реакций. Наиболее распространенным видом химической коррозии является газовая коррозия, которая имеет место и при работе двигателей внутреннего сгорания. Разрушение материалов в итоге приводит к износу различных транспортных объектов и может быть причиной аварий на транспорте. Около четверти аварий на газовых и нефтепроводах вызвано коррозией. По данным американской компании “Соггро” в течение первых 8 лет эксплуатации трубопроводов происходит около 3 аварий, а через

17 лет уже 94 аварии [1, 2]. Потери от коррозионных процессов очень значительны, но в России нет их объективной оценки за последние десятилетия.

Кроме коррозии для водных видов транспорта характерны процессы обрастания металла водорослями и микроорганизмами. Наличие обрастаний на днищах судов и подводных сооружениях могут на какое-то время уменьшить процесс общей коррозии, но под слоем обрастания увеличивается, так называемая, “язвенная коррозия”. Продукты коррозии обнаруживаются практически на поверхности всех металлов, в том числе и на низкоуглеродистых и низколегированных сталях, алюминиевых сплавов и латуней.

Морское и пресноводное обрастание является источником серьезных экономических и экологических проблем. Ежегодно тратятся миллиарды долларов на профилактику морского обрастания. Эти затраты были бы еще больше, если бы не предпринимались меры защиты. Имеется целый ряд методов и химических соединений для борьбы с организмами биообрастателями [3–6]. К наиболее эффективным антиобрастателям были отнесены органические соли олова и меди, а также никеля. Но следует отметить, что они являются активными токсикантами для обитателей водной среды. Они накапливаются в тканях и органах и практически не выводятся из организма, а передаются вверх по пищевым цепочкам. Поэтому Международный комитет по защите окружающей среды (Marine Environment Protection Committee of Maritime Organization) в 2003 г. принял решение о запрете использования трибутилолова при изготовлении лакокрасочных композиций для защиты от морского обрастания, а с 2008 г. — отказаться от любых жестких биоцидов.

Важной проблемой современности является обеспечение снижения негативного влияния на экосистему деятельности человека, в том числе, результатов развития, как самой транспортной системы, так и способов защиты инфраструктуры транспортной системы без нанесения вреда окружающей среде [7]. Вопросам разработки и получения новых экологически безопасных защитных материалов придается немаловажное значение, как в нашей стране, так и за рубежом [3–5, 8, 9].

Рассматривая другие виды транспорта, например метрополитен — стратегически важный транспортный объект подземного сооружения, следует отметить наличие в нем таких процессов как массовое развитие бактерий и грибов, опасных не только как разрушителей конструкций, но и как обладающих общетоксическим действием на организм человека. Разработка и применение новых нетоксичных препаратов и покрытий для борьбы с биодеструкторами является актуальной задачей.

Одной из важных проблем в транспортной сфере является проблема создания эффективных антиобледенительных средств, необходимых для обработки самолетов перед взлетом, подвижного состава железнодорожного транспорта, подвижных путей, дорог и тротуаров. Чрезвычайно актуально это для морских судов и других плавсредств, поскольку налипание снега и льда может приводить к аварии.

Разработка и совершенствование различных химических средств, применяемых в транспортном комплексе для обеспечения ресурсосбережения и безопасности в настоящее время является важной задачей. Можно отметить инновационные отечественные разработки ученых Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) [9, 10].

Настоящая статья посвящена обзору разработок ИХС РАН в области инновационных экологически безопасных защитных покрытий для различных поверхностей.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Органосиликатные покрытия были разработаны в ИХС РАН под руководством доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР Н.П. Харитонова (1918–1985 гг.),

Таблица 1. Физико-механические свойства покрытий

Свойства покрытий	Оценка
Адгезия	1–2 балла
Твердость, по прибору ТМЛ с маятником Персоза, усл. ед.	0.31–0.44
Прочность при ударе	40–50 кг см
Прочность при изгибе	5–8 мм

когда в середине прошлого века Институт получил правительственное задание на разработку теплостойких и атмосферостойких (в условиях влажного тропического климата) электроизоляционных покрытий для герметизации проволочных резисторов. В 1962 году им был предложен термин “органосиликатные материалы”, а с 1978 г., с введением в действие новых технических условий, эти материалы стали называться органосиликатными композициями.

В понятие “органосиликатные” вкладывался особый смысл – отличительное качество этих материалов в ряду полимерных, керамических, стеклокерамических, стеклокристаллических композитов и их способность сочетать ценные функции составляющих компонентов. В научной литературе термин “органосиликатные” взаимозаменяем термином “гибридные” [11]. Термин “гибридный” (англ. hybrid materials) означает, что материалы получены “за счет взаимодействия химически различных составляющих (компонентов), чаще всего органических и неорганических, формирующих определенную (кристаллическую, пространственную) структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные свойства и функции исходных структур” [11, 12].

В Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова разработаны органосиликатные композиции для создания атмосферостойких, противокоррозионных термостойких, морозостойких, антиобледенительных и электроизоляционных покрытий [13–17]. Особенности структуры и состава органосиликатных материалов обеспечивают покрытиям, герметикам, клеям комплекс весьма ценных свойств, сохраняющихся в широком диапазоне температур (60–600°С) (см. табл. 1).

В зависимости от состава органосиликатные покрытия выдерживают воздействие масла, бензина, агрессивных сред (кислота, щелочь), условий тропического и арктического климата, радиации.

Необходимо отметить высокую силу сцепления (адгезию) органосиликатных материалов с металлическими и неметаллическими поверхностями, что позволяет им обеспечивать защиту металлов и их сплавов, дерева, бетона, железобетона в агрессивных атмосферных условиях. Долговечность покрытий из органосиликатных композиций оценивается сроком до 20 и более лет.

Причины высокой физико-механических свойств органосиликатных покрытий кроются во взаимодействии наполнителя и кремнийорганической матрицы. Это взаимодействие возникает уже на стадии механической обработки в шаровой мельнице. Происходят сложные физико-химические процессы, приводящие к измельчению силикатов, образованию дефектов структуры силикатов и их некоторой аморфизации, возникновению активных центров по местам разрыва связи Si–O в силикатной решетке, механодеструкции полиорганосилоксанов с расщеплением связи Si–O–Si, а также к химической прививке (хемосорбции) молекул полиорганосилоксанов к силикатным частицам (рис. 1).

Предпосылками такого взаимодействия являются: полярный характер силоксановой связи Si–O, близкие или совпадающие параметры этих связей в кристаллической решетке силикатов и молекулах полиорганосилоксанов (табл. 2), высокая подвиж-

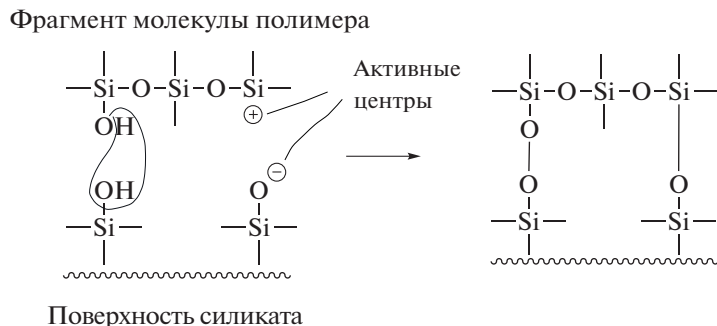


Рис. 1. Схема взаимодействия компонентов органосиликатной композиции.

ность сегментов молекул полимера, наличие гидроксильных групп OH на поверхности силикатных частиц и в полимере (рис. 1).

Важной особенностью органосиликатных покрытий является их способность отверждаться без термической обработки и даже при низких температурах, вплоть до -20°C .

При холодном формировании покрытий применяются сшивающие агенты. Отвердители можно разделить на три вида: каталитические – отвердитель выполняет роль катализатора; химические – между отвердителем и кремнийорганическим полимером образуется химическая связь (рис. 2); активирующие – отвердитель, взаимодействуя с другим веществом (например, влагой воздуха) образует катализатор отверждения.

Наиболее используемыми отвердителями являются: тетрабутоксититан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) $_4\text{Ti}$, полибутоксититанат $[-\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2-]_n$, гексаметилендиаминотриэтоксисилан $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, (АГМ-3) и аминопропилтриэтоксисилан $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (АГМ-9).

Возможность холодного формирования органосиликатных покрытий значительно расширило область их применения: в частности для защиты трубопроводов различного назначения, металлоконструкций от атмосферной коррозии, сварных швов и околоварной зоны монтажных соединений. Органосиликатными композициями покрыты железобетонные и металлические конструкции мостов и транспортных тоннелей в Санкт-Петербурге.

Разработаны радиационно-стойкие органосиликатные покрытия (табл. 3). Они превосходят штатную эмаль ПФ-218 по коэффициенту дезактивации в 2–4 раза, по коэффициенту активации в 4–7 раз; по стойкости к отмывающим растворам – выдерживают до 5 циклов. Радиационно-стойкие органосиликатные покрытия рекомендуются для специальной защиты сооружений и оборудования. Благодаря высокой радиационной стойкости органосиликатные покрытия были использованы для окраски контейнеров для транспортировки обработанного топлива.

Таблица 2. Сопоставление характеристик силоксановых связей в силикатах и полиорганосилоксанах

Параметры связей	Силикаты	Полиорганосилоксаны
Длина, Å	1.60	1.64
Валентные углы Si–O–Si, град	130	130
Ионная составляющая, %	~50	~50

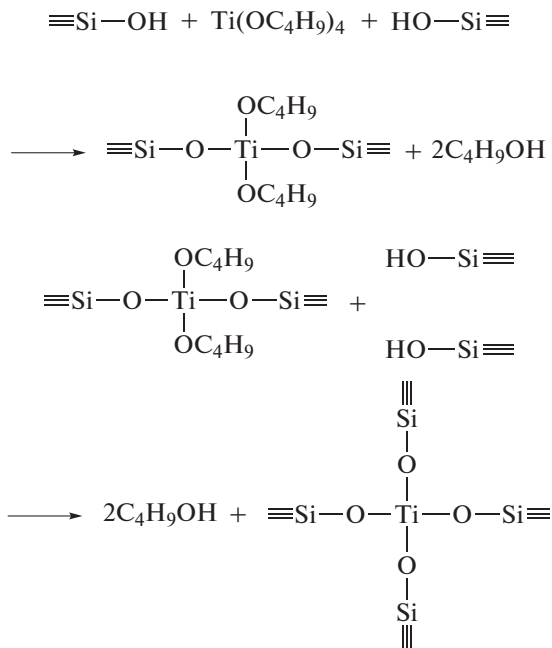


Рис. 2. Химические реакции, обеспечивающие взаимодействие между компонентами органосиликатной композиции при холодном отверждении с участием химического отвердителя $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Органосиликатные антиобледенительные покрытия. Одной из важнейших задач, которую можно решить применением органосиликатных покрытий, является защита металлических конструкций от коррозии и обледенения, особенно при их эксплуатации в районах со сложными климатическими условиями, в том числе для Крайнего Севера.

Для металлических конструкций, эксплуатирующихся в районах холодного климата, была разработана антиобледенительная органосиликатная композиция ОС-56-11 [15–17]. Свойства полученных органосиликатных покрытий сравнивали с традиционно применяемыми перхлорвиниловыми эмалями. Испытания были проведены в районе Кольского полуострова. Анализ результатов показал, что органосиликатные покрытия по сравнению с перхлорвиниловыми эмалями позволили: уменьшить толщину снежного покрова в 1.6–1.8 раз, снизить скорость его нарастания в 1.6–1.7 раз, увеличить скорость схода покрова до полной очистки изделия в 1.9–2.0 раз; снизить адгезию льда к поверхности покрытия в 2–3 раза; снизить максимальную толщину покрова на изделиях с 50 мм до 30 мм.

Таблица 3. Сравнительная таблица радиационной стойкости и температуроустойчивости органосиликатных и лакокрасочных покрытий

Условия работы	Органосиликатные покрытия	Эпоксидные покрытия
Поток нейтронов, н/см ²	10 ²¹	10 ¹⁴
Температура, °С	150	90
Время работы, ч	20000	3000

Полимерной основой органосилоклатного материала является смесь двух термодинамически несовместимых полисилоксанов разного строения [15–17]. В результате самопроизвольного разделения связующего образуются два различающиеся по функциональному назначению слоя. Противокоррозионные и прочностные свойства обеспечивает нижний слой (на основе разветвленного олигомера полидиметилфенилсилоксана). Верхний слой (на основе линейного неполярного олигомера полидиметилсилоксана), обладающий низкими значениями поверхностной энергии и коэффициента трения, повышенной гидрофобностью, обуславливает антиобледенительные свойства всего покрытия. Силоклатный наполнитель (тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) экранирует воздействие внешних факторов, усиливая “барьерную” защиту покрытия. Оксиды Fe, Cr, Zn являются противокоррозионными. Оксид циркония, обладающий большой плотностью, способствует более качественному разделению полисилоксанов в связующем.

Существенно промышленное внедрение органосилоклатных композиций ОС-56-11, обеспечивающих гладкую поверхность покрытий [16]. В качестве пленкообразователя для органосилоклатной композиции выбрана смесь полиорганосилоксанов, состоящая из разветвленного кремнийорганического полимера (лак КО-921) и линейного полидиметилсилоксанового каучука СКТН марки А.

Определение гидрофобных свойств полученного покрытия (путем измерения критического угла скатывания капли воды с поверхности покрытия) показало, что покрытие имеет угол скатывания 22–35 градусов, в то время как лакокрасочные покрытия ХВ-518 и ХВ-124 обладают существенно более высоким углом скатывания (42–70 и 45–50 градусов, соответственно). Это подтверждает высокую гидрофобность и, является предпосылкой хороших антиобледенительных свойств у органосилоклатного покрытия ОС-56-11с.

Авторы [16] сообщают, что при исследовании в природных условиях (Крайний Север, морской климат) в течение трех лет велось наблюдение за степенью обледенения элементов радиотехнических устройств с покрытием ОС-56-11с по сравнению со штатным покрытием ХВ-518. Наблюдение показало, что в случаях применения покрытия ОС-56-11с интенсивность обледенения заметно ниже (в 6 раз) и образовавшийся слой льда значительно легче удаляется. Другие защитные свойства опытного и штатного покрытия идентичны.

Органосилоклатное покрытие является гидрофобным (краевой угол равен 100° – 110° , угол скатывания 22° – 35°). В настоящее время все более популярными становятся антиобледенительные покрытия с гидрофобной поверхностью [18, 19]. При использовании как лакокрасочных, так и органосилоклатных покрытий с супергидрофобной поверхностью основной проблемой остается долговременное сохранение супергидрофобных свойств.

Антиобледенительные покрытия, получаемые по золь-гель технологии. Для получения супергидрофобных кремнийорганических покрытий был использован золь-гель метод. Покрытия наносили из золь-гель композиций, получаемых смешением золь на основе метилтриэтоксисилана (МТЭОС) с нанодисперсным наполнителями – аэросилами [20, 21]. Использовали коммерческие аэросилы А-300 и R-972, а также специально синтезированные аэросилы, поверхность которых была модифицирована фторалкоксисиланами разного состава. Аэросилы вводили в золи в виде суспензий в этиловом спирте с концентрацией 0.025 г/мл. Проведенные исследования показали существенное влияние гидрофобизированных аэросилов, в т. ч. с фторсодержащими группами на его поверхности, на увеличение величины угла смачивания [21] (табл. 4).

Еще больший эффект по увеличению степени гидрофобности дало использование смеси коммерческого гидрофобизированного аэросила с фторсодержащими мономерами [22], синтезированными в Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук по методике [23]. Введение в золи вместе с гидрофоби-

Таблица 4. Показатель гидрофильности/гидрофобности поверхности покрытий в зависимости от свойств поверхности аэросила, введенного в пленкообразующий золь

Свойства аэросилов	Угол смачивания, в градусах
Коммерческий аэросил марки А-300, удельная площадь поверхности, м ² /г 380 ± 30	~130
Коммерческий аэросил марки R-972, удельная площадь поверхности: 110 ± 20, содержание углерода: 0.6–1.2%	~148
Аэросил специального синтеза, полученный в результате модифицирования поверхности аэросила А-300 гидроксилсодержащим фторалкоксисиланом HO-(CF ₃) ₂ C-NH-(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ [20, 21]	~128
Аэросил специального синтеза, полученный в результате модифицирования поверхности аэросила А-300 фторалкоксисиланом CF ₃ CH ₂ OCH ₂ Si(OCH ₂ CF ₃) ₃ без гидроксильных групп [20, 21]	~151
Покрытие без аэросила	~85

зорованным аэросилом R-972 10 масс. % фторполимера – метил-(3,3,3-трифторпропил)-бис-(2,2,2-трифторэтокси)силана CF₃CH₂CH₂SiMe(OCH₂CF₃)₂ позволило увеличить краевой угол до 156°–158°, а угол скатывания уменьшить до 5°–15° по сравнению с покрытиями, полученными из золь с аэросилом R-972, но без фторполимера, где краевой угол равнялся 151°, а угол скатывания – 20° [21]. Использование фторсодержащего мономера метил-(2,2,2-трифтор-1-трифторметил-этоксиметил)-бис-(2,2,2-трифтор-1-трифторметил-этокси)силана (CF₃)₂CH₂SiMe(OCH(CF₃)₂)₂ с большим количеством фторсодержащих групп позволило еще больше увеличить угол смачивания до 163°–165° и, что особенно важно, существенно уменьшить угол скатывания до 2°. Адгезия покрытия к подложке по методу решетчатых надразов составила 1 балл.

Показано, что с увеличением количества фтороуглеродных групп в модифицирующем соединении (гидрофобизаторе) улучшились гидрофобные свойства покрытия, и уменьшилась его поверхностная энергия, став меньше поверхностной энергии воды. Наличие супергидрофобности является предпосылкой хороших антиобледенительных свойств.

Механизм антиобледенительного действия непосредственно связан с гидрофобностью поверхностного слоя, которая регулируется поверхностной энергией и структурой. В идеале, капли, попадающие на супергидрофобную поверхность, должны иметь минимальную площадь контакта с поверхностью [24, 25]. При отрицательных температурах капли воды, замерзая, формируют приконтактный слой льда, который образуется не сплошной ледяной слой с высокой адгезией, а рыхлый нижний слой со структурой, повторяющей форму капель воды. Минимальная площадь контакта должна обеспечивать слабую адгезию льда к покрытию. При механической деформации траектория развития трещины в ледяном слое будет проходить по границе льда с покрытием в зоне слабых сил взаимодействия, и ледяной покров будет растрескиваться, приводя к самоочищению поверхности металла. Минимальная адгезия к металлическим конструкциям позволит предотвратить последствия обледенения, обеспечит их очистку и позволит снизить вероятность эксплуатационных проблем, в том числе, на железной дороге.

Основная задача, которая до настоящего времени остается нерешенной в отношении супергидрофобных покрытий, полученных по золь-гель технологии, это обеспечение высоких механических свойств. В первую очередь, это повышение стойкости покрытий к истиранию и увеличение длительности сохранения супергидрофобных свойств.

Авторы [26] установили, что очень важен подходящий выбор гидрофобизаторов (fluoro- and hydrocarbon surfactants фтор- и углеводородные поверхностно-активные вещества) для обеспечения долговечности супергидрофобных покрытий, предназначенных для долгосрочного контакта с кислыми и щелочными водными растворами. Было обнаружено, что покрытия с химически адсорбированными сурфактантами довольно стабильны в кислых ($\text{pH} = 1$) и щелочных ($\text{pH} = 13$) растворах, хотя они являются не столь долговечными, как при контакте с водой. Авторы [26] показали, что использование физически адсорбированных поверхностно-активных гидрофобизаторов, обеспечивает высокую стабильность при кратковременном контакте с водными растворами кислот и щелочей. Химически адсорбированные покрытия более химически устойчивы при контакте со щелочными и кислыми средами по сравнению с физически адсорбированными. Важно, чтобы и при взаимодействии с водой, в том числе морской, или с водными растворами кислот и щелочей обеспечивался гетерогенный режим смачивания, и он не переходил в гомогенный режим, при котором устанавливается большая площадь фактического контакта поверхности с жидкостью по сравнению с режимом гетерогенного смачивания. Это приводит как к усилению процессов коррозии, так и к усилению силы сцепления льда с защищаемой поверхностью [24–27].

Наши исследования (проведенные совместно с сотрудниками климатической станции Института Физико-Технических Проблем Севера имени В.П. Ларионова СО РАН) супергидрофобного покрытия, полученного из золя на основе МТЭОС с добавками гидрофобизатора (аэросила марки R-972) и фторполимера $(\text{CF}_3)_2\text{CHON}_2\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$, нанесенного на стеклянную подложку, в условиях Крайнего Севера (Якутск, 9 месяцев, перепады температуры $-50\dots+40^\circ\text{C}$) показали сохранение достаточно высоких адгезионных характеристик: 2 балла (против 1 до тестирования) и сохранение высокой гидрофобности (контактный угол 120° против 165° исходного до тестирования). Наблюдается исчезновение супергидрофобных свойств.

Противообрастающие покрытия. В [3] предложен новый подход использования в качестве наполнителей для лакокрасочных композиций оксидов переходных металлов (Fe, Co, Mn, редкоземельных элементов) в концентрациях, нетоксичных для морских организмов, что препятствует прикреплению морских обрастателей, но не вызывает их гибели.

Актуальным является усовершенствование традиционных лакокрасочных технологий, в т. ч. за счет применения нанотехнологий. В дополнение к высокодисперсным наполнителям вводят наночастицы различного размера и разной пористости. Мезопористые сферические частицы кремнезема, наносферы, можно использовать для контролируемого высвобождения биологически активных веществ из противообрастающих покрытий [28]. Оптимизация соотношения объемного высвобождения с локальным молекулярным транспортом в рамках мезопор является важным концептуальным и практически значимым шагом в направлении создания контролируемой доставки биологически активных веществ, в данном случае к поверхности покрытий. Актуальным является контролируемое изменение структуры покрытий, скорости вымывания противообрастательных добавок и сохранение их активности в течение всего срока службы покрытия. Этого можно достичь, используя золь-гель технологию, которая позволяет формировать агрегационные структуры – золи, в пространственную сетку которых можно вводить легирующие и модифицирующие добавки (соли металлов, нанодисперсные порошки и т.п.), чтобы придать получаемым продуктам золь-гель синтеза (покрытиям, композиционным материалам) необходимые свойства [9, 29]. Введение наночастиц биоактивных металлов (Co, La) и солей этих металлов, препятствующих прикреплению биообрастателей, а также вещества, способствующего постепенному саморазмыванию лакокрасочного слоя, уменьшает степень обрастания в 2 раза.

В настоящее время проводятся исследования по увеличению гидрофобных свойств противообрастательных покрытий, в результате которых удалось получить покры-

тия с краевым углом смачивания 140° – 150° [30]. Применение супергидрофобных покрытий для защиты от морского обрастания это новая страница в исследованиях в этой области [5, 6, 30]. Влияние такого фактора, как супергидрофобность, на морское обрастание требует дальнейшего тщательного изучения.

Покрытия, стойкие против плесени. Гидрофобизация является методом защиты камня от разрушения. В течение нескольких десятков лет для защиты зданий и сооружений из камня используют метод защиты и гидрофобизации с помощью кремнийорганических соединений, т. к. проникновение воды в толщу камня является одним из основных разрушающих факторов [31].

Важнейшей тенденцией современности является биоремедиация, т. е. борьба с загрязнениями окружающей среды без причинения дополнительного вреда [32–36]. В случае защиты каменных зданий и сооружений это отказ от сильно действующих ядовитых веществ (жестких биоцидов), попытка замены ядохимикатов на другие методы защиты, оказывающие существенно меньшую нагрузку на окружающую среду. Хорошей альтернативой жестким биоцидам являются фотосенсибилизирующие добавки, которые способны генерировать активные формы кислорода, например, диоксид титана в кристаллической модификации анатаза. Диоксид титана и покрытия, содержащие это вещество, способны под влиянием ультрафиолетового излучения придавать поверхности супергидрофильные свойства.

Среди тенденций последнего времени можно отметить более бережное отношение к каменным реставрационным материалам, особенно к памятникам культуры. На станциях метрополитена, особенно в Москве и Санкт-Петербурге. Для очистки поверхности достаточно часто используют мягкие методы обработки поверхности (лазерная очистка, латексные пленки).

Остро стоит проблема необходимости долговременных наблюдений не только за последствиями воздействия окружающей среды (воздействие агрессивной воздушной среды, наличие солей в осадках и в почве и т.п.), но и за результатами химического воздействия на структуру камня. Необходима оценка изменения оригинальной структуры камня под воздействием очищающих и защищающих реагентов или других методов воздействия, оценка степени деградации материала покрытий и консолидирующих (упрочняющих) компонентов, оценка влияния гидрофобизирующих и др. реагентов. Намечается положительная тенденция к унификации методик исследований и национальных стандартов.

Основными трендами текущих исследований, выделенных в обзоре, выпущенном в Трудах Getty Conservation Institute (GCI) (Los-Angeles, USA) в 2010 г., являются [32]: учет изменения климата; усилия – редки, а разрушение – постоянно; использование волонтеров в деле консервации памятников культуры; интернет, где дается оценка исследований и комментарии; биомиметические поверхности – применение лучших характеристик живых организмов при разработке новейших материалов); нанотехнологии. В качестве защиты камня от биодеструкции можно рассматривать разработку долговременной защиты камня нетоксичными покрытиями, в том числе самоочищающимися.

Специалисты Института химии силикатов совместно с исследователями из Санкт-Петербургского государственного университета более десяти лет занимаются проблемой создания экологически безопасных покрытий для защиты каменных поверхностей от разрушения, прежде всего, от биодеструкции [8, 10, 37–40].

Для формирования основы покрытий – матриц, в структуре которых равномерно распределены и закреплены биоциды, использованы эпоксидно-силоксановые и эпоксидно-титанатные золь-гель композиции. В качестве мягких биоцидов успешно апробированы дифталоцианин лютеция, наноалмаз детонационного синтеза, а также выпускаемые промышленностью фотосенс и наноразмерный порошок диоксида титана в форме анатаза [8, 10, 37–40]. Антимикробное и антифунгицидное действие

Таблица 5. Биоактивность эпоксисиликатных покрытий в зависимости от концентрации детонационного наноалмаза (ДНА) в золях (в баллах)

Концентрация ДНА в золях, мас. %	Вид гриба			
	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	<i>Cladosporium sphaerospermum</i>	<i>Ulocladium chartarum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0.05	8–9	4–5	7–8	8–9
0.10	7–8	4–5	3–4	5–6
0.15	1–2	3–4	1–2	3–4
0.20	0–1	0–1	0	1–2
0.25	0	0	0	0–1

большинства из перечисленных биоактивных добавок, кроме детонационного наноалмаза, основано на их способности под действием ультрафиолетового облучения выделять активные формы кислорода. Происходит ингибирование развития плесневых грибов, которые являются основными биодеструкторами камня. Механизм действия детонационного наноалмаза менее понятен, поскольку он оказывает антифунгицидное действие на целый ряд микромицетов плесневых грибов даже без воздействия света.

Влияние природы и концентрации биоцидов на жизнеспособность и развитие микромицетов на поверхности нанокомпозиционных покрытий можно видеть в табл. 5 [38, 39].

Для подтверждения наличия антимикробной активности в синтезированных покрытиях было проведено испытание вариантов с 0.15–0.25% содержанием детонационного наноалмаза в условиях городской среды на скульптуре из каррарского белого мрамора. Различные участки поверхности скульптуры были покрыты эпоксидно-силоксановыми покрытиями, содержащими детонационный наноалмаз и без них, а также оловоорганическим покрытием, содержащими жесткий химический биоцид, допускаемый в настоящее время для защиты объектов культурного наследия [39].

Испытания показали, что эпоксидно-силоксановые покрытия, модифицированные наноалмазами, проявляют ингибирующий эффект в отношении биодеструкторов мрамора. Внешние признаки биологической колонизации на обработанных участках поверхности не были обнаружены. В пробах, отобранных через год после проведения обработки неповреждающим методом (отпечаток с поверхности на искусственную питательную среду), в вариантах с детонационным наноалмазом зафиксировано лишь слабое развитие нескольких видов микромицетов при низкой численности колониеобразующих единиц. Развитие таких грибов было поверхностным и могло происходить только за счет осаждения на обработанной поверхности атмосферных загрязнений, служащих источником питания для грибов. Выявленные грибы не изменяли свойства поверхности памятника. Наибольший биоцидный эффект был получен в варианте “Эпоксидно-силоксановое покрытие, модифицированное 0.20 мас. % детонационного наноалмаза” и сопоставим с результатами применения жесткого химического биоцида – оловоорганического покрытия. На необработанном участке памятника отмечено активное развитие биодеструкторов (сразу нескольких темно- и светлоокрашенных микромицетов). Полученные данные подтверждают существование биоцидного эффекта тестируемых покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди первостепенных задач по обеспечению ресурсосбережения и безопасности на транспорте можно выделить необходимость разработки и исследования новых материалов и покрытий для защиты от загрязнений и биодegradации, мониторинг состо-

яния объектов транспорта и анализ методов и подходов при проведении ремонтных работ, выработку долговременной стратегии для проведения таких работ.

В Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, используя основы кремний-органической химии, золь-гель технологии и лакокрасочной технологии, разработаны антиобледенительные, противообрастающие, антикоррозионные и биостойкие покрытия для защиты различных материалов от коррозии, биодеградации, обледенения и морского обрастания. Разработанные материалы могут быть использованы для защиты транспортных средств.

Важнейшей тенденцией современности является биоремедиация – борьба с загрязнениями окружающей среды без причинения дополнительного вреда. При разработке защитных биоактивных покрытий основной проблемой являются соблюдение экологической безопасности. Необходимо отказаться от применения жестких биоцидных добавок в составе покрытий. Для увеличения эффективности защитного действия против биодеградации и обледенения применяются новые методы и подходы. Разрабатываются и внедряются новые биоцидные и фотокаталитические добавки, используются достоинства гидрофобных, супергидрофобных и супергидрофильных поверхностей.

Работа частично финансировалась из средств проекта “Научные основы новых технологий экологически безопасных защитных покрытий от обледенения и биодеградации в условиях Арктики” по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН “Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баранова Л.Д., Белый О.В., Забалканская Л.Э.* Фундаментальные проблемы единого транспортного пространства РФ. СПб.: Изд-во “Элмор”, 2012. 110 с.
2. *Каблов Е.Н.* Инновационные разработки ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. № 1(34). С. 3–33.
3. *Раилкин А.И.* Колонизация твердых тел бентоносными организмами. СПб.: Изд-во С.-Петербург. Ун-та, 2008. 427 с. [Railkina A.I. Original Russian text in *Kolonizatsiya tverdykh tel bentonosnymi organizmami (Colonization of solids by benthic organisms)*. St. Petersburg: Publishing House, St. Petersburg State University Press, 2008. 427 p.].
4. *Hellio C.* Advances in marine antifouling coatings and technologies (Woodhead publishing series in metals and surface engineering). UK: Woodhead Publishing, 2009. 784 p.
5. *Cao S., Wang J.D., Chen H.S., Chen D.R.* Progress of marine biofouling and antifouling technologies. Review // *Chines Sci. Bull.* 2011. V. 56. № 7. P. 598–612.
6. *Дринберг А.С., Калинин Т.В., Уденко И.А.* Технология судовых покрытий. М.: ЛКМ-пресс, 2016. 672 с.
7. *Белый О.В., Баранова Л.Д., Забалканская Л.Э.* Экологические аспекты устойчивого развития высокоскоростного железнодорожного транспорта. СПб.: Наука, 2018. 159 с.
8. *Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu., Shilova O.A.* Biogenic crystal genesis on a carbonate rock monument surface: the main factors and mechanisms, the development of nanotechnological ways of inhibition / *Minerals as Advanced Materials II* / Ed. Krivovichev S.V./Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. P. 401–413.
9. *Шилова О.А., Кручинина И.Ю., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Слошнова Е.М.* Инновационные разработки в области защитных покрытий // *Фундаментальная и прикладная гидрофизика.* 2015. Т. 8. № 4. С. 72–75.
10. *Шевченко В.Я.* Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // *Российские нанотехнологии.* 2008. Т. 3. № 11–12. С. 36–47.
11. *Кудина Е.Ф.* Органосиликатные материалы (обзор) // *Материалы. Технологии. Инструменты.* Т. 18. (2013). № 4. С. 31–42.
12. *Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов [Электронный ресурс].* 2013. Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article723>. Дата доступа: 26.08.2013.
13. Патент РФ № 2520481. Органосиликатная композиция / Г.С. Буслаев, Т.А. Кочина / заявка № 2012151419 от 30.11.2012. Опубликовано 27.06.2014. Бюл. № 18.

14. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Проскурина О.И. Органосиликатные покрытия, содержащие двуазмещенный алюмофосфат, для теплостойкой электроизоляции // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 395–399.
15. Красильникова Л.Н. Кремнийорганические соединения и материалы на их основе / Ответственный редактор: Рейхсвельд В.О., доктор химических наук / Материалы Академии наук СССР. Ленинград, “Наука”, Ленинградское отделение, 1984.
16. Патент № 2156786. Композиция для антиобледенительного покрытия / Красильникова Л.Н. и др. / Заявка 98124088 от 30.12.1998; Опубликовано: 27.09.2000. Бюл. № 27.
17. Корноухова Н.С., Кротиков В.А., Красильникова Л.Н., Чуппина С.В., Шнурков Н.В. Применение антиобледенительного покрытия для радиотехнических устройств // Технологии. Оборудование. Материалы Приложение к журналу: Экономика и производство. 1999 № 7. Электронный ресурс: <http://ckbrm.ru/index.php?page=17>.
18. Бойнович Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // Вестник Российской академии наук. 2013. Т. 83. № 1. С. 10–22.
19. Ludmila Boinovich, Alexandre M. Emelyanenko, Vadim V. Korolev, and Andrei S. Pashinin. Effect of wettability on sessile drop freezing: when superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay // | Langmuir 2014, 30, 1659–1668. doi 10.1021/la403796g
20. Shilova O.A., Proskurina O.I., Antipov V.N., Hamova T.V., Yesipova N.E., Pugachev K.E., Ladilina E.Yu., Kruchinina I.Yu. Sol-gel synthesis and hydrophobic properties of a friction reducing coating for use in high-speed miniturbogenerators // Glass Physics and Chemistry. 2014. Т. 40. № 3. P. 419–425.
21. Khatova T.V., O. Shilova A., Krasilnikova L.N., Ladilin E.Yu., Lyubova T.S., Batenkin M. A., Kruchinina I. Yu. Sol-gel synthesis and research of water repellency of the coverings received with use of the modified aerosils // Glass Physics and Chemistry. 2016. Т. 42.
22. Шилова О.А., Цветкова И.Н., Красильникова Л.Н., Ладиллина Е.Ю., Любова Т.С., Кручинина И.Ю. Синтез и исследование супергидрофобных, антиобледенительных гибридных покрытий // Транспортные системы и технологии Сетевой многопредметный научный журнал (Тр. 3-й Международной научной конференции “Магнитолевитационные транспортные системы и технологии” (МТСТ’15)) [Transportation Systems and Technology. 2015. С. 91–98. Вып. 1(1). С. 100–109. – Электронный ресурс: <http://www.transssyst.ru>.
23. Ladilina E. Yu., Lyubov T.S., Semyonov V.V., Kursky Yu.A., Kuznetsova O.V. Fluorinated dialkoxsilana. Formation of complexes with aminopropyltriethoxysilane and receiving the clear films // News of Academy of Sciences. Chem. Ser. 2009. № 5. P. 990–997.
24. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russian Chemical Reviews. 2008. V. 77. № 7. P. 583–602.
25. Chu Z., Seeger S. Superamphiphobic surfaces // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 2784–2798.
26. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 481 (2015). P. 167–175.
27. Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovskiy A.G., Boinovich L.B. Nanosec-ond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion // Appl. Surf. Sci. 332 (2015). P. 513–517.
28. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине // Под общ. ред. акад. РАН Шевченко В. Я., акад. РАН Киселева О.И., проф. Соколова В.Н. СПб: Химиздат, 2015. 367 с.
29. Патент РФ № 2606777. Лакокрасочная композиция для защиты подводных поверхностей от обрастателей / Шилова О.А., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Шевченко В.Я. / Заявка № 2015113420 от 10.04.2015, зарег. 27.10.2016. Бюл. № 30.
30. Заявка на изобретение № 2016138887 от 03.10.2016. Лакокрасочное супергидрофобное покрытие / Шилова О., Ефимова Л.Н., Кручинина И.Ю., Шевченко В.Я. / положительное решение о выдаче патента.
31. Воронков М.Г., Шорохов Н.В. Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Рига: Изд-во АНЛатв. ССР. 1963. 190 с.
32. Doehne, E.F. and Price, C.A. Stone Conservation: An Overview of Current Research, 2010, 2nd ed. 175 p.
33. Kugel A., Stafslin S., Chisholm B.J. Antimicrobial coatings produced by “tethering” biocides to the coating matrix: a comprehensive review // Progr. Org. Coating. 2011. V. 72. № 3. P. 222–252.
34. La Russam. F., Ruffolo S.A., Rovella N., Belfiore C.M., Palermo A.M., Guzzi M.T., Crisci G.M. Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage // Progress in Organic Coatings. 2012. P. V. 74. 186–191.
35. Quagliarini E., Bondioli F., Goffredo G.B., Cordoni C., Munafó P. Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone // Construction and Building Materials. 2012. V. 37. P. 51–57.

36. *Aflori M., Simionescu B., Bordanianu I.-E., Sacarescu L., Varganici C.-D., Doroftei F., Nicolescu A., Olaru M.* Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones // *Science and Engineering B*. 2013. V. 178. P. 1339–1346.
37. *Власов Д.Ю., Архипова М.А., Долматов В.Ю., Маругин В.М., Рябушева Ю.В., Франк-Каменецкая О.В., Челибанов В.П., Шилова О.А.* Влияние “мягких” биоцидов на развитие микроорганизмов в условиях эксперимента // *Проблемы медицинской микологии*. 2006. Т. 8. № 2. С. 26 [Vlasov, D. Yu., Arkhipova, M. A., Dolmatov, V. Yu., Marugin A. M., Ryabusheva Yu. V., Frank-Kamenetskaya O. V., Chelibanov O. V., Shilova O. A. Effect of “Mild” Biocides on the Development of Microorganisms under Experimental Conditions, *Probl. Med. Mikol.*, 2006, V. 8. № 2. P. 26–27].
38. Пат. РФ № 2382059. Композиция для получения биологически стойкого покрытия / Шилова О.А., Хамова Т.В., Михальчук В.М., Власов Д.Ю., Долматов В.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Маругин А.М / № 2008135258/04; заявл. 21.08.2008; опубл. 20.02.2010, Бюл. № 5. 7 с.
39. *Хамова Т.В., Шилова О.А., Власов Д.Ю., Рябушева Ю.В., Михальчук В.М., Иванов В.К., Франк-Каменецкая О.В., Маругин А.М., Долматов В.Ю.* Биоактивные покрытия для каменных материалов на основе эпоксисилоксановых золь, модифицированных наноалмазами // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48. № 7. С. 803–810.
40. Патент РФ № 2518124. Композиция для получения матрицы с фотокаталитической активностью / Шилова О.А., Хамова Т.В., Власов Д.Ю., Маругин А.М., Франк-Каменецкая О.В. / 2011135713/04, Приоритет: 22.08.2011, опубл. 10.06.2014 Бюл. № 16.
41. *Дашко Р.Э., Власов Д.Ю., Шидловская Р.Э.* Геотехника и подземная микробиота. СПб.: Геореконструкция, 2014. 280 с.