

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»  
(ЧГУ им. И. Н. Ульянова)

На правах рукописи



Кириллов Александр Анатольевич

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ И  
СИЛИЛУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

2.6.11. Технология и переработка  
синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор  
Кольцов Николай Иванович

Чебоксары 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) .....	11
1.1 Общая характеристика термостойких лакокрасочных материалов .....	11
1.2 Силилорганические смолы и методы их получения .....	21
1.3 Физическая модификация силилорганических смол .....	31
1.4 Химическая модификация силилорганических смол.....	34
1.5 Современные способы получения лакокрасочных материалов с использованием силилорганических смол .....	38
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	43
2.1 Характеристики исходных веществ, материалов, полупродуктов .....	43
2.2 Объекты исследования .....	47
2.3 Методы исследования.....	50
ГЛАВА 3. ЛАКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ И СИЛИЛУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ .....	55
3.1 Синтез полиметилфенилсилоксановой смолы .....	55
3.2 Лаки на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных алкоксисиланов.....	65
3.3 Лаки на основе полиметилфенилсилоксановой смолы.....	73
и акриловых сополимеров .....	73
3.4 Синтез силилуретановых олигомеров.....	80
ГЛАВА 4. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ, СИЛИЛУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК.....	93
4.1 Лакокрасочные материалы на основе полиметилфенилсилоксановой смолы ...	93
4.2 Лакокрасочные материалы на основе СУО-И.....	107
4.3 Промышленный синтез силилуретановых олигомеров и лакокрасочных материалов на их основе.....	110

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....	150
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 .....	151

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

2,4-ТДИ – 2,4-толуилنديизоцианат

3-APTES – 3-аминопропилтриэтоксисилан

3-APTMS – 3-аминопропилтримэтоксисилан

ASi – алкоксисиланы

АД – декоративные свойства

АЗ – защитные свойства

ГМДИ – 1,6 – гексаметилендиизоцианат

ГПХ – гелъпроникающая хроматография

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИФДИ – Изофорондиизоцианат

КО ЛКМ – кремнийорганические лакокрасочные материалы

КО ЛКП – кремнийорганические лакокрасочные покрытия

<sup>1</sup>H ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ИБС – изобутиловый спирт

ЛКМ – лакокрасочные материалы

ЛКК – лакокрасочные композиции

ЛКП – лакокрасочные покрытия

ЛП – лаковые покрытия

МДНВ – массовая доля нелетучих веществ

МТХС – метилтрихлорсилан

ОКЛ – орто-ксилол

ПМФС – полиметилфенилсилоксановая смола

СМБ – сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата

СУО – силилуретановые олигомеры

СУО-Г – силилуретановые олигомеры на основе ГМДИ

СУО-Т – силилуретановые олигомеры на основе 2,4-ТДИ

СУО-И – силилуретановые олигомеры на основе ИФДИ

ПАВ – поверхностно-активные вещества

TEOS – тетраэтоксисилан

ФТХС – фенилтрихлорсилан

$n^D$  – показатель преломления

$\sigma_{сж}$  – прочность при сжатии

$\sigma_p$  – условная прочность при растяжении

$\epsilon_{отн}$  – относительное удлинение

$\sigma_{раст}$  – прочность при растяжении

E – модуль упругости

H – твердость

$T_{всп}$  – температура вспышки

$T_d$  – температура деструкции

$T_c$  – температура стеклования

$T_{пл}$  – температура плавления

$T_{пр}$  – температура полураспада

$E_{дисс}$  – энергии диссоциации

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Для защиты металлоконструкций, подвергающихся воздействию физико-механических и высоких температурных нагрузок, используют термостойкие лакокрасочные покрытия. Для их изготовления широкое распространение получили силилорганические лакокрасочные материалы (ЛКМ). Однако покрытия на основе таких ЛКМ обладают невысокой эластичностью, адгезией и физико-механическими свойствами. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на повышение эксплуатационных свойств ЛКМ и лакокрасочных покрытий (ЛКП). Разработке термостойких ЛКМ посвящены работы отечественных ученых Андриянова К.А, Коршака В.В., Хананашвили Л.М., Артамонова Г.Л., Яковлева А.Д., Михайлина Ю.А и др., а также зарубежных исследователей Frazier A.D, A.G., Buhler K., Rochow E.G., Robeyns C., Ronald H., Hurd C.V., Baney R.H. Перспективным направлением улучшения эксплуатационных свойств ЛКП является модификация различными химически активными добавками силилорганических олигомеров, которые выполняют пленкообразующую роль в составе ЛКМ. В качестве таких добавок целесообразно использовать алкоксисиланы, акрилаты и диизоцианаты, которые позволят повысить эластичность, адгезионные и физико-механические свойства термостойких ЛКП.

Для получения ЛКП с высокой термостойкостью применяются ЛКМ на основе пространственно сшитого полиметилфенилсилоксана (ПМФС), основные цепи которого состоят из атомов кремния и кислорода с высокой энергией диссоциации Si-O-Si связи (453,6 кДж/моль). Модификация ПМФС алкоксисиланами (ASi) и акрилатами позволит уменьшить время высыхания ЛКМ и повысить физико-механические свойства ЛКП. Химическая модификация ПМФС диизоцианатами должна увеличить эластичность ЛКП, предотвратить их растрескивание и повысить защитные свойства в процессе эксплуатации при высоких температурах, не снижая при этом их термостойкости.

**Цель** настоящей работы заключается в разработке ЛКМ и термостойких ЛКП на основе ПМФС, модифицированного различными химическими добавками, с получением покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами.

Для достижения обозначенной цели были поставлены следующие **задачи:**

- синтез и выявление оптимальных условий получения ПМФС;
- получение ЛКП отверждением ПМФС низкомолекулярными алкоксисиланами и изучение физико-механических свойств покрытий;
- разработка ЛКП модификацией ПМФС акриловыми сополимерами (СМБ) и изучение свойств покрытий;
- синтез и исследование силиуретановых олигомеров (СУО) на основе ПМФС и диизоцианатов;
- разработка термостойких ЛКМ на основе СУО, комбинации наполнителей и технологических добавок с выявлением оптимальных составов.

**Объектами** исследования явились ПМФС, низкомолекулярные алкоксисиланы, акриловые сополимеры, диизоцианаты различного строения, СУО, ЛКМ и ЛКП.

**Методология и методы исследования.** Методология исследований включала сбор и анализ литературных данных, проведение заранее спланированных и предварительно обоснованных исследований. В ходе выполнения исследований использовались современные методы: инфракрасная спектроскопия, гель-проникающая и газовая хроматографии,  $^1\text{H}$  ЯМР – спектроскопия, стандартизированные методы анализа ЛКМ и ЛКП. Для ПМФС, модифицированного алкоксисиланами и акриловыми сополимерами, и ЛКМ исследовались физико-химические свойства: вязкость, массовая доля нелетучих веществ, плотность и время высыхания. Контроль за ходом реакций синтеза СУО осуществляли методом инфракрасной спектроскопии и газовой хроматографии. Для подтверждения химической структуры СУО использовалась  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия. Молекулярно-массовое распределение ПМФС и СУО исследовалось методом гель-

проникающей хроматографии. Для ЛКП изучались физико-механические свойства: твердость, прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, адгезия, прочность при ударе, эластичность.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов исследований, обеспечивается использованием комплекса современных методов и новейшего оборудования, подтверждается их хорошей воспроизводимостью и согласованностью.

#### **Научная новизна работы.**

- определено влияние при синтезе ПМФС мольного соотношения мономеров в смеси фенилтрихлорсилана с метилтрихлорсиланом и изобутанола с водой. Выявлено, что повышение мольной доли изобутилового спирта приводит к образованию силанола с меньшим содержанием ОН-групп, что минимизирует протекание побочных реакций, а увеличение содержания фенилтрихлорсилана в смеси с метилтрихлорсиланом приводит к уменьшению реакционной способности образующихся эфиров с водой, тем самым уменьшая вероятность образования высокосшитого кремнийгеля при синтезе ПМФС;

- проведен сравнительный анализ влияния реакционноспособных метокси- и этокси- групп  $ASi$  при высыхании ПМФС, показавший, что функциональность и активность алкоксисиланов позволяет в широких пределах варьировать технологические и физико-механические свойства ПМФС;

- впервые синтезированы СУО взаимодействием ПМФС с диизоцианатами различного строения с установлением взаимосвязи свойств полученных олигомеров со строением диизоцианатов.

#### **Практическая значимость.**

Показана эффективность применения ряда алкоксисиланов и акриловых сополимеров при формировании ЛКП на основе ПМФС. На основе ПМФС и промышленных диизоцианатов синтезированы силилуретановые олигомеры (СУО-И, СУО-Г, СУО-Т), которые апробированы в качестве пленкообразующих в составе ЛКМ. Установлено, что ЛКП на основе СУО-И

обладают повышенными физико-механическими и адгезионными свойствами. Разработана технология изготовления СУО-И, которая внедрена на ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) с получением опытно-промышленной партии в количестве 600 кг. Полученный олигомер апробирован в качестве пленкообразующего в составе ЛКМ на лакокрасочных предприятиях НПФ «Эмаль» (г. Канаш), АО «Морозовский химический завод» (г. С-Петербург) и ООО «Элкон» (г. Новочебоксарск).

**Положения, выносимые на защиту:**

- выявление оптимальных условий синтеза ПМФС;
- исследование влияния алкоксисиланов и СМБ на свойства ЛКМ и ЛКП на основе ПМФС;
- синтез, структура и свойства СУО на основе ПМФС и диизоцианатов;
- исследование ЛКМ и термостойких покрытий на основе СУО;
- исследование влияния направленной модификации активными добавками ПМФС на физико-химические и физико-механические свойства ЛКМ и ЛКП;
- разработка промышленной технологии получения ЛКМ и термостойких ЛКП на основе СУО.

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях: XV международная конференция молодых ученых и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021); 74-й, 75-й, 76-й, 77-й Всероссийских научно-технических конференциях студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2021, 2022, 2023, 2024); 2-ая всероссийская научная конференция преподавателей и студентов ВУЗов с международным участием (Казань, 2021); V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2021); XIX Международная молодежная научная конференция «Научному прогрессу – творчество молодых» (Йошкар-Ола, 2024).

**Работа выполнена** на кафедре физической химии и высокомолекулярных соединений химико-фармацевтического факультета ФГБОУ ВО «Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова». Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Разработка основ получения наноструктурированных композитов на основе комбинации эластомерных эпоксидных матриц и дисперсных наноразмерных частиц» (проект № FEGR-2023-0012).

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 12 научных публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертаций, 1 патент РФ на изобретение и 8 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

**Соответствие паспорту специальности.** Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно п. п. 1, 2, 3 области исследования.

**Личный вклад автора** заключается в выборе направления научных исследований, постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов по работе, подготовке публикаций.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Материалы диссертации изложены на 152 страницах машинописного текста, включают 67 рисунка и 39 таблиц, 4 приложения, список литературы содержит 198 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений ЧГУ им. И.Н. Ульянова Н.И. Кольцову, а также доцентам М.В. Кузьмину и О.А. Колямшину, участвовавшим в постановке задач и обсуждении результатов исследования.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

## 1.1 Общая характеристика термостойких лакокрасочных материалов

В настоящее время развитие науки и промышленности привело к тому, что ЛКМ с годами становятся все более востребованным товаром и их мировое потребление постоянно растет [1]. В последнее время существенно изменился ассортимент лакокрасочной продукции, улучшилось её качество. Появилось множество экологически чистых, не загрязняющих окружающую среду ЛКМ. Особенно возросла роль покрытий функционального назначения. Так, в области авиастроения важным требованием считают стойкость покрытия при резком колебании температур, устойчивость к солнечной радиации, недопустимость обледенения в полете и абразивная стойкость [2]. В области космической техники на первом месте стоят термо- и абляционная стойкость, устойчивость к УФ-старению и высокотемпературной солевой коррозии [3]. Судостроение нуждается в эффективных противообрастающих покрытиях, а также составах, ускоряющих движение судов [4]. В настоящее время мировой рынок стойких к высоким температурам ЛКМ постоянно развивается и оценивается примерно 550 млн. долларов при среднегодовой скорости роста 6% [5, 6].

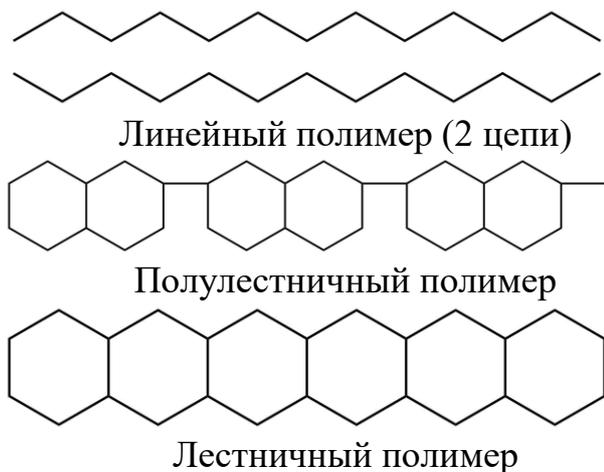
Покрытия функционального назначения по своим свойствам классифицируются по следующему принципу [7]: по внешнему виду (одноцветные и многоцветные, с разной степенью светоотражения, разной фактурой поверхности); по условиям эксплуатации (термо- и морозостойкие, огнезащитные, стойкие к УФ-излучению и радиации, электроизоляционные и токопроводящие, звукоизолирующие, вибропоглощающие, износостойкие, стойкие к биологическим повреждениям и микроорганизмам; достигаемому

целевому эффекту (с оптическими и тепловыми свойствами, с различной величиной граничного взаимодействия (гидрофобные, адгезионно-прочные, антиадгезионные), с разной скоростью переноса жидкостей и газов (газо-, водо-, ионопроницаемые, водо- и химстойкие, устойчивые к действию неполярных жидкостей, как нефтепродукты или жидкое топливо). Термостойкие лакокрасочные материалы и покрытия на их основе способны сохранять свои эксплуатационные свойства при повышенных температурах [8, 9]. В качестве термостойких служат покрытия неорганической природы (силикатные, металлофосфатные, стеклокерамические), полимерные элементарноорганические и органические. Несмотря на то, что по термической стойкости последние уступают первым, но ведущее место по масштабам применения принадлежит им [10].

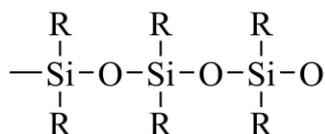
В процессе термозакалки полимерная пленка независимо от факторов воздействия испытывает различные деградиационные процессы. Конвертируемые процессы обусловлены склонностью материалов к размягчению и деформации при нагревании. Необратимые химические изменения в полимерах характеризуются показателем термостойкости. Они обусловлены разрывом молекулярных связей и скоростью протекания реакционных процессов. Определяющее влияние на термостойкость оказывают структура полимеров и строение их цепи. В зависимости от структуры и характера атомных групп полимеры имеют различные значения энергии диссоциации химических связей. Чем она выше, тем более стойким в термическом отношении является полимер [11].

Немаловажной величиной для полимеров является теплоустойчивость, которая определяется температурами физического и фазового переходов полимеров – стеклования ( $T_c$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ). В основном, в термическом отношении более пригодными для эксплуатации считают полимеры с более высокими значениями  $T_c$  и  $T_{пл}$ . Так, лестничные полимеры, в отличие от линейных, имеют полициклическую структуру, состоят не из отдельных цепей, а из двух и более соединенных между собой цепочек. Если в них

частично присутствуют одинарные связи, то такие полимеры называют полулестничными [12, 13].

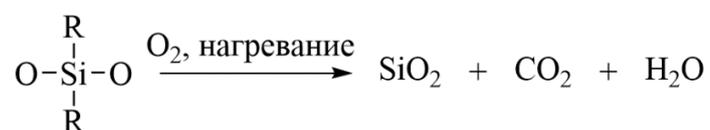


Существует противоречие между жесткостью структуры полимера (энергией диссоциации атомных связей) и его способностью к переработке. К числу термостойких полимеров разной химической природы относятся кремнийорганические, органосиликатные, полиимидные, полиэфиримидные, полиамидоимидные, полибензимидазольные, полипараксилиленовые, полифторолефиновые полимеры. Основная причина – это нерастворимость большинства полимеров, высокие температуры плавления и вязкости расплавов. Нельзя не учитывать и стоимость материалов. Применение многих термостойких полимеров в качестве пленкообразующих сильно ограничивается условиями их эксплуатации. Основным фактором является тонкопленочное состояние и постоянный контакт с окислительной внешней средой, губительно действующей на покрытия при высокой температуре [14, 15]. Пленкообразующей основой термостойких лакокрасочных материалов являются полиорганосилоксаны:



где, R — алкильный или арильный радикал, чаще всего представленный как  $\text{CH}_3$  —,  $\text{C}_2\text{H}_5$  —,  $\text{C}_6\text{H}_5$  —.

Термостойкость полиорганосилоксанов обусловлена особенностями связи Si–O, а также влиянием заместителей, присоединённых к атому кремния. В исследовании [16] отмечается, что силоксановые связи представляют собой один из самых прочных, доступных для кремния. Благодаря относительно низкой поверхностной энергии и высокой устойчивости к атмосферным воздействиям полиорганосилоксаны находят широкое применение в производстве лакокрасочных материалов. Синтез полиорганосилоксанов осуществляется путём гидролитической поликонденсации различных хлорсиланов в среде растворителей. Полученные полимеры различаются молекулярной массой, структурой и природой радикалов, связанных с атомом кремния. Вязкие жидкости включают линейные и разветвлённые полиорганосилоксаны, тогда как высокомолекулярные соединения формируют эластичные или твёрдые материалы. В свою очередь, сшитые и лестничные структуры обладают хрупкостью. При нагревании полиорганосилоксаны подвергаются деструкции, что связано с утратой R-заместителей:

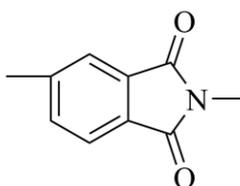


Процесс сшивания и образование полимерной матрицы полиорганосилоксанов происходит при нагревании до 200 °С или химически при использовании различных отвердителей. Преимуществом таких материалов является высокие электроизоляционные свойства, гидрофобность, свето- и атмосферостойкость. Однако пониженная механическая прочность и невысокая адгезия являются недостатком для материалов на основе полиорганосилоксанов. Для исключения этих недостатков кремнийорганические связующие их модифицируют различными органическими плёнкообразующими на основе эпоксидных, акриловых, алкидных полиэфирных смол. Однако это влияет на термостойкость получаемых покрытий [17].

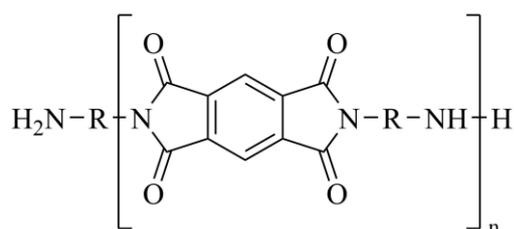
Органосиликатные композиции представляют собой особый класс кремнийорганических материалов, отличающийся комплексным составом. Помимо полиорганосилоксанов и пигментов, в их рецептуры включены наполнители, представленные слоистыми силикатами и металлическими оксидами. Ключевым пленкообразующим компонентом таких систем выступает полиметилфенилсилоксан, тогда как наполнители основаны на природных минералах, среди которых встречаются мусковит, тальк, хризотилловый асбест и другие соединения. Использование подобных наполнителей в органосиликатных составах обусловлено их структурной совместимостью с кремнийсодержащими полимерами. Это выражается в наличии полярных свойств, связи Si–O и сходстве кристаллической решётки в твёрдом состоянии. Практика показала, что силикатные и оксидные наполнители, а также стекло, хорошо смачиваются растворами полиорганосилоксанов и при диспергировании суспензий вступают в физическое (адсорбционное) и механо-химическое взаимодействие с образованием привитых сополимеров. Степень взаимодействия и энергия активации возрастают при нагревании выше 200 °С. Это обеспечивает получение трехмерных, более термостойких покрытий, способных длительно эксплуатироваться при 400 °С. Процесс химического отверждения ускоряется при введении катализаторов. По термостойкости органосиликатные покрытия превосходят таковые на основе полиорганосилоксанов. Так, если ненаполненный полиорганосилоксан полностью теряет механическую прочность при температуре 450 °С, то покрытия с силикатными наполнителями начинают разрушаться выше 500 °С. Термическая устойчивость, а также стойкость к перепаду температур органосиликатных покрытий еще более повышается при использовании в качестве пленкообразователя смесей полиорганосилоксанов с аминоалкилсиланами, особенно в присутствии таких наполнителей, как диоксид, карбид и нитрид кремния [18]. Покрытия, полученные на основе лакокрасочных материалов КО-810, КО-868, КО-811К, КО-813, КО-815 и органосиликатных композиций

ОС-82-01, ОС-82-05, ОС-82-1 08, С-23, Т-11, ВН-30, АС-2 и др. являются наиболее термостойкими [19]. Кремнийорганические и органосиликатные составы являются одними из самых распространенных и относительно дешевых видов термостойкой электроизоляции. Эти материалы применяются для защиты и изоляции различных технических элементов, включая электропроводку, обмотки электродвигателей, термопары, нагревательные элементы, тензодатчики, а также выхлопные системы автомобилей. Они обеспечивают надёжную эксплуатацию изделий в условиях высоких температур: при постоянном воздействии до 300-400 °С и кратковременных пиковых нагрузках, достигающих 600-700 °С [20, 21].

К числу наиболее значимых термостойких полимерных пленкообразующих материалов относятся полиимиды. Эти соединения представляют собой гетероцепные полимеры, характеризующиеся регулярным чередованием ароматических имидных фрагментов в молекулярной структуре, что обеспечивает им высокую термическую стойкость и устойчивость к агрессивным средам.



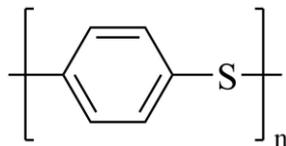
Полиимиды обладают выдающейся термической устойчивостью, что связано с прочностью имидного цикла, обусловленной эффектом сопряжения связей С–N. Их получают путем низкотемпературной поликонденсации ангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, который в две стадии. На первой – путём ацилирования диамина ангидридом тетракарбоновой кислоты в растворе получают полиамидокислоту. На второй – посредством нагревания при 200-350 °С получают полимер [22, 23]:



Процесс образования полиимида включает циклогидратацию (имидизацию) полиимидокислоты. Из-за низкой растворимости как исходных компонентов, так и самой полиимидокислоты, синтез осуществляется в среде сильнополярных растворителей, таких как диметилформаид, диметилсульфоксид и N-метилпирролидон. В лакокрасочных материалах применяют не готовые полиимиды, а растворы полиимидокислоты, что облегчает нанесение. В ходе имидизации растворитель испаряется, способствуя образованию термостойкого полимерного покрытия. Основу полиимидных материалов составляют ангидриды тетракарбоновых кислот и ароматические диамины, при этом свойства конечного полимера определяются составом исходного сырья и условиями проведения имидизации. Частичная замена ароматических соединений на алифатические приводит к существенному снижению термической стабильности полиимидов. Равным образом, введение в цепь полиимидов других фрагментов, например, при синтезе термопластичных полимеров и сополимеров (полиэфиримиды, полиамидоимиды и др.) с целью облегчения их переработки, отрицательно сказывается как на тепло-, так и термостойкости составов [24].

При всем многообразии изготавливаемых полиимидов – линейные (индивидуальные и смесевые), термопластичные и терморезистивные (с активными концевыми и блокированными группами) олигоимиды, полимеры с разной степенью растворимости - для получения лакокрасочных покрытий в основном используют неготовые полимеры, а растворы полиамидокислот в органических растворителях (форполимеры). Для получения покрытий используются отечественные лаки АД-9103, ЛК-1, ЛК-2, из зарубежных - Lars, Pyralin, Skybond и др. Покрытия нашли применение, прежде всего, в электротехнической и электронной промышленности, для лакирования проводов, изготовления интегральных схем, а также защиты элементов космической техники, защиты фюзеляжа сверхзвуковых самолетов и в качестве грунтовочных слоев термостойких покрытий полиимидных клеев [25, 26, 27].

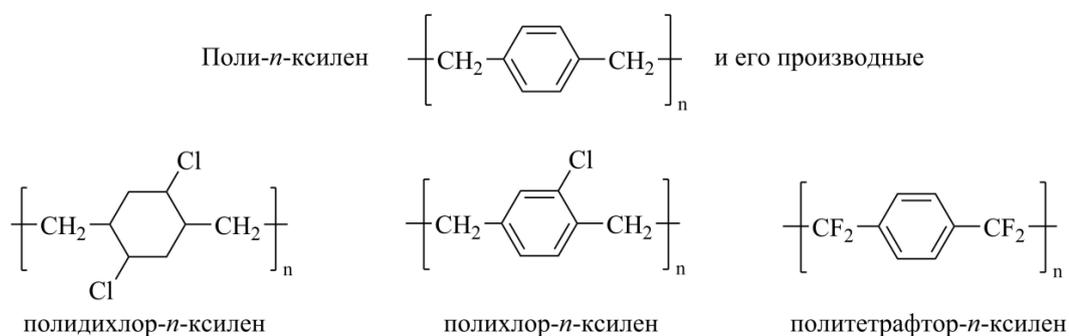
Материалы и покрытия на основе полифениленсульфида, представляющие собой кристаллический линейный полимер, обладающий высокими термо- и химической стойкостью, самозатухаемостью, хорошими физико-механическими показателями, также получили распространение:



В кристаллическом состоянии полифениленсульфид устойчив к воздействию растворителей при стандартных условиях. Однако в подходящей среде и при повышенных температурах он растворяется в хлорированных углеводородах, простых эфирах и кетонах. При снижении температуры растворённый полимер вновь кристаллизуется, образуя органодисперсию [28]. Полифениленсульфид используется как конструкционный материал для изготовления различных изделий и как пленкообразователь для получения термостойких покрытий. Для изготовления изделий переработку полифениленсульфида (прессование, экструдирование) проводят при температурах порядка 370 °С при вязкости расплавов  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  Па·с [29]. Для получения лакокрасочных покрытий применяют два типа материалов: водные суспензии и порошковые составы. При окрашивании водными суспензиями полифениленсульфида последние получают путем диспергирования тонкодисперсного порошка полимера, пигментов, наполнителей, загустителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других добавок в воде. Для получения антиадгезионных покрытий в состав композиций дополнительно вводят порошок фторопласта. Водные суспензии наносят на поверхность способом пневматического распыления или другими методами. В случае окрашивания порошковыми составами первоначально получают порошковые композиции (краски) путем сухого механического смешения порошка полифениленсульфид с термостойкими пигментами и наполнителями. Для получения покрытий краски наносят на предварительно очищенную дробеметной обработкой поверхность в аппаратах кипящего слоя; возможно и

электростатическое нанесение красок на нагретые изделия. Покрытия используют как термостойкие, химстойкие и антиадгезионные. Их применяют для защиты термоэлектрических элементов, емкостей для агрессивных жидкостей, запорной аппаратуры (вентили, фитинги, муфты, работающие в жестких термических и агрессивных условиях), а также в качестве антипригарных покрытий [30].

Покрытия на основе поли-*n*-ксиленов его производных, а также бром-, циан-, алкилзамещенных полимеров получили достаточно широкое применение для получения пленочных материалов, изделий и покрытий с повышенной термостойкостью и другими уникальными свойствами:



Поли-*n*-ксилилены представляют собой кристаллические полимеры. За исключением алкилзамещенных полимеров они не растворяются в растворителях. Растворение происходит при температуре выше 270 °С, причем в таких редких растворителях, как бензилбензоат, метилбензилфенол, хлорированный бифенол. При охлаждении растворов ниже 200 °С полимер осаждается в виде геля. Поэтому это исключает возможность получения из поли-*n*-ксилиленов лакокрасочных составов растворного типа. Температура стеклования поли-*n*-ксилилена 60-70 °С, полифтор-*n*-ксилилена 110 °С, температуры их плавления - 405 и 300 °С, соответственно. Термостойкость поли-*n*-ксилиленов относительно невысока, что обусловлено пониженной стабильностью дибензильных групп в полимерных цепях. Верхняя температура длительной работоспособности поли-*n*-ксилилена в инертной среде составляет 220 °С, на воздухе 100 °С. Для полихлор-*n*-ксилилена эта температура равна 130 °С, а для политетрафтор-*n*-ксилилена – 220 °С.

Термостойкость может быть повышена при введении в композиции антиоксидантов фенольного типа [31]. Получение покрытий по способу пиролитической полимеризации производится с применением специальных вакуумных установок УНБ-1, УНБ-2 и др., включающих стадии нагрева, пиролиза, осаждения и полимеризации. При нанесении покрытий на гладкие, полированные поверхности для улучшения их адгезии изделия предварительно аппретируют, для чего используют, в частности, силаны (винилтрихлорсилан, винилметилдихлорсилан и др.) [32].

Материалы на основе полифторолефинов обладают термостойкостью, химической и морозостойкостью, прочностью при разных температурах, низким поверхностным натяжением и минимальным трением. Термическая устойчивость полифторолефинов связана с высоким значением энергии диссоциации С-Ф связей (почти в полтора раза выше, чем у связей С-С), а также их кристаллическим строением. Отечественная и зарубежная промышленность производит большой ассортимент полифторолефинов - индивидуальных полимеров и сополимеров. Наибольшее применение в технологии покрытий нашли поливинилфторид, поливинилиденфторид, его сополимеры, а также сополимеры тетрафторэтилена с этиленом и другими фторсодержащими мономерами [33, 34].

Для получения термостойких покрытий при применении порошковой технологии наиболее технически и экономически оправданным являются материалы на основе поливинилфторида  $[-CH_2-CF_2-]_n$ , который представляет собой высокомолекулярный кристаллический полимер с содержанием фтора 41,3 %. Степень кристалличности 40-50 %. Температура плавления кристаллических образований 220-230 °С, температура начала разложения в вакууме 290 °С, на воздухе 170 °С. Полимер ниже 100 °С не растворяется в известных растворителях. При охлаждении растворов происходит гелеобразование, обусловленное кристаллизацией полимера [35]. Затруднения, связанные с узким интервалом между ( $T_{пл}$ ) и деструкции ( $T_{д}$ ) поливинилфторида, преодолеваются введением в композиции небольших

количеств так называемых посредников пленкообразования (пластификаторов, «латентных растворителей», лучше твердых), обеспечивающих снижение  $T_{пл}$ , либо введением термостабилизаторов, повышающих термостабильность полимера [36, 37]. Для получения покрытий применяют порошки поливинилфторида с размером частиц не более 400 мкм. Порошковые композиции (краски) получают путем сухого механического смешения компонентов. Нанесение составов на поверхность производят способами электростатического и струйного распыления [38, 39].

## 1.2 Силилорганические смолы и методы их получения

Считается, что силилорганические смолы были открыты Юджином Роховым в 1941 году [40, 41], но нельзя недооценивать огромный вклад советских ученых Андриянова К.А. и Лезнова Н.С. в расширение фундаментальной базы для получения кремнийорганических смол [42, 43, 44, 45]. В 1950-х годах Н.С. Лезнов и его коллеги из компании ВИАМ разработали уникальный метод получения полиорганосилоксанов, не имеющий на тот момент мировых аналогов. Метод основан на алкологолизе органоацетоксисиланов, заменяя традиционный безводный гидролиз органохлорсиланов с последующей поликонденсацией [46]. Его разработка позволила создать и внедрить в промышленное производство различные кремнийорганические соединения, включая метил-, метилфенил- и фенилсилоксановые смолы, а также олигомеры. Одним из полученных материалов является смола К-9, образующаяся в результате конденсации метилсилантриола и фенилсилантриола, применяемая в производстве стеклотекстолитов, клеев и радиотехнических изделий. Смола К-101 синтезируется путем поликонденсации силанолов, выделенных из смеси алкилхлорсилана и четыреххлористого кремния. К-182-82 получают на основе метилсилантриола, образующегося при преобразовании органохлорсилана, и используют в стеклотекстолитах и звукоизоляционных покрытиях. К-133-101 создается путем согидролиза метил- и фенилтрихлорсиланов, что делает его

ценным компонентом кремнийорганических лакокрасочных покрытий и термостойких формовочных композиций. Полиметилфенилсилоксан К-42 применяется в производстве слюдяной изоляции, а также в составе силиконовых лаков марок КО-554, КО-039 и других [47].

Анализ зарубежной и отечественной литературы показывает, что появились сведения о получении полиорганосилазановых смол [48], которые представлены на рис. 1.1.

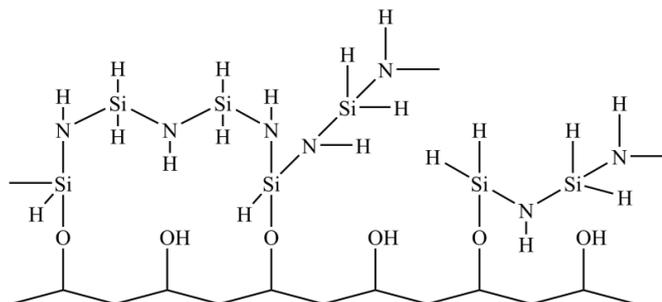


Рисунок 1.1 – Полиорганосилазановые смолы

Отечественные аналоги данного вида смол представлены такими марками как 174-71, 174-72, 174-73, 174-74, «гидросил-01», «полисил-01» и «полисил-04», что привело к расширению понятия кремнийорганических смол введением дополнительной терминологии – полиорганосилазановые смолы.

Методы получения кремнийорганических смол за последние десятилетия были представлены в различных публикациях и патентах, схематично которые можно представить следующим образом, рис. 1.2.

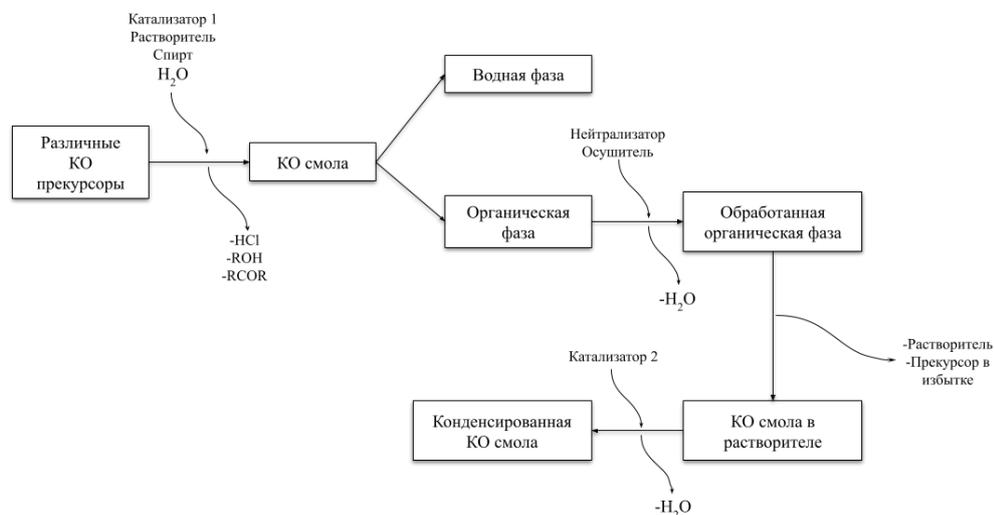


Рисунок 1.2 – Способы получения кремнийорганических смол

Как следует из рисунка 1.2, компоненты с различными функциональными звеньями смешивают в реакторе с водонерастворимым растворителем, катализатором и спиртом. По завершении конденсационной реакции органическую фазу отделяют от водной, затем нейтрализуют и сушат. На конечном этапе во время нагревания в присутствии катализатора происходит конденсация остаточных гидроксильных групп, что позволяет получить смолы, которые сохраняют стабильную структуру в течение длительного времени [49].

Как показано на рисунке 1.3, кремнийорганические смолы представляют собой олигоорганосилоксаны с нелинейной структурой. В их состав входят силсесквиоксаны и их сополимеры, которые могут формировать разветвлённые, лестничные, а также полностью или частично полиэдрические структуры [50].

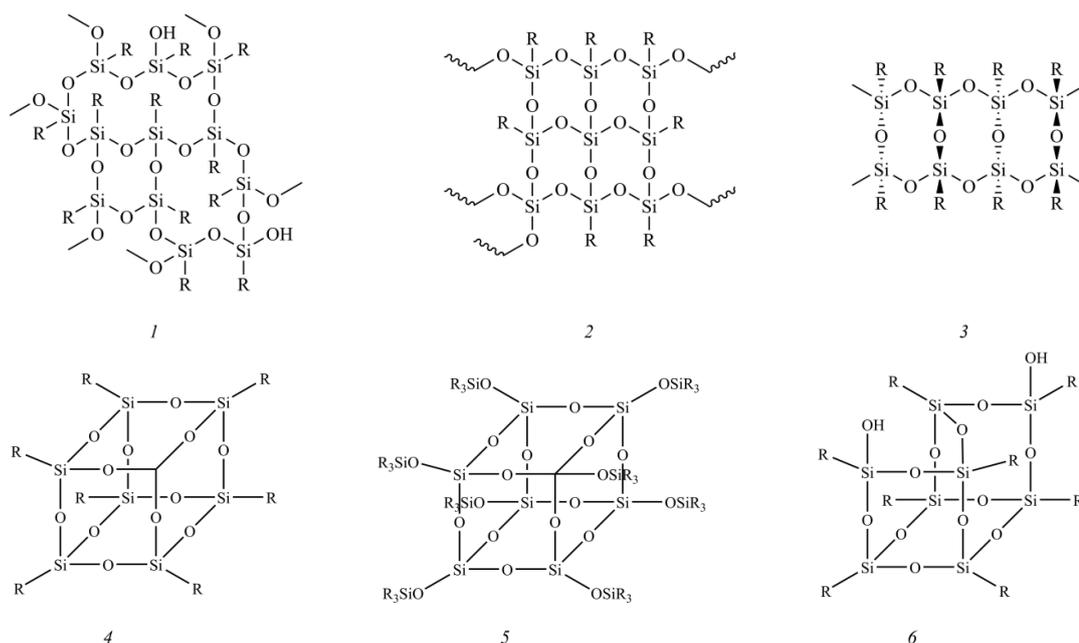


Рисунок 1.3 – Структурные характеристики кремнийорганических смол

Кремнийорганические смолы представляют собой макромолекулярные соединения пространственной структуры с разветвлённой сетью, образованной из первичных структурных элементов, обозначаемых символами M, D, T и Q. Данная классификация была впервые предложена компанией General Electric [51] и основывается на количестве атомов

кислорода, связанных с центральным атомом кремния. Обозначение М соответствует монофункциональной единице ( $R_3SiO_{1/2}$ ), D указывает на бифункциональную единицу ( $R_2SiO$ ), Т обозначает трифункциональную единицу ( $RSiO_{3/2}$ ), а символ Q подразумевает тетрафункциональную единицу ( $SiO_2$ ). Структурные схемы указанных элементов наглядно представлены на рис. 1.4.



Рисунок 1.4 – Обозначения звеньев олигоорганосилоксанов

Характеристики кремнийорганических смол определяются природой органических заместителей (R), величиной соотношения R к Si, соотношением фенильных и метильных групп (Ph/Me), а также молекулярной массой. Основное применение метильных и фенильных радикалов в составе этих смол обусловлено их значительно более высокой термостойкостью по сравнению с иными типами органических заместителей. Из-за высокой термической стабильности и гибкости, смолы, которые имеют фенильные заместители, в большей степени используют для получения термостойких покрытий. Кремнийорганические смолы с метилзамещёнными радикалами в основном используют для гидрофобных и огнезащитных покрытий [52]. Свойства кремнийорганических смол зависят от соотношения R/Si, показывающего соотношение органических групп по всем атомам кремния. В стандартном промышленном исполнении кремнийорганические смолы имеют соотношение R/Si 1,0-1,7. Наибольшее распространение получили кремнийорганические смолы смешанного состава, включающие одновременно фенильные и

метильные заместители у атомов кремния. Причина широкого использования таких смол состоит в сочетании свойств метильных групп, обеспечивающих высокую гидрофобность, низкую пиролизическую потерю массы, химическую стабильность и эластичность при низких температурах, и фенильных заместителей, придающих смолам термическую и окислительную стойкость, высокотемпературную пластичность, отсутствие залипания при комнатной температуре и хорошую совместимость с другими органическими полимерами [53, [54],[55, 56].

### Кремнийорганические смолы и их классификация

Кремнийорганические смолы, выпускаемые в промышленных масштабах, разделяют по типам структурных звеньев; указанная классификация представлена на рис. 1.5.

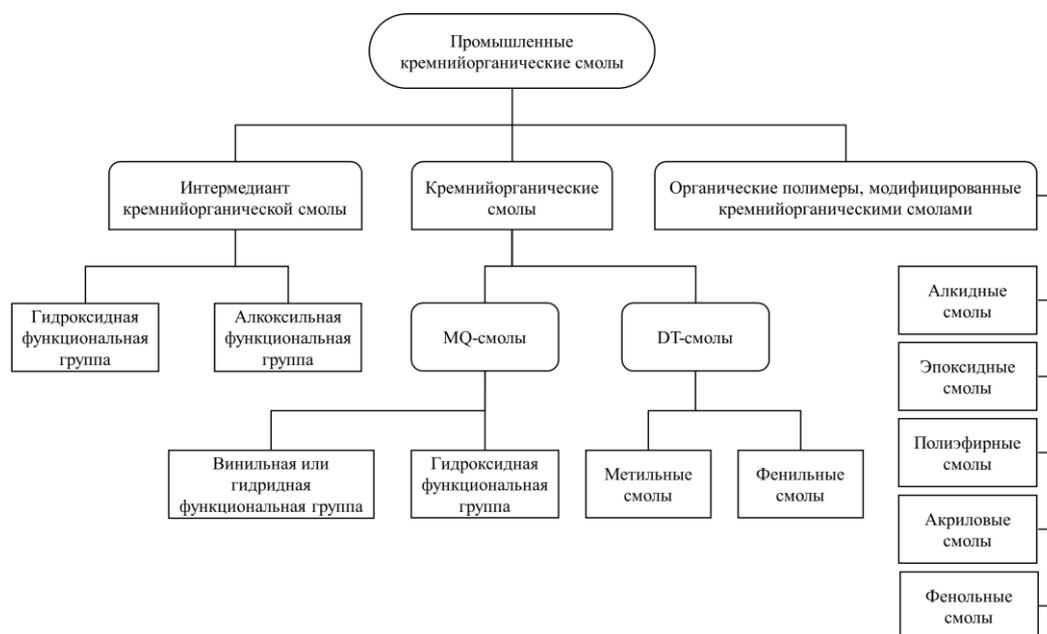


Рисунок 1.5 – Кремнийорганические смолы, выпускаемые в промышленных масштабах

Известно, что кремнийорганические полимеры могут значительно различаться по составу и структуре звеньев, образуя отдельные типы смол, такие как MQ и DT. Помимо этих двух основных типов промышленность выпускает смолы сложного состава, содержащие комбинации звеньев MDT,

MTQ, QDT, MQD и DQ [57]. Среди них особой популярностью пользуются MQ смолы (MQ сополимеры), состоящие исключительно из мономерных звеньев с одной (M) и четырьмя (Q) функциональными группами. Простота и доступность технологии синтеза MQ сополимеров обусловили их широкое применение в качестве модифицирующих добавок в различные полимерные материалы [58]. Анализ зарубежных исследований показывает, что на протяжении последних четырёх десятилетий накоплен значительный объём научных публикаций по синтезу и модификации MQ смол [59]. Разработанные технологии их производства активно защищаются патентами, принадлежащими разным промышленным компаниям. Так, фундаментальную работу по синтезу MQ-смол провела компания Dow Corning Glass в 1944 году [60], а начиная с 1950-ых годов продолжила работы по получению силоксановых смол для промышленного исполнения и дальнейшей коммерциализации [61, 62, 63, 64,65]. Параллельно компании General Electric [66,67 ,68], Toray Silicone [69,70], Shin-Etsu Chemical [71], Wacker Chemie AG [72] и многие другие представители научного сообщества [73, 74, 75, 76, 77,78] в разные годы проводили работу по изучению и получению силоксановых смол различных видов. Анализ отечественной литературы показывает, что методы получения, свойства и области применения MQ смол подробно рассмотрены в обзорных публикациях [79,80], где данные соединения описаны как смолообразные сополимеры или сополимерные силоксаны с кремнийорганическими фрагментами. Основные области применения и практические методы получения, последние представления структуры и свойства смол типа MQ описаны в работах [81,82]. MQ-смолы, которые необходимы для промышленности, имеют молекулярную массу в диапазоне от 1000 до 10000. Различные структуры смол показаны на рис. 1.6 [83].

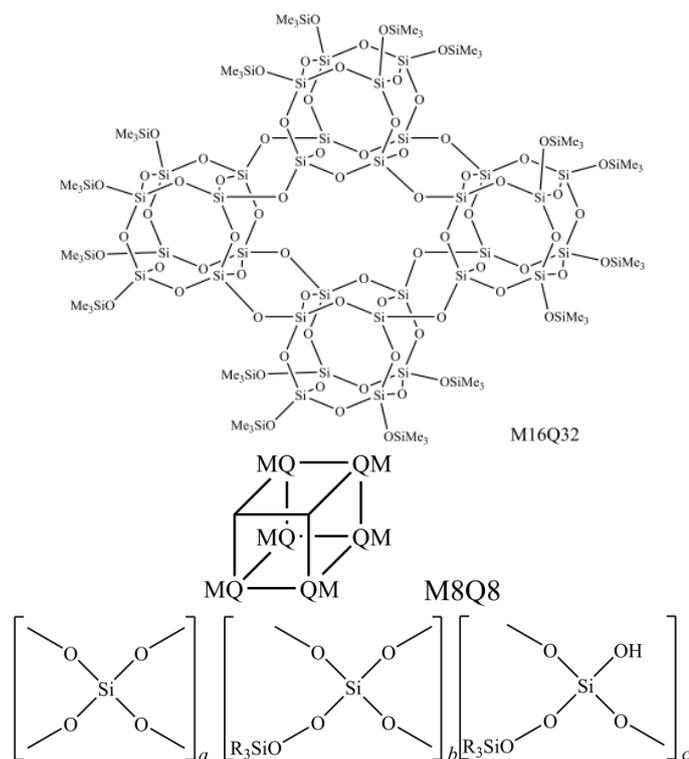


Рисунок 1.6 – MQ-смолы разной формы

Уникальный набор характеристик MQ смол позволяет применять их в качестве усиливающих агентов и функциональных наполнителей в полимерных композициях [84, 85], а также использовать в роли гидрофобизирующих добавок, инициаторов процесса отверждения и агентов сшивания [86] при формировании покрытий. Кроме того, эти смолы нашли применение при создании герметиков, заливочных составов, плёнкообразующих компонентов и связующих веществ, используемых в различных лакокрасочных покрытиях [87, 88, 89]. Широкие функциональные возможности кремнийорганических смол стали причиной их использования авторами [90] для получения керамических материалов. Например, в работе [91] исследованы частицы Tospearl, представляющие сшитые силоксановые структуры, образующиеся путём контролируемых реакций гидролиза и конденсации метилтриметоксисилана. В исследовании [92] рассмотрена кремнийорганическая смола, выступающая исходным материалом для экологически безопасных и не содержащих галогенов огнезащитных покрытий, обладающих улучшенными характеристиками термостойкости и

долговечности. Авторы статьи [93] изучили адгезионный состав, созданный смешением растворов фенольной и кремнийорганической смол, предназначенный для применения во фрикционных композитах. В работе [94] описан синтез ранее не исследованных серосодержащих производных октавинилсилсесквиоксана с метильными и этокси-группами, полученных методом тиолового присоединения. Доказано строение полученных новых и ранее не описанных соединений. Золь-гель методом получены гели на основе серосодержащего производного октавинилсилсесквиоксана с концевыми триэтоксисильными группами и исследованы сорбционные свойства по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

Наиболее широко используемым подходом к синтезу MQ-смол является гидролитическая поликонденсация смеси силанов различной функциональности (моно- и тетрафункциональных) в активной реакционной среде. Главным преимуществом такого подхода служит лёгкость управления соотношением органических и неорганических групп, формирующих конечную структуру полимера. Вместе с тем данный метод характеризуется и рядом ограничений, среди которых наиболее значимым является различие в скоростях гидролиза исходных мономеров (моно- и тетрафункциональных хлор- или алкоксисиланов). Это различие может вызывать образование побочных продуктов гомоконденсации ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , которые представляют собой нерастворимые вещества с высокой степенью пространственной сшивки (кремнийгели). Использование алкоксисиланов в качестве исходного сырья вместо хлорсиланов позволяет эффективно решить проблему нежелательного гелеобразования в процессе поликонденсации. Кроме того, введение различных соединений, выступающих в роли M- и Q-фрагментов, позволяет целенаправленно регулировать структурные и эксплуатационные характеристики получаемых MQ-смол. Этот приём расширяет возможности модификации свойств полимерного материала, однако требует особого внимания к природе органических радикалов (R), которые могут включать скрытые функциональные группы, например,

винильного или гибридного типа [95, 96]. На сегодняшний день метод гидролитической поликонденсации [97] является наиболее распространённым и изученным способом получения MQ-смол, принципиальная схема которого приведена на рис. 1.7.

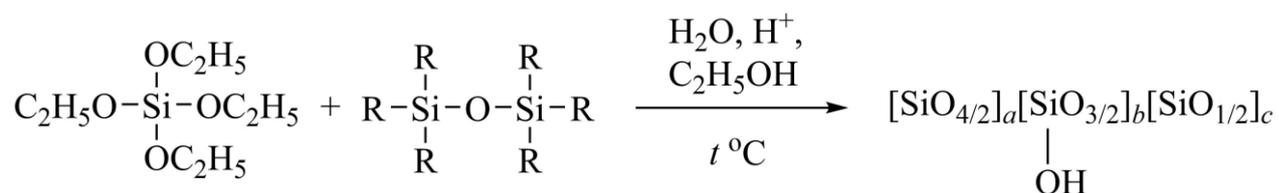


Рисунок 1.7 – Синтез смол методом гидролитической поликонденсации

Также известен метод получения MQ-смол поликонденсацией алкоксисиланов (М и Q) в безводной уксусной кислоте, выполняющей одновременно роль реагента, катализатора и растворителя [98]. Этот способ обеспечивает контроль состава и вязкости конечного продукта, характеризуется низким количеством отходов и простой масштабируемостью. Схема метода представлена на рис. 1.8.

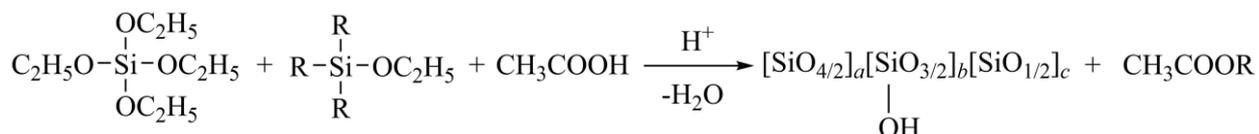


Рисунок 1.8 – Синтез смол методом поликонденсации в активной среде

В исследованиях [99, 100] гидролитической поликонденсацией четырёххлористого кремния с органосиланолятом натрия был синтезирован триорганосилоксисилан. Полученные регулярные олигомеры при нагревании структурируются с образованием MQ-смол, см. рис. 1.9.

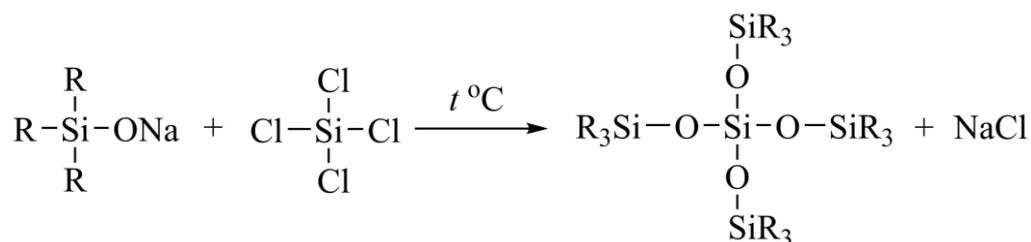


Рисунок 1.9 – Синтез смол методом гидролитической поликонденсации

В ходе данного метода образуются низкомолекулярные смолы, что является его недостатком. Гидролитическая поликонденсация демонстрирует низкую эффективность исключительно для MQ-смол. Однако в [101] при получении смол типов DQ и DT, посредством совместной конденсации тетраэтоксисилана и ацетокситриметилсилана, удалось синтезировать олигомеры с высоким выходом, см. рис. 1.10:

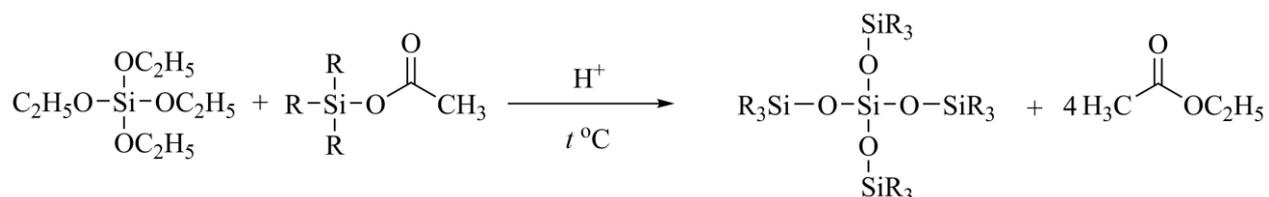


Рисунок 1.10 – Синтез смол методом соконденсации тетраэтоксисилана с ацетокситриметилсиланом

Метод получения MQ-смол, основанный на применении кремниевых кислот, растворимого жидкого стекла и природных силикатов, был разработан давно и остается востребованным [102, 103]. Процесс включает гидролиз силиката натрия, приводящий к образованию кремнезёмного раствора, который затем вводят в реакцию с триметилхлорсиланом. После завершения стадии промывки, нейтрализации и сушки целевой продукт выделяют с использованием хлороформа, а затем подвергают термическому плавлению в интервале температур 140–160 °С [104].

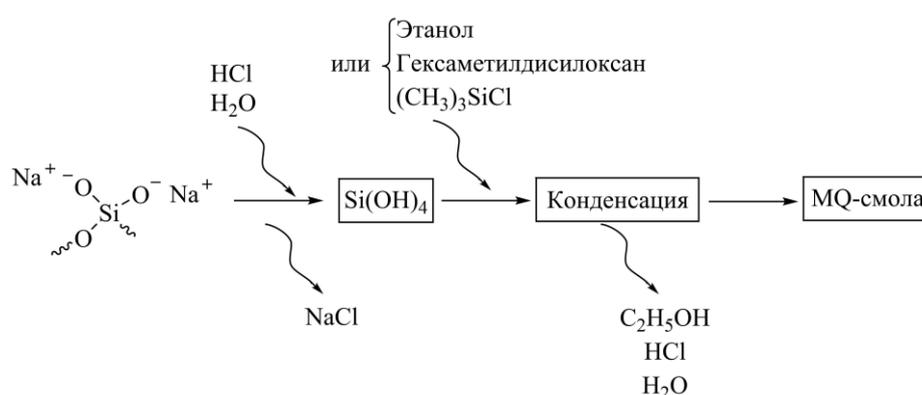


Рисунок 1.11 – Синтез смол на основе триметилсилирования силиката натрия

Анализ литературных источников показывает, что на сегодняшний день существует большое разнообразие кремнийорганических смол, которые находят все большее применение в современном строительстве и разных отраслях промышленности.

### 1.3 Физическая модификация силилорганических смол

Для защиты и декоративной отделки поверхностей, подвергающихся воздействию высоких температур, применяются различные составы, представляющие собой лакокрасочные материалы. Они могут наноситься в жидком или порошкообразном виде, образуя после высыхания прочное покрытие, сцепленное с основой. Такие покрытия характеризуются сравнительно высокой долговечностью, не требуют сложного оборудования для нанесения и легко обновляются. Благодаря доступности, экономичности и возможности масштабного производства наибольшее распространение получили кремнийорганические лакокрасочные материалы (КО ЛКМ). Их основу составляют полисилоксановые пленкообразующие компоненты, отличающиеся высокой термической и окислительной стабильностью, низкой поверхностной энергией и широким диапазоном рабочих температур. Эти свойства обусловлены наличием в их молекулярной структуре неорганических Si–O связей, а также органических метильных и фенильных групп [105, 106]. Несмотря на выдающиеся характеристики, включая термо- и атмосферостойкость, а также хорошие электроизоляционные свойства, кремнийорганические покрытия имеют ряд недостатков. Они демонстрируют низкую ударную прочность, слабую адгезию к основанию и ограниченную эластичность при изгибе. В некоторых случаях их устойчивость к органическим растворителям оказывается недостаточной, что объясняется дестабилизацией структуры полиорганосилоксановых молекул [107]. Эти факторы ограничивают сферу их применения [108, 109, 110]. Для устранения указанных недостатков используется модификация полисилоксановых

пленкообразователей органическими полимерами (физическая модификация) [111, 112] Такой подход позволяет улучшить механические свойства и ускорить высыхание покрытий. В частности, введение различных сополимеров или органических пленкообразующих компонентов, таких как алкидные, эпоксидные или акриловые смолы, способствует повышению адгезии, твердости и эластичности материала [113, 114]. Согласно данным литературы [115], применение этого метода также снижает температуру и ускоряет процесс отверждения. Однако улучшение механических характеристик сопровождается снижением термостойкости, что может ограничивать эксплуатационные возможности модифицированных покрытий при высоких температурах.

В исследовательской литературе [116] изучены вопросы разрушения кремнийорганических лакокрасочных материалов без наполнителей в условиях термостатирования. Физическая модификация таких покрытий основана на взаимодействии полиорганосилоксанов с органическими смолами, обладающими активными функциональными группами. Этот процесс происходит как в момент образования пленки, так и в ходе ее последующего нагревания.

В результате химических реакций между кремнийорганическими соединениями и органическими полимерами формируются сополимеры, синтезируемые через промежуточные соединения – интермедиаты. Эти вещества представляют собой олигомерные кремнийорганические структуры с относительно невысокой молекулярной массой [117], содержащие функциональные группы, способные вступать во взаимодействие с органическими полимерами. В ряде источников также упоминается о существовании олигомеров с более широким диапазоном молекулярных масс.

Модификация различных типов органических полимеров, включая алкидные, акриловые, эпоксидные, полиэфирные и фенолформальдегидные смолы, с помощью кремнийорганических соединений позволяет целенаправленно изменять их характеристики. Например, введение

этилцеллюлозы или акриловых смол способствует получению пленок, высыхающих при комнатной температуре, тогда как карбамидные смолы повышают твердость покрытий. Добавление эпоксидных соединений значительно улучшает устойчивость пленки к агрессивным воздействиям [118].

Так, согласно данным работы [119], включение кремнийорганических соединений в состав материала существенно увеличивает адгезию покрытия, а также улучшает совместимость органических смол с неорганическими наполнителями. В исследованиях [120, 121] рассматриваются различные подходы к увеличению термостойкости лакокрасочных покрытий путем введения кремнийорганических компонентов. Благодаря таким модификациям эмали сохраняют свои защитные и механические характеристики даже при длительном воздействии высоких температур.

Кремнийорганические лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные составы, в которых пленкообразующая основа представлена полиорганосилоксанами, обеспечивающими устойчивость к термическим нагрузкам. В отрасли лакокрасочных покрытий такие материалы часто обозначаются как кремнийорганические смолы. Их пленкообразующие свойства определяются структурой полиорганосилоксанов, которые могут иметь разветвленное или лестничное строение. Ключевую роль в формировании характеристик этих соединений играет содержание органических групп (R) на один атом кремния в исходных мономерах, соотношение R/Si, а также степень вовлеченности галогенных, алкоксильных и гидроксильных функциональных групп в процессе получения олигомеров [122].

Кроме того, на физико-химические свойства, такие как термостойкость, устойчивость к окислению и механическая прочность, оказывает влияние не только состав, но и пространственная организация, размер и природа органических радикалов [123]. В современных разработках кремнийорганических лакокрасочных покрытий основным

пленкообразующим компонентом выступает полиорганосилоксан с метильными и фенильными заместителями [124, 125]. Высокая термостойкость этих материалов объясняется значительной энергией связи между атомами кремния и кислорода, которая составляет 370 кДж/моль, что значительно превышает аналогичный показатель для углерод-углеродных связей (245 кДж/моль), характерных для традиционных полимеров.

Развитие промышленности и расширение областей применения материалов, работающих в условиях высоких температур, способствовали совершенствованию термостойких лакокрасочных покрытий функционального назначения [126]. Современные составы включают полиорганосилоксановые смолы, а также различные пигменты и наполнители [127]. Однако введение дополнительных органических фрагментов в полиорганосилоксаны при их физической модификации снижает устойчивость к термоокислительной деструкции, что в свою очередь ограничивает максимальные рабочие температуры таких покрытий.

#### 1.4 Химическая модификация силилорганических смол

Свойства кремнийорганических полимеров могут быть улучшены благодаря широкому спектру теоретических и экспериментальных исследований. Одним из ключевых методов модификации является проведение химических реакций между функциональными группами полимерных молекул, а в случае сополимеров – использование слабых межмолекулярных взаимодействий. К таким силам относят водородные связи, дисперсионные взаимодействия, силы Лондона, дипольные взаимодействия, а также электростатическое притяжение между заряженными участками молекулярных цепей [128]. Так, при модификации полисилоксанов полиуретанами дополнительные межмолекулярные взаимодействия способствуют повышению сцепления, что приводит к увеличению жесткости и эластичности полимерной матрицы [129]. Термическое разложение

различных полиорганосилоксанов без применения катализаторов начинается, как правило, при 300–350 °С. Способность к термоокислительной деструкции варьируется в зависимости от типа заместителей, уменьшаясь в следующем порядке:  $C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9$ . Это подтверждается данными о времени полураспада полимеров при 250 °С на воздухе: фенил > 100000 ч, метил > 10000 ч, винил – 101 ч, этил – 6 ч, пропил – 2 ч. Разрушение структуры полимеров происходит преимущественно за счёт отделения заместителей, а оставшийся после разложения неорганический остаток  $(SiO_2)_n$  сохраняет термостойкость и определённую механическую прочность, в отличие от большинства полимерных материалов. Например, исследования показывают, что за 24 часа при 250–450 °С масса полифенилсилоксана уменьшается в пределах 3,8–43,5 %, а полиметилфенилсилоксана – в диапазоне 7,2–44,7 % [130, 131]. Существенный интерес вызывают работы, посвящённые модификации полисилоксанов другими полимерными соединениями с целью улучшения их эксплуатационных характеристик [132, 133]. В одном из исследований [134] установлено, что силиконовые смолы, подвергнутые модификации, приобретают высокую прозрачность, стойкость к механическому истиранию и ударам, что делает их перспективными материалами для контактных линз [135], органических защитных покрытий [136, 137] и огнезащитных составов [138].

Также разработаны составы на основе эпоксидных смол [139], включающие алкоксисиланы с функциональными группами и катализатор полимеризации полиорганосилоксана. Проведённые исследования [140] показывают, что при гидролизе фенилалкоксисилоксанов образуется силанол, который, взаимодействуя с эпоксидными смолами, позволяет получать сополимеры с повышенной влагостойкостью. Впоследствии разработаны кремнийорганические смолы, содержащие органические функциональные группы, что позволяет их использовать в качестве модификаторов для эпоксидных составов [141, 142, 143]. Исследования [144, 145] также показали, что механические свойства эпоксидной матрицы (такие как разрывная

прочность и ударная вязкость) зависят от длины цепей полиорганосилоксанов, обладающих реакционноспособными концевыми группами [146]. Выяснено, что жидкие полиорганосилоксаны с короткими молекулярными цепями характеризуются высокой реакционной способностью и лучше смешиваются с эпоксидными смолами. Введение же силоксановых мономеров с более длинными цепями ухудшает совместимость с эпоксидами, и свойства материала начинают определяться не функциональными концевыми группами, а полидиметилсилоксановой частью молекулы. Дополнительно изучены способы повышения водостойкости, гидрофобных свойств, паропроницаемости и эксплуатационной стойкости кремнийорганических лакокрасочных покрытий. В частности, перспективными методами являются синтез привитых силоксановых сополимеров, введение оксидов металлов, выполняющих роль сшивающих агентов, а также использование добавок, повышающих адгезию плёнок [147, 148, 149]. В некоторых исследованиях [150] указано, что получение полиорганосилоксановых смол с заданным сочетанием прочности, эластичности и устойчивости к растворителям возможно при кислотном уравнивании силоксанов органическими многоатомными спиртами до процесса гидролиза. Другие работы [151, 152, 153] рекомендуют применение сополимеров с эпоксидными группами и бутанолизированного полифенилсилоксана для повышения адгезионных свойств. Для защиты от кислородного травления предложено использование полиперфторалкиленсилоксановых смол, а для минимизации обесцвечивания – сочетание продуктов гидролиза силанолов с полиэфирными смолами.

Исследования [154, 155] привели к созданию покрытий, обладающих высокой стойкостью к абразивному износу и механическим нагрузкам, а также способных отверждаться по альтернативным механизмам. Однако, несмотря на достигнутые успехи, использование гибридных термостойких лакокрасочных материалов для защиты металлических поверхностей от коррозии сопровождается рядом ограничений. Эти покрытия характеризуются высокой пористостью и недостаточной механической плотностью, что требует

проведения обжига или спекания при повышенных температурах для формирования плотной микроструктуры [156]. Такое требование значительно ограничивает их применение на подложках, работающих в условиях высоких температур. В связи с этим актуальна разработка термостойких гибридных ЛКМ, способных формировать плотное защитное покрытие без необходимости в термообработке.

Для повышения устойчивости полисилоксанов к атмосферным воздействиям, улучшения их механических и антикоррозионных характеристик, в различных исследованиях рассматривается их модификация полиуретановыми компонентами, приводящая к образованию гибридных олигомеров. Например, в работе [157] были получены материалы на силиконовой основе, синтезированные путем сополимеризации алкоксисиланов с предварительно модифицированным сополимером полиуретана и полимочевины.

Другие исследователи [158] разработали новые многослойные лакокрасочные покрытия на основе силикон-уретановых связующих, используя в составе грунтовки комбинации фосфата цинка и слюдистого оксида железа. Эти покрытия имели одинаковое соотношение R/Si и Ph/R, что обеспечивало их стабильные свойства. Дополнительно, в работе [159] были разработаны и охарактеризованы противообрастающие покрытия на основе полисилоксан-уретановых композиций, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, контролируемый процесс синтеза сегментированных полиуретанов на основе силиконов позволяет получать материалы с высокими термическими и механическими свойствами. Это обусловлено наличием жестких сегментов в структуре, которые формируют прочную систему с чередованием твердых и мягких фрагментов [160].

Одной из актуальных задач является разработка полимерной основы для лакокрасочных материалов и покрытий, которая сочетала бы устойчивость к высоким температурам с низкой температурой отверждения. Решение этой

проблемы возможно посредством молекулярного дизайна – комплексного научного направления, объединяющего методы и принципы физики, химии и материаловедения. Одним из ключевых подходов в данном контексте является целенаправленная химическая модификация макромолекул, позволяющая управлять свойствами полимеров на молекулярном уровне и корректировать их характеристики в зависимости от требований к связующим компонентам [161].

Среди полимерных соединений, пригодных для создания термостойких лакокрасочных покрытий, особый интерес представляет полиметилфенилсилоксан с высокой степенью сшивки. Его термическая стабильность обусловлена наличием прочных кремний-кислородных связей, характеризующихся высокой энергией диссоциации (453,6 кДж/моль), что делает данный материал перспективным для эксплуатации в условиях высоких температур. Следовательно, модификация ПМФС изоцианатными соединениями различного строения может способствовать снижению его жесткости, которая характерна для пространственно-разветвлённых полисилоксанов. Такой подход позволит минимизировать риск растрескивания и ухудшения защитных свойств покрытий в процессе эксплуатации при повышенных температурах, сохранив при этом их термическую стабильность и долговечность.

### 1.5 Современные способы получения лакокрасочных материалов с использованием силилорганических смол

Производство ЛКМ основано на процессе диспергирования, который осуществляется с использованием диссольверов и бисерных мельниц. В ходе этого процесса компоненты, включая пленкообразователи, пигменты, красители, минеральные наполнители, растворители и специализированные добавки, измельчаются и равномерно распределяются в системе.

С физико-химической точки зрения диспергирование сопровождается изменением степени гетерогенности и гетерофазности смеси. Формируются взаимопроникающие и взаимодополняющие структуры, а межмолекулярные силы взаимодействия влияют на поверхностные свойства как внутри объема ЛКМ, так и на границе контакта с подложкой и окружающей средой в процессе формирования покрытия [162, 163]. Как отмечено в [164], диспергирование пигментов включает не только механическое измельчение, но и разрушение агрегатов (деагрегацию), смачивание частиц плёнкообразователем и их равномерное распределение в системе. Ключевую роль в этом процессе играет адсорбция пленкообразующего вещества на поверхности пигмента. Поскольку плёнкообразователь в большинстве случаев присутствует в виде раствора, адсорбция происходит за счет взаимодействия между частицами пигмента, пленкообразующим веществом и растворителем. Прочность межфазных взаимодействий определяется различием энергий связей между пигментом и плёнкообразователем, пигментом и растворителем, а также между плёнкообразователем и растворителем. Эффективное диспергирование предполагает, что плёнкообразователь максимально адсорбируется на поверхности пигментных частиц. Идеальный вариант – когда энергия адсорбции полимера превышает энергии взаимодействия пигмента с растворителем и полимера с растворителем. Однако из-за высокой молекулярной массы полимерные соединения адсорбируются на поверхности пигмента медленнее, чем молекулы растворителя.

В процессе диспергирования агрегаты разрушаются под воздействием сдвиговых напряжений, что способствует равномерному распределению частиц и формированию стабильной дисперсной системы. При этом важны такие факторы, как смачивание пигментов и расклинивающая способность функциональных добавок, которые препятствуют сближению и слипанию частиц пигмента в сгустки и агрегаты, предохраняя систему от коагуляции [165]. При влиянии мелющих тел на компоненты ЛКМ в процессе измельчения происходят структурные изменения, которые сопровождаются

формированием термодинамических устойчивых структур и стабильных межфазных состояний в объёме дисперсной среды ЛКМ [166, 167]. Оптимальные условия диспергирования пигмента в кремнийорганическом связующем определяются рядом ключевых факторов. В их числе – выбор растворителей, способствующих эффективной адсорбции полиорганосилоксанов на поверхности пигмента, установление оптимальной концентрации пленкообразующего компонента, а также подбор функциональных добавок, учитывающий их способность к хемосорбции и необходимую концентрацию [168, 169, 170].

На термостойкость покрытий влияет не только природа пленкообразующего, но и состав композиций и внешние факторы. Особенно важен выбор пигментов и наполнителей. Они должны быть термостабильными, не разлагаться при формировании и эксплуатации покрытий, не ухудшать, а способствовать повышению их термостойкости. При производстве и составлении рецептур в основном применяют вещества неорганической природы, а именно порошки металлов, их оксиды (Ti, Ca, Mg, Zn, Al, Be, Cd), карбиды (Ti, Cr, Si, W, Nb), нитриды (B, Al), графит, микроасбест, молотое стекло, стеклянные и керамические микросферы. Благоприятно сказываются на термостойкости покрытий свето- и теплоотражающие пигменты, наполнители чешуйчатого строения. Алюминиевая пудра, бронзовые порошки, слюда, графит и чешуйчатый цинк подходят для этого лучше всего. Особенно высокой термостойкостью обладают чешуйки наполнителя из борсиликатного стекла с частицами толщиной 5 мкм и диаметром 10 мкм и более. Введение алюминиевой пудры в лаки не редко приводит к повышению термостойкости покрытий на 100 °С и более. При выборе наполнителей следует учитывать природу пленкообразующего. Так, в случае кремнийорганических покрытий значительное повышение термостойкости достигается при применении силикатных наполнителей и хризатилового асбеста. При высоких температурах они химически взаимодействуют с пленкообразующим. Для

полифосфазеновых покрытий отличными являются наполнители щелочноземельных металлов (Ca, Mg, Ba), которые ускоряют химическое отверждение покрытий [171]. Для придания покрытиям других сопутствующих свойств, например, противокоррозионных, механических, электрических и пониженной горючести, в лакокрасочные составы нередко вводят соответствующие добавки типа ингибиторов коррозии, антипиренов и др. [172, 173]. Для снижения деструкции термостойких ЛКП в качестве термостабилизаторов кремнийорганических ЛКМ вводят соединения мышьяка и трехокись сурьмы в количестве до 5% в массе. Полибензимидазолы стабилизируются полифениленхиноном или полиазофениленом 3% в массе, а полисилоксаны комплексными соединениями металлов с переменной валентностью (Cs, Fe, Cu) [174].

Одним из существенных преимуществ кремнийорганических лакокрасочных материалов является их высокая стойкость к радиационному излучению. Это свойство делает их перспективными для применения в качестве защитных покрытий на стенах зданий, предназначенных для работы с радиоактивными веществами или их хранения [175]. Для получения покрытий с пониженной горючестью используются ЛКМ, содержащие винилсиликоновый олигомер, оксид железа, трипентаэритрит, фосфорнокислый калий, а также азотсодержащие добавки, такие как меламин [176].

Резюмируя выше изложенное, можно заключить, что лакокрасочные изделия на основе кремнийорганических связующих и материалов при улучшении их эксплуатационных характеристик могут найти широкое применение во многих отраслях народного хозяйства, прежде всего там, где требуется защита используемых разного рода конструкционных материалов [177, 178].

\*\*\*

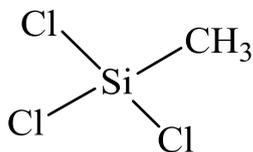
Из анализа литературы видно, что в настоящее время существует проблема защиты металлов от коррозии и разрушающего действия высоких

температур. Для решения этой проблемы нашли применение термостойкие покрытия из ЛКМ на основе силилорганических олигомеров, одним из которых является полиметилфенилсилоксан. Однако эти покрытия не удовлетворяют современным требованиям по физико-механическим свойствам, эластичности и адгезионной прочности к металлам. Одним из путей решения этой проблемы является модификация силилорганических олигомеров различными активными добавками. В качестве таких потенциальных модифицирующих добавок для силилорганических олигомеров целесообразно использовать алкоксисиланы, акрилаты и диизоцианаты, которые позволят уменьшить время отверждения ЛКМ, а также улучшить эластичность, адгезионные и физико-механические свойства ЛКП на их основе. В связи с этим в настоящей работе проведены исследования по модификации ПМФС низкомолекулярными алкоксисиланами, акриловыми сополимерами и диизоцианатами с целью получения ЛКМ и термостойких ЛКП с повышенными эксплуатационными свойствами.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

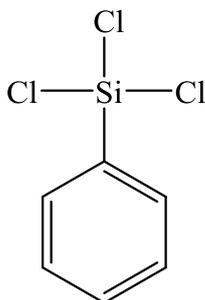
### 2.1 Характеристики исходных веществ, материалов, полупродуктов

#### Метилтрихлорсилан (МТХС)



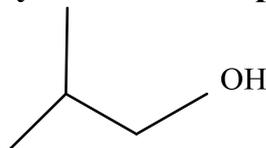
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  – прозрачная бесцветная или окрашенная от светло-жёлтого до жёлтого цвета жидкость.  $T_{\text{всп}} = 6-8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{воспл}} = 408\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,411$ .

#### Фенилтрихлорсилан (ФТХС)



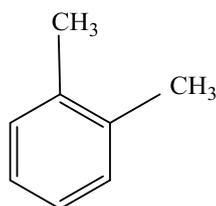
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  – прозрачная, бесцветная или слабо-окрашенная жидкость.  $T_{\text{всп}} = -49\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{воспл}} = 508\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,524$ .

#### Изобутиловый спирт (ИБС),



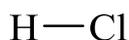
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  – бесцветная жидкость с сильным запахом спирта.  $T_{\text{всп}} = 34\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{воспл}} = 463\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,395$ .

#### Орто-ксилол (ОКЛ)



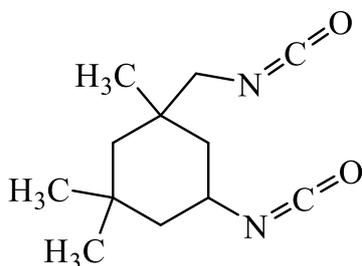
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  – бесцветная жидкость с характерным запахом.  $T_{\text{всп}} = 27,3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{воспл}} = 345\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,505$ .

#### Соляная кислота



( $\text{HCl}$ ) – бесцветная едкая жидкость с резким запахом.  $T_{\text{всп}} = 18\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{воспл}} = 535\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,353$ .

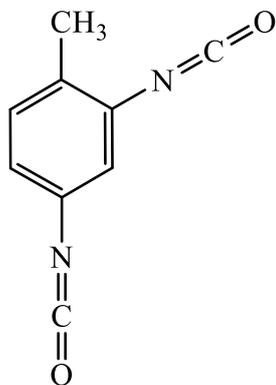
**3-Изоцианатометил-3,5,5-  
триметилциклогексизоцианат или  
Изофорондиизоцианат (ИФДИ)**



$C_{12}H_{18}N_2O_2$  – жидкость со слабым специфическим запахом.

Содержание NCO-групп 37,5 – 37,8 % по весу,  $T_{всп} = 155^{\circ}C$ ,  $T_{воспл} = 430^{\circ}C$ ,  $n_D^{20} = 1,483$ .

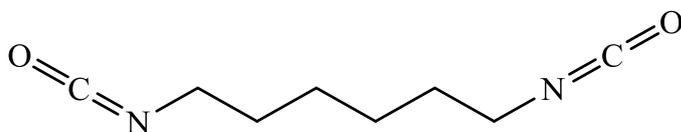
**2,4-Толуилendiизоцианат  
(2,4-ТДИ),**



$2,4-(OCN)_2C_6H_3CH_3$  – светло-жёлтое вещество с характерным запахом. Промышленно выпускаемые марки Продукт 102 Т, Десмодур Т-100 (ТУ 6-03-331-79). Содержание NCO-группу –

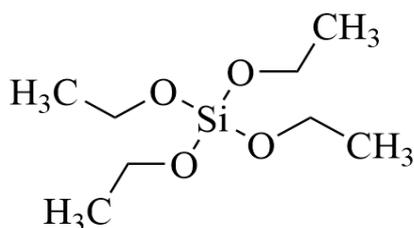
99,9 %;  $T_{кип} = 113^{\circ}C/0,9$  кПа;  $n_D^{20} = 1,5660$ ;  $T_{пл} = 22,0^{\circ}C$  (Лит.:  $T_{кип} = 121^{\circ}C/1,3$  кПа;  $n_D^{20} = 1,5676$ ;  $d_4^{20} = 1,2178$ ;  $T_{пл} = 21,8^{\circ}C$ ).

**1,6-Гексаметилендиизоцианат  
(ГМДИ)**



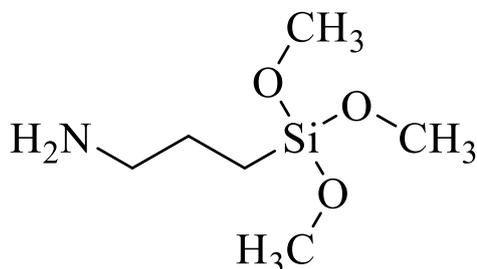
$C_8H_{12}N_2O_2$  – бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом;  $T_{пл} = -67^{\circ}C$ ,  $T_{кип} = 255-258^{\circ}C$ ,  $n_D^{20} = 1,4533$ .

**Тетраэтоксисилан (TEOS),**



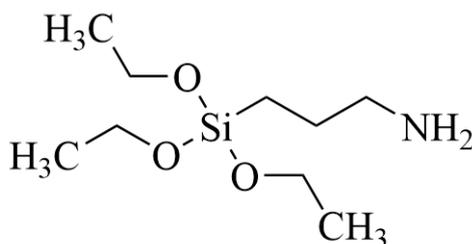
$(C_2H_5O)_4Si$  – летучая прозрачная бесцветная жидкость с характерным пряно-сладковатым запахом,  $T_{пл} = -82^{\circ}C$ ,  $T_{кип} = 169^{\circ}C$ ,  $n_D^{20} = 1,383$ .

**3-Аминопропилтримэтоксисилан**  
(3-APTMS)



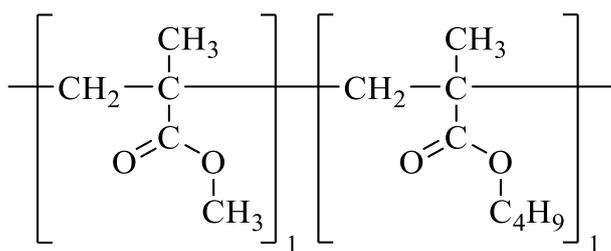
$C_6H_{17}NO_3Si$  – прозрачная жидкость, растворяется в органических растворителях, стабильный, но чувствительный к влаге,  $T_{пл} = -70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 217\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,42$ .

**3-Аминопропилтриэтоксисилан**  
(3-APTES),



$C_9H_{23}NO_3Si$  – прозрачная жидкость, растворяется в органических растворителях и легко разлагается водой с образованием геля,  $T_{кип} = 217\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,420-1,422$ .

**Degalan LP 65/12, Dianal MB 7497,**  
**Дакрил SP 652**



Сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата (СМБ), по внешнему виду представляют собой белый порошок, насыпная плотность 640-650 г/л, плотность – 1,08-1,09 г/см<sup>3</sup>, динамическая вязкость (40 % метилэтилкетоне) – 250-550 мПас, кислотное число – 7,5-10,0 мг КОН/г, молекулярная масса – 60000-65000г/моль.

**Бентон** – органическое производное бентонитовой глины, представляет собой кремовый тонкодисперсный порошок, плотность –  $1,62 \text{ г/см}^3$ , размер частиц в дисперсии – менее 1 мкм.

**Bayerferrox марки 303T** – термостойкий черный пигментный порошок на основе феррита марганца, средний диаметр частиц – 92 нм, удельная поверхность по БЭТ –  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ , рН водной суспензии – 5,0-7,0, зольность – не более 0,45 %, маслосмекость – 15-25 мл/100, термостойкость –  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Lamp Black 101** – черный пигментный порошок на основе высокоструктурированной аморфной ламповой сажи, средний диаметр частиц – 50 нм, удельная поверхность по БЭТ –  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ , рН водной суспензии – 7,0, зольность – не более 0,1%

**Микротальк** – (силикат магния  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) марки МИТАЛ серии «Стандарт», представляет собой белый порошок, средний размер частиц – 20-25 мкм, плотность -  $0,5-0,6 \text{ г/см}^3$ , рН водной суспензии – 6,0-8,0, маслосмекость – 30 г /100г.

**Слюда** – (алюмосиликат калия  $\text{KAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$ ) ФРАМИКА марки МС 30-80, представляет собой белый порошок, средний размер частиц – 35-35 мкм, плотность –  $2,83 \text{ г/см}^3$ , рН водной суспензии – 8,0-9,0, маслосмекость 30-40 г/100г.

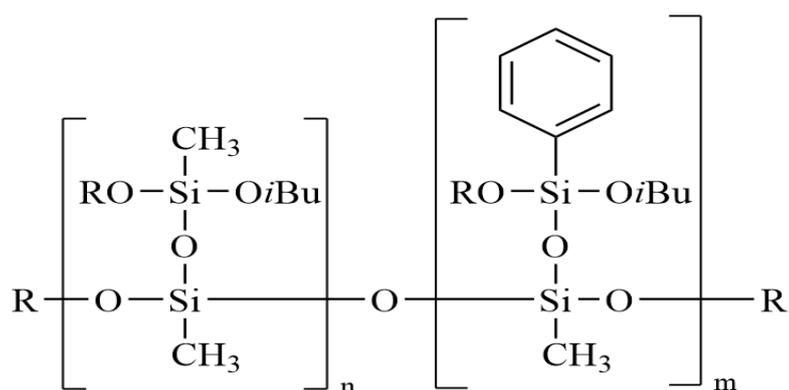
**Микробарит** – (сульфат бария  $\text{BaSO}_4$ ) МИБАРИ серии «Супер» марки 10-96, представляет собой белый порошок, средний размер частиц – 15-25 мкм, плотность –  $4,3-4,5 \text{ г/см}^3$ , рН водной суспензии – 8,0-9,0, маслосмекость – 10-11 г/100г.

**TEGO Dispers 670** – полимерная смачивающая и диспергирующая добавка, представляет собой прозрачную или слегка мутную жидкость, вязкость – 120 mPas, кислотное число – 5 mg KOH/g.

## 2.2 Объекты исследования

В качестве объектов исследования рассмотрены ПМФС, низкомолекулярные алкоксисиланы, акриловые сополимеры, диизоцианаты различного строения, СУО, ЛКМ и ЛКП.

## Полиметилфенилсилоксановая смола (ПМФС)



R = *i*Bu или H

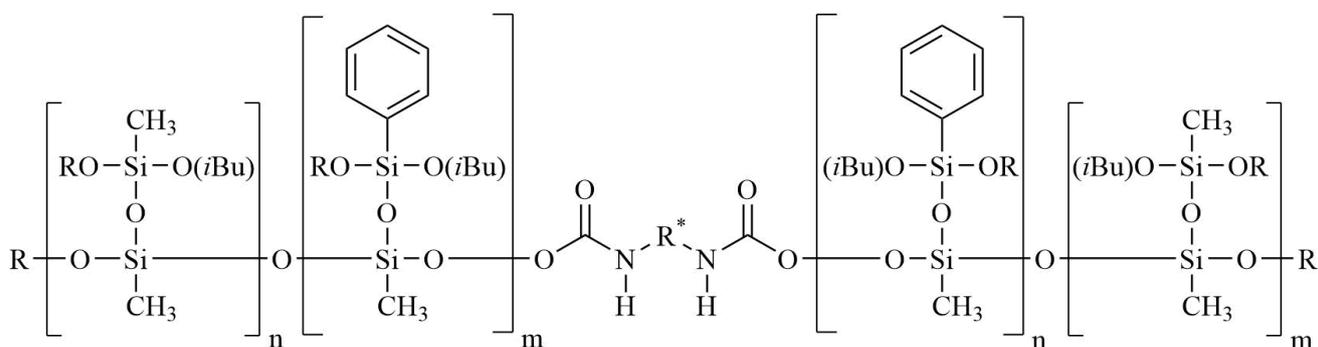
Таблица 2.1 – Показатели ПМФС

№	Показатель сравнения	Полученные значения
1	Внешний вид	Жидкость желтого цвета без видимых механических примесей
2	Массовая доля нелетучих веществ, %	53
3	Условная вязкость при (23±2)°С по вискозиметру ВЗ-4 (с диаметром сопла 4 мм)	16
4	Кислотное число, мг КОН/г лака, не более	1
5	Время высыхания плёнки до степени 3, ч, не более (23±2)°С	2

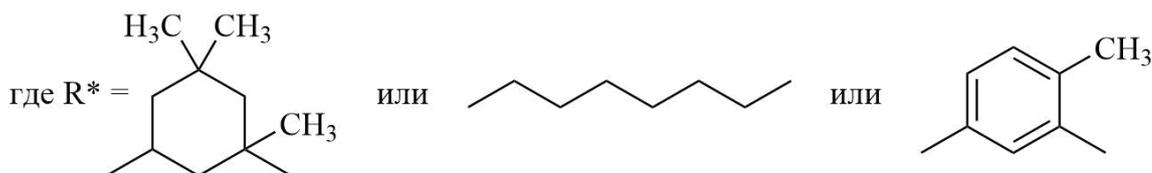
Синтез ПМФС проводили в четырехгорлой колбе, снабжённой перемешивающим устройством, капельной воронкой, обратным холодильником, термометром, барбатором. Поэтапно загружали МТХС и ФТХС, под слой жидкости подавали гомогенную смесь, состоящую из *i*BuОН

и воды. Далее смесь перемешивали в течение 20 мин. Через барботер подавался сухой азот, и массу нагревали до 100-120 °С. Затем проводили отгонку хлористого водорода, снижая его содержание до уровня не более 0,5 %. Хлористый водород отводился через обратный холодильник и поглощался водой в склянке, образуя соляную кислоту. После этого реакционную массу охлаждали до 35-45 °С и быстро добавляли гидролитическую смесь - раствор хлористого водорода (11 %) в смеси ИБС с водой. Реакция проводилась при температуре 75-85 °С в течение 3-4 часов. После этого отделяли органическую фазу от водной. В ходе реакции формировалась смесь статистических сополимеров с разнообразным молекулярным распределением и частично сшитые макромолекулы (гель). Гель удаляли путем отстаивания в течение 48 часов, разделяя фазы и фильтруя ПМФС-силанол. Далее при остаточном давлении до 20 кПа и температуре не более 120 °С проводили отгонку избытка *i*BuOH и растворителя, получая раствор ПМФС с концентрацией 50-60 %.

### Силилуретановые олигомеры (СУО)



где R = *i*Bu или H



Синтез СУО проводили взаимодействием полученного ПМФС с различными промышленными диизоцианатами, такими как ИФДИ, 2,4-ТДИ,

ГМДИ. Синтез проводили следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную термометром, отводом для вакуума, мешалкой с гидрозатвором через воронку загружали раствор ПМФС. Далее, при включенной мешалке, в полученную смесь добавляли расчетное количество диизоцианата с получением СУО.

#### Лаки на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных алкоксисиланов

В качестве алкоксисиланов (ASi) использовались 3-аминопропилтриэтоксисилан (3-APTES), 3-аминопропилтримэтоксисилан (3-APTMS), тетраэтоксисилан (TEOS). Лаковые составы получены при комнатной температуре смешением ПМФС с алкоксисиланами в количестве от 0,5 до 3,5 мас.ч. (с шагом 0,5 мас.ч.) на 100 мас.ч. ПМФС.

#### Лаки на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и акриловых сополимеров

Составы на основе акриловых сополимеров и полиметилфенилсилоксановой смолы получали методом механического смешения 40 %-ых растворов акрилатов в орто-ксилоле в количестве от 10 до 70 мас.ч. (с шагом 10 мас.ч.) со 100 мас.ч. синтезированного нами ПМФС.

#### Лакокрасочные материалы на основе СУО

Процесс получения лакокрасочных материалов (ЛКМ) осуществлялся путем диспергирования ингредиентов в емкости объемом 0,5 дм<sup>3</sup>, оснащенной лопастной мешалкой и системой охлаждения (установка ЛДУ-3 МПР). Продолжительность диспергирования составляла 60 минут.

Для достижения равномерного распределения пигментов и необходимой степени измельчения компоненты загружались в бисерную мельницу,

представляющую собой охлаждаемую двуслойную камеру. Включение мешалки инициировало вращательное движение состава, в результате которого твердые частицы подвергались механическому воздействию. Процесс измельчения осуществлялся за счет взаимодействия частиц с мелющими телами, вращающимися лопастями, стенками емкости и друг с другом.

Перемешивание проводилось при скорости 3000 об/мин. В качестве мелющих тел использовался твердый бисер, создающий ударно-сдвиговые нагрузки, способствующие разрушению агломератов и гомогенизации смеси. По завершении 60-минутного процесса полученный состав выгружался и направлялся на дальнейшее исследование согласно установленным методикам.

## 2.3 Методы исследования

### Методы исследования олигомеров и лаковых составов

#### Определение содержания воды

Содержание воды определялось по методу Карла Фишера согласно [179].

#### Определение динамической вязкости по Брукфильду

Динамическую вязкость полученных олигомеров и лаковых составов определяли на ротационном вискозиметре типа RVDVE, который включает в себя набор из 6 шпинделей и стеклянную чашку вместимостью 500 мл. Устройство для измерения вязкости подготавливали в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

#### Определение плотности олигомеров и лаковых составов

Плотность лаковых составов определяли по методике [180].

## Определение массовой доли нелетучих веществ

Определение массовой доли нелетучих веществ (МДНВ) проводили согласно [181].

## Определение содержания ионов хлора

Метод заключается в титровании раствора пробы ПМФС раствором 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствором КОН в присутствии 1% спиртового раствора фенолфталеина и визуальном определении конечной точки титрования по изменению окраски раствора.

## Определение содержания изобутилового спирта и о-ксилола

Определение содержания проводили на газовом хромато-масс-спектрометре «Хроматек-Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором ISQ.

## Гельпроникающая хроматография

Молекулярно–массовое распределение ПМФС и кремнийуретансодержащих олигомеров исследовалось методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе Shimadzu (Япония-Германия), состоящего из насоса высокого давления HPP 5001 (Чехия) и рефрактометрического детектора RID–20А. Температура термостатирования – 40,0 °С, элюент – ТГФ, скорость потока – 1,00 мл/мин. Колонка 300 x 7,8 мм, заполненная сорбентом Phenogel 105А.

## <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопия

Структура полученных олигомеров исследовалась методом <sup>1</sup>Н ЯМР - спектроскопии на приборе Bruker DRX500 500.13 МГц (Bruker Corporation, Германия), внутренний стандарт – тетраметилсилан в ДМСО-d<sub>6</sub>.

## Определение степени перетира лакокрасочных материалов

Степень перетира лакокрасочных материалов оценивали методом [182], основанным на измерении минимальной толщины слоя пигментированного материала, при которой на приборе «Клин» исчезает видимая структура отдельных агрегатов частиц пигмента или наполнителя.

## Определение условной вязкости

Вязкость лакокрасочных материалов определялась с помощью вискозиметра типа ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм согласно методике [183].

## Определение массовой доли нелетучих веществ

Определение МДНВ ЛКМ проводили по той же методике, что и для лаковых составов.

## Методы исследования покрытий

### Определение продолжительности и степени высыхания лакокрасочных материалов

Метод предназначен для определения времени высыхания лакокрасочного материала путем измерения длительности превращения слоя заданной толщины в пленку с требуемой степенью отверждения. Оценка степени высыхания основана на способности покрытия удерживать на своей поверхности стеклянные шарики или бумагу, которые прижимаются к пленке под установленной нагрузкой в процессе высыхания [184].

### Определение прочности при ударе

Прочность при ударе определялась на приборе У-1 согласно методике [185]. Предварительно испытуемый лакокрасочный материал готовили согласно [186].

## Определение твердости лакокрасочных покрытий

Определение твердости лакокрасочного покрытия осуществлялось посредством маятникового прибора 2124ТМЛ в соответствии с регламентом. Методика испытаний заключалась в измерении времени угасания колебаний маятника или подсчёте их количества при его взаимодействии с исследуемым покрытием. Для проведения тестирования образцы лакокрасочного материала предварительно отбирали и подготавливали в соответствии с требованиями [187]. Значение толщины высушенного слоя определяли с применением одного из методов, регламентированных в источнике [188].

## Определение прочности покрытия на изгиб

Прочность лакокрасочного покрытия на изгиб определяли с использованием шкалы гибкости ШГ-1 по методике [189]. Суть метода заключается в установлении наименьшего диаметра металлического цилиндрического стержня, при изгибе вокруг которого окрашенная металлическая пластинка сохраняет целостность покрытия, не проявляя признаков механического разрушения или отслаивания в однослойных и многослойных системах.

## Адгезионная прочность

Адгезионные свойства лакокрасочного покрытия оценивали методом нанесения решетчатых надрезов в соответствии с [190]. Суть метода заключалась в определении прочности сцепления (устойчивости к отслаиванию) однослойного или многослойного покрытия с подложкой путём создания сетчатого надреза, представляющего собой систему пересекающихся линий. По результатам испытаний степень адгезии классифицировали по шести бальной шкале в соответствии с таблицей 1 источника [190].

### Определение стойкости покрытия к воздействию температуры

Испытания проводили согласно [191] п. 9.8, лакокрасочные покрытия готовили по требованиям [192] и оценивали внешний вид покрытий по [193].

### Определение упруго-прочностных свойств лаковых покрытий

Для отвержденных ЛКП изучены физико-механические свойства по [194]. Принцип действия основан на преобразовании электрической энергии приводом испытательной машины РЭМ в линейное перемещение подвижной траверсы и соответствующую нагрузку, прикладываемую к образцу, которая преобразуется тензорезисторным силоизмерительным датчиком в электрический сигнал, изменяющийся пропорционально нагрузке.

### Методика испытания защитных свойств покрытий при статическом воздействии различных сред

Испытания в солевых, кислых, щелочных и других средах проводили в соответствии с методом А по [195].

### Натурные испытания

Натурные испытания проводили в промышленной атмосфере умеренно холодного климата (УХЛ1) на территории промышленного предприятия (г. Новочебоксарск) в соответствии [196].

## ГЛАВА 3. ЛАКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ И СИЛИЛУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

### 3.1 Синтез полиметилфенилсилоксановой смолы

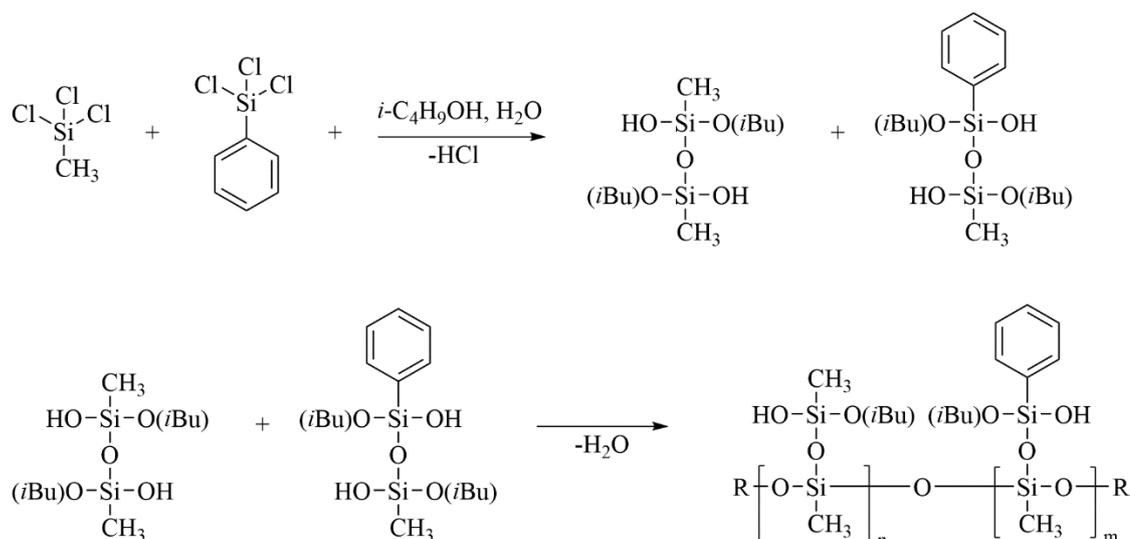
Получение ПМФС осуществляли посредством гидролитической этерификации смеси метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана изобутиловым спиртом в среде орто-ксилола. Далее проводили гидролиз образовавшегося олигометилфенилизобутоксисилоксана (ОМФИБОС) и удаляли избыток растворителя из силанольного раствора смолы.

Синтез выполняли в лабораторной системе, состоящей из четырёхгорбой колбы, оборудованной механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и барботёром.

На этапе этерификации исходные хлорсиланы (метилтрихлорсилан и фенилтрихлорсилан) загружали в реакционный сосуд, после чего смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут. В капельную воронку помещали ортоксилол, изобутиловый спирт и воду, которые служили для проведения процесса гидролитической этерификации. Для предотвращения расслоения компонентов и избыточного попадания воды в реакционную смесь, что могло бы вызвать образование нерастворимых частиц кремнийорганического геля, содержимое воронки поддерживали в состоянии постоянного перемешивания.

В течение 2-ух часов вели процесс «прикапывания» смеси орто-ксилола, изобутанола и воды к смеси органохлорсиланов (по 3-5 капель в минуту) при работающей мешалке. В процессе этерификации происходит снижение температуры до 15 °С и с образованием смеси фенилтриизобутоксисилоксанов и метилтриизобутоксисилоксанов (рис. 3.1), в большом количестве выделяется хлористый водород. Подъем температуры реакционной смеси, и остановка

выделения хлористого водорода характеризует окончание реакции этерификации, прикапывание прекращается.

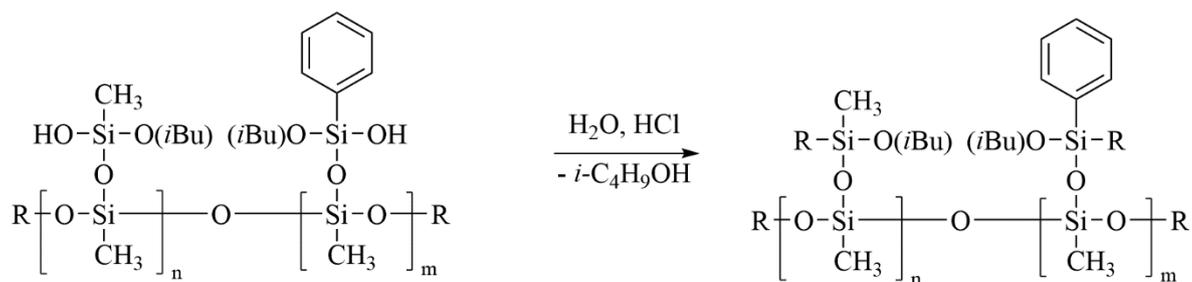


R = *i*Bu или H

Рисунок 3.1 – Реакции этерификации смеси метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана изобутиловым спиртом

Хлористый водород, выделяющегося во время этерификации, отводился в колбу с дистиллированной водой. Однако значительная часть хлористого водорода остается растворенным в реакционной смеси. Для того чтобы избавиться от лишнего хлороводорода, реакционную массу плавно нагревали до 90-100 °С и выдерживали при перемешивании 30 минут. Наблюдалось активное выделение хлористого водорода и его отгонка с растворением в дистиллированной воде. Излишки улавливались в щелочной ловушке.

После удаления хлористого водорода для проведения гидролиза реакционной смеси, разделения слоев и промывки силанола реакционная масса охлаждалась до 35-45 °С. Для проведения гидролиза заранее готовился 11%-ый раствор соляной кислоты (гидролитическая смесь) и при перемешивании быстро приливалась к реакционной массе. Далее в течение 10-15 минут при температуре 60-80 °С происходило образование силанола (см. рис. 3.2).



R = *i*Bu или OH

Рисунок 3.2 – Процесс гидролиза олигометилфенилизобутоксисилоксана

После окончания перемешивания реакционная масса перемещалась в делительную воронку и отстаивалась. Органическая фаза поднимается вверх, вода формирует нижний слой, который отделяется. Затем к органической фазе приливали дистиллированную воду в объёмном соотношении 1:1, смесь активно перемешивали в течение 10-15 минут и разделяли в делительной воронке для удаления остатков ионов хлора. Процесс повторяли несколько раз до достижения анализов по содержанию хлор-иона (не более 0,5%). Соотношение компонентов при синтезе ПМФС представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Соотношения компонентов при синтезе полиметилфенилсилоксановой смолы

Гидролитическая этерификация							Гидролиз продукта этерификации		
№ п/п	Загружено $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , г	Загружено $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ , г	Этерифицирующая смесь				Гидролизующая смесь		
			Изобутанол, г (мас.%)	Вода, г (мас.%)	о-ксилол, г (мас.%)	Мольное соотношение $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ : изобутанол: вода	Кол- во, г	Конц. $\text{HCl}$ , мас.%	Кол-во изобутанола мас.%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	80	20	97,16 (48,58)	5,90 (2,95)	96,94 (48,47)	1:2,5:0,6	200	11	6,20
2	80	20	95,32 (47,66)	6,30 (3,15)	98,38 (49,19)	1:2,4:0,7	200	11	5,90
3	80	20	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:2,6:0,5	200	11	6,10
4	70	30	97,16 (48,58)	5,90 (2,95)	96,94 (48,47)	1:2,8:0,7	200	11	5,50
5	70	30	95,32 (47,66)	6,30 (3,15)	98,38 (49,19)	1:2,8:0,6	200	11	4,60

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	70	30	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,0:0,6	200	11	4,90
7	65	35	97,16 (48,58)	5,90 (2,95)	96,94 (48,47)	1:3,0:0,8	200	11	4,10
8	65	35	95,32 (47,66)	6,30 (3,15)	98,38 (49,19)	1:3,0:0,8	200	11	4,50
9	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	11	4,40

Органическую фазу, очищенную от ионов хлора, помещали обратно в реактор и при температуре 110 °С отгоняли образующиеся при гидролизе изобутиловый спирт и избыток о-ксилола до получения раствора полиметилфенилсилоксана с массовой концентрацией 40-55 %. При неудовлетворительных результатах анализов на сухой остаток, проводили либо дополнительную отгонку, либо разбавляли о-ксилолом. При отгонке из раствора силанола избыточного растворителя идет процесс, связанный с дальнейшим гидролизом изобутоксигрупп и уменьшение гидроксильных групп за счет реакции поликонденсации, которая идет по схеме, представленной на рис. 3.3.

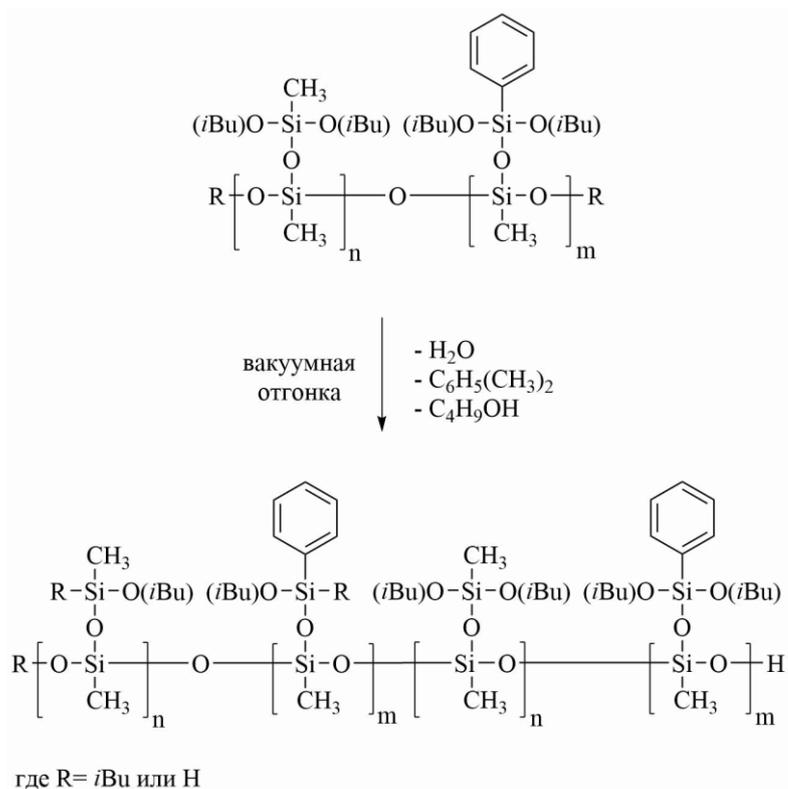


Рисунок 3.3– Отгонка избыточного растворителя и получение ПМФС

На стадии гидролиза олигометилфенилизобутоксисилоксана согласно литературным данным [197], вероятно образование силанола, содержащего три и более гидроксильных групп. При отгонке раствора силанола происходит поликонденсация разветвлённых молекул между собой с образованием

сетчатых структур с дальнейшим их выпадением в виде сшитого кремнийгеля (рис. 3.4).

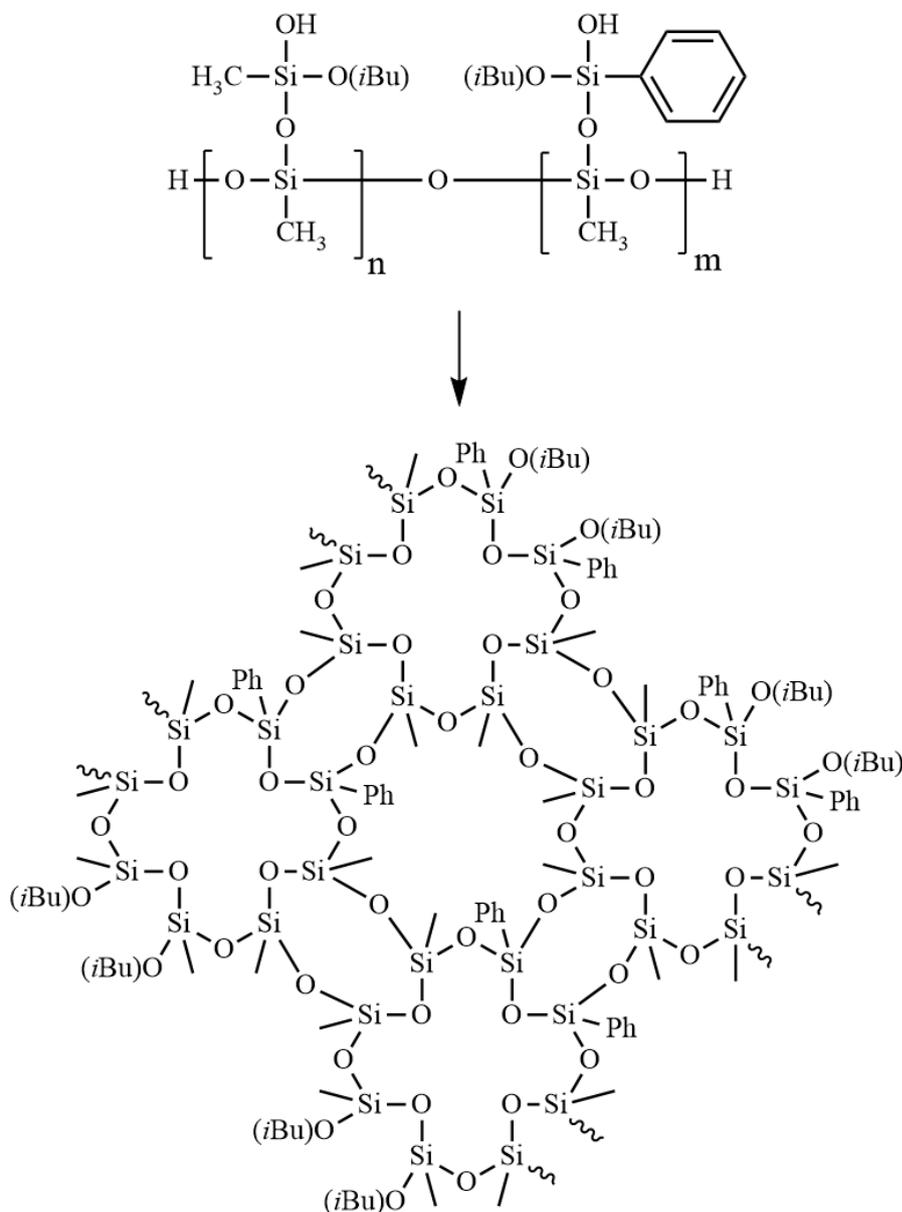


Рисунок 3.4 – Реакции образования кремнийгеля [203]

Для составов 1-9 были проведены исследования технологических параметров, включая: вязкость ( $\eta$ ), измеренную методом Брукфильда в соответствии с ГОСТ 25271-93, что позволяет оценить реологические свойства материала; плотность ( $\rho$ ), определённую по ГОСТ 31992.1-2012, массовую долю нелетучих веществ (МДНВ), рассчитанную по ГОСТ 31939-2022, отражающую содержание твёрдых компонентов после испарения летучих

соединений. Кроме того, был проанализирован уровень образования кремнийгеля (Р). Итоговые результаты приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Физические свойства ПМФС

№ состава	ПМФС			
	$\eta$ , мПа·с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ,	МДНВ, %	Р, %
1	22,3	0,98	43,3	14,1
2	23,9	1,01	48,2	11,2
3	27,3	1,03	49,9	8,3
4	24,4	1,01	47,1	12,4
5	27,1	1,01	48,2	9,4
6	26,8	1,02	47,9	7,2
7	27,6	1,03	49,9	7,5
8	28,2	1,02	49,1	8,4
9	29,1	1,03	51,2	5,2

Из табл. 3.1 и 3.2 видно, что соотношение компонентов этерифицирующей смеси сильно сказывается на практическом выходе смолы ПМФС, а также на протекании побочных реакций с образованием высокосшитого кремнийгеля. Максимальный выход достигается при соотношении исходных мономеров  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2 = 65/35$  и мольном соотношении этерифицирующей смеси изобутанол:вода=3,2:0,6 (состав №9). Полученный состав обладает максимальной вязкостью и массовой долей нелетучих веществ, соответственно минимальным временем высыхания и содержанием кремнийгеля. Таким образом, на образование кремнийгеля влияют такие факторы, как соотношение изобутилового спирта и воды в этерифицирующей смеси, так и соотношение мономеров  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ . Увеличение содержания изобутилового спирта приводит к образованию умеренно-разветвленного силанола с меньшим содержанием гидроксильных ОН- групп, что минимизирует протекание побочных реакций с образованием сетчатых структур, а дополнительное увеличение содержания фенилтрихлорсилана в соотношении  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$  приводит к уменьшению реакционной способности образующихся эфиров с водой, тем самым уменьшая вероятность образования разветвленных структур,

способствующих образованию кремнийгеля (рис. 3.4). В свою очередь увеличение содержания  $C_6H_3SiCl_3$  положительно сказывается на термостойкость, образуемого ПМФС за счет увеличения содержания фенильных радикалов.

В продолжении работы нами получены ЛКП в виде пленок с использованием синтезированного ПМФС состава № 9 (табл. 3.1). Для этого методом пневматического распыления раствор ПМФС наносили на стеклянные и металлические пластины и сушили при комнатной температуре в течение 48 часов. Однако, формирования термостойких покрытий при физическом удалении растворителя не происходит, так как получаемые покрытия остаются липкими. Очевидно, что полученный раствор ПМФС является пленкообразующим горячей сушки. Существует несколько режимов отверждения покрытий:

**Первый режим** применяется для лаковых составов, содержащих отвердитель. Покрытие формируется послойно, при этом каждый слой подвергается воздушной сушке при температуре 25-35 °С в течение 30-60 минут. После нанесения финального слоя покрытие выдерживается на воздухе при тех же условиях на протяжении 72 часов. При понижении температуры окружающей среды процесс отверждения замедляется.

**Второй режим** также предполагает послойное нанесение с промежуточной воздушной сушкой (25-35 °С, 30-60 мин), однако после завершения всех слоев покрытие подвергается постепенному нагреву до 200±5 °С со скоростью 1,0-2,0 °С/мин. После достижения целевой температуры материал выдерживается при этом уровне в течение трех часов, затем следует контролируемое охлаждение со скоростью 6-8 °С/мин.

**Третий режим** отличается от второго лишь повышенной температурой выдержки, составляющей 250-270 °С.

В исследовании был применён второй режим отверждения для состава ПМФС. Реализация процесса включала горячее отверждение покрытия: каждый слой сначала проходил стадию воздушной сушки при температуре

25-35 °С в течение 30-60 минут, затем проводился ступенчатый нагрев со скоростью 1,0-2,0 °С/мин до 200 °С, где покрытие выдерживалось в течение 150-180 минут. После охлаждения поверхность приобрела необходимую прочность и не демонстрировала липкости. Во время термического воздействия на покрытие происходит не только испарение растворителей (процесс, известный как «мнимое высыхание»), но и химическая трансформация, формирующая трехмерную сетчатую структуру. В основе этого процесса лежит превращение реакционноспособных полифункциональных кремнийорганических олигомеров в плотный сшитый полимер посредством поликонденсации по силанольным группам. Ключевые параметры термостойкости и механической прочности покрытия зависят от скорости отверждения, а также от химической природы органических радикалов, связанных с кремнием. Именно структура полимера и его способность к сшиванию определяют конечные свойства материала (рис. 3.5).

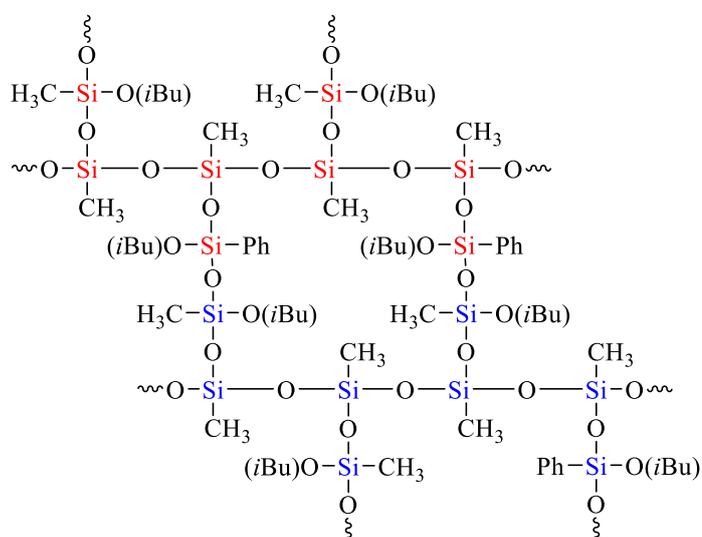


Рисунок 3.5 – Структура ЛКП, образующаяся при термическом отверждении ПМФС

Также в формировании сетчатой структуры ЛКП активно участвует металлическая подложка. Нами в настоящей работе использованы металлические пластины из стали марки 08кп по ГОСТ 16523 размером 70×150×0,8 мм, очищенные от окалины и ржавчины, поверхность которых

была подготовлена абразивоструйным методом до степени Sa 2 ½ по ISO 8501-1:2007. Высокотемпературный режим отверждения не позволяет полученный ПМФС использовать в промышленных условиях без специального энергоемкого оборудования. Для получения ЛКП, отверждаемых при естественных условиях в продолжение настоящей работы изучена эффективность применения ряда алкоксисиланов в качестве отвердителей при формировании термостойких ЛКП.

### 3.2 Лаки на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных алкоксисиланов

Применение отвердителей в полимерных системах сопровождается рядом физико-химических преобразований, оказывающих влияние на структуру и свойства материала:

- интенсификация гомоконденсации гидроксильных групп полимеров, приводящая к образованию прочной пространственной сетки за счёт сшивания макромолекул;
- реакция полимерных ОН-групп с активными центрами отвердителя, способствующая формированию новых химических связей и увеличению степени сшивания;
- рост термостойкости материала за счёт включения в полимерную матрицу гетероатомов или функциональных фрагментов, способных стабилизировать структуру при повышенных температурах;
- повышение устойчивости к термоокислительным процессам, обусловленное внедрением группировок с антиоксидантными свойствами, которые замедляют деструкцию полимерной сети.

Эти процессы происходят при использовании любых типов отвердителей, однако их выраженность и преобладающий механизм зависят от конкретных химических свойств применяемого вещества.

К числу наиболее часто используемых отвердителей можно отнести следующие алкоксисиланы (ASi):

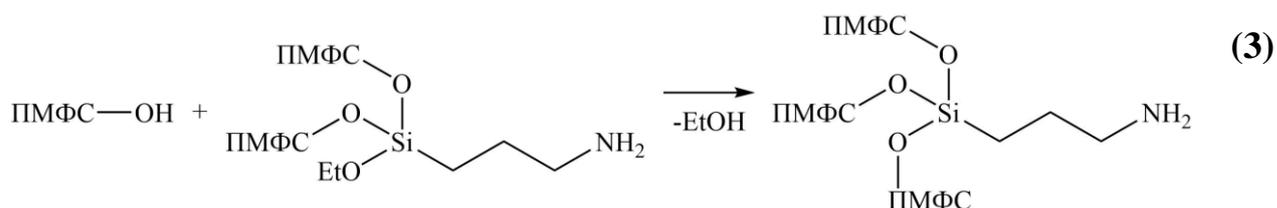
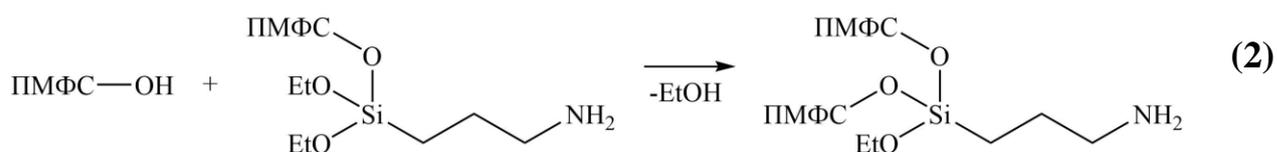
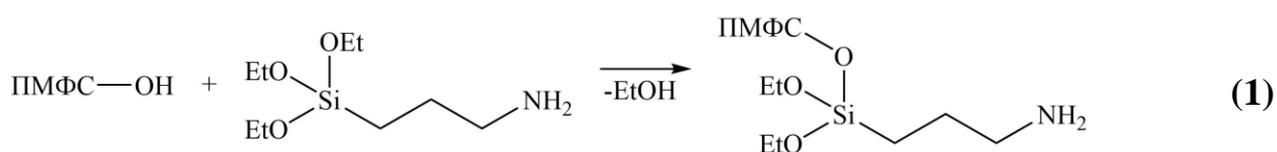
- продукт 3-APTES – 3-аминопропилтриэтоксисилан;
- продукт 3-APTMS – 3-аминопропилтримэтоксисилан;
- продукт TEOS – тетраэтоксисилан.

В связи с этим нами получены лаковые составы при комнатной температуре смешением ПМФС с перечисленными алкоксисиланами (ASi) в количестве от 0,5 до 3,5 мас.ч. (с шагом 0,5 мас.ч.) на 100 мас.ч. ПМФС. Составы полученных лаков представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Лаковые составы на основе ПМФС и различных ASi

№ п/п	ПМФС, мас.ч.	TEOS, мас.ч.	3-APTMS, мас.ч.	3-APTES, мас.ч.
1	100	-	-	-
2	100	0,5	0,5	0,5
3	100	1,0	1,0	1,0
4	100	1,5	1,5	1,5
5	100	2,0	2,0	2,0
6	100	2,5	2,5	2,5
7	100	3,0	3,0	3,0
8	100	3,5	3,5	3,5

Отверждение полученных составов проводили по первому режиму, который описан выше. Основные реакции, протекающие в процессе отверждения ПМФС в присутствии отвердителей представлены на рис. 3.6-3.8.



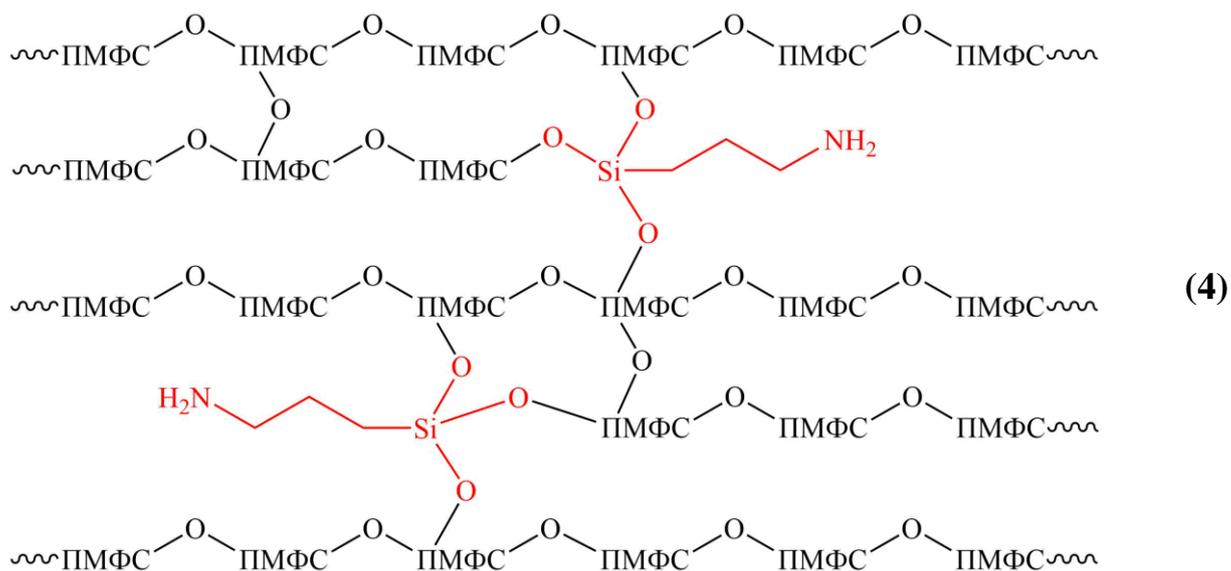


Рисунок 3.6 – Реакции образования сетчатой структуры при отверждении  
ПМФС алкоксисиланом 3-APTES

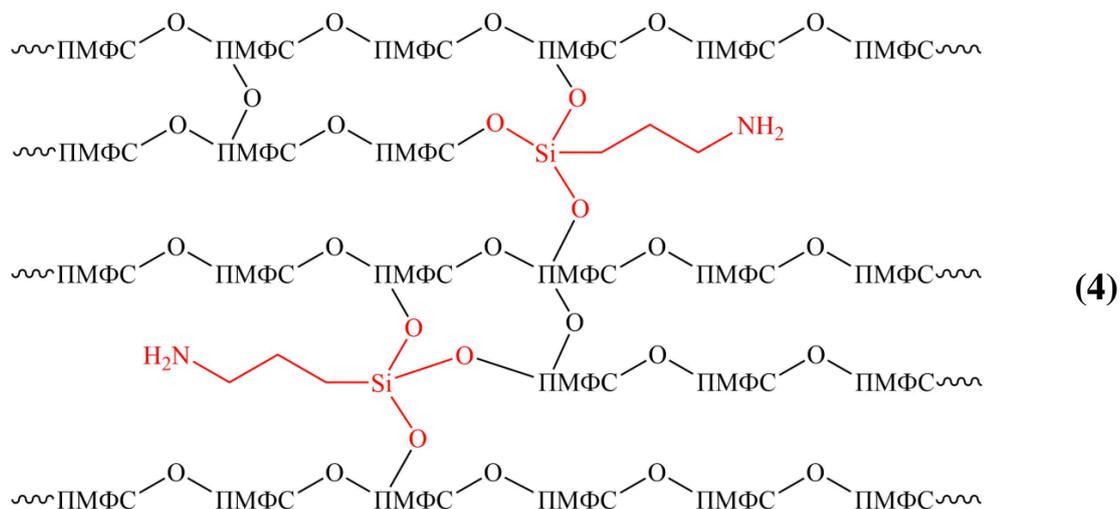
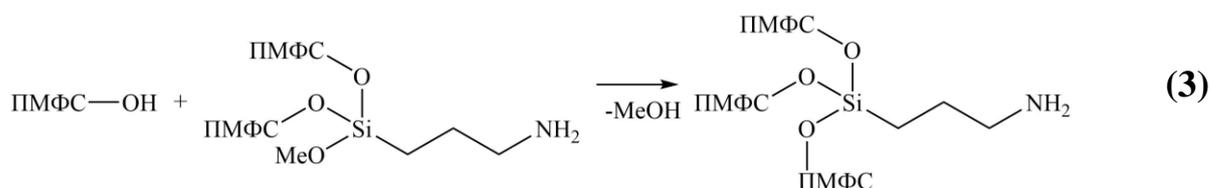
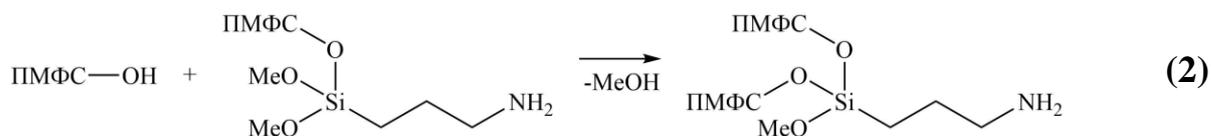
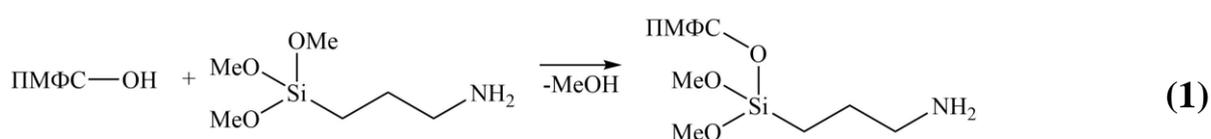


Рисунок 3.7 – Реакции образования сетчатой структуры при отверждении  
ПМФС алкоксисиланом 3-APTMS

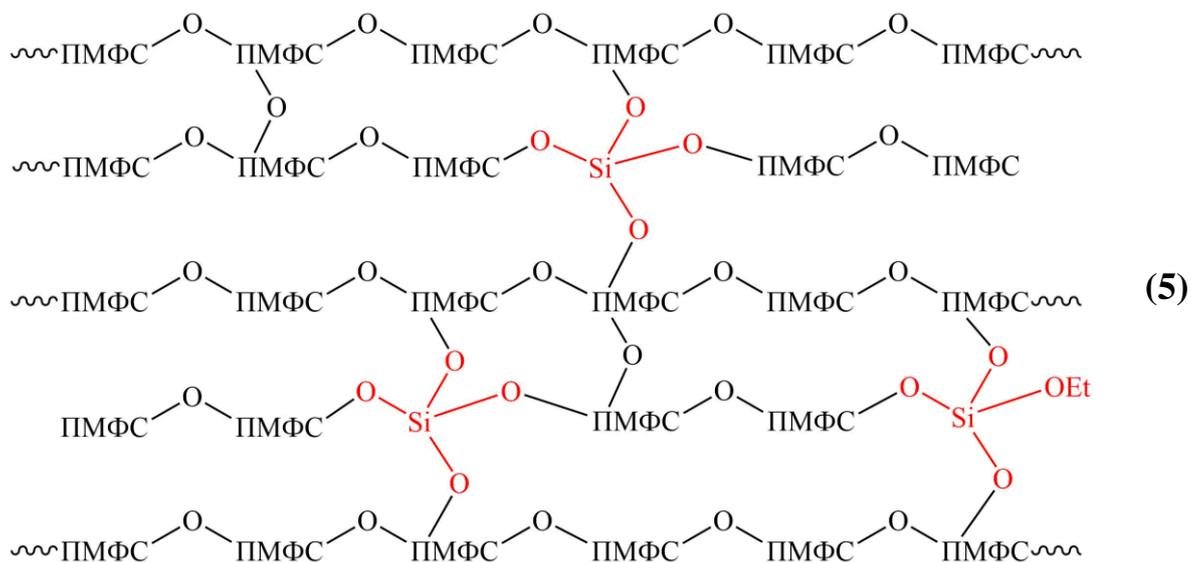
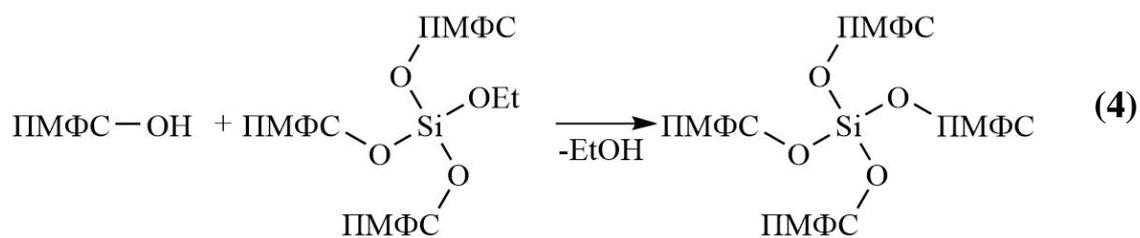
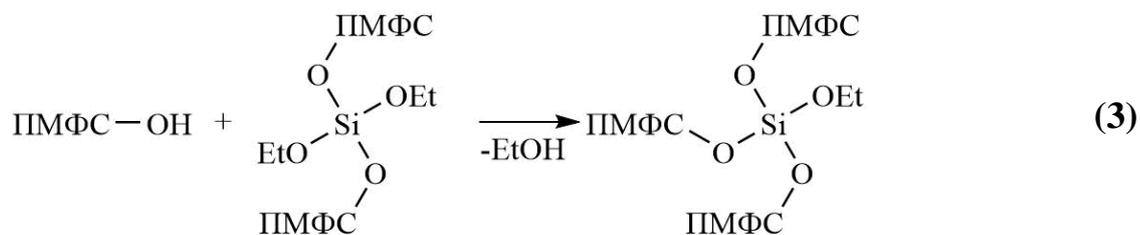
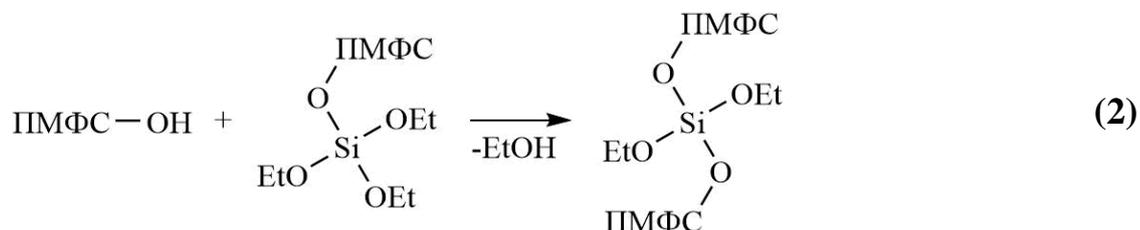
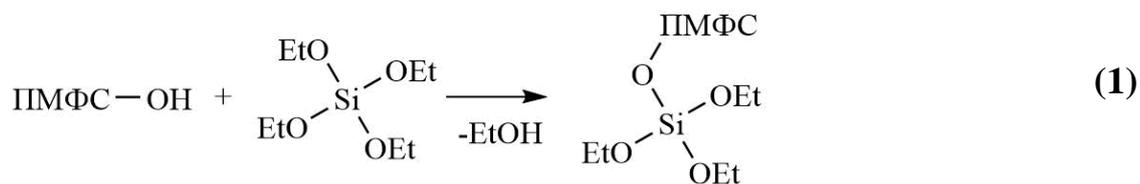


Рисунок 3.8 – Реакции образования сетчатой структуры при отверждении ПМФС алкоксисиланом TEOS

Физико-механические характеристики отвержденных лаковых покрытий исследованы в соответствии с ГОСТ 11262-2017. В рамках испытаний

определены: прочность при растяжении ( $\sigma$ ), относительное удлинение ( $\epsilon$ ), модуль упругости ( $E$ ). Дополнительно измерена твердость ( $H$ ) с использованием маятникового прибора в соответствии с ГОСТ 5233-2021 (рис. 3.9 - 3.12).

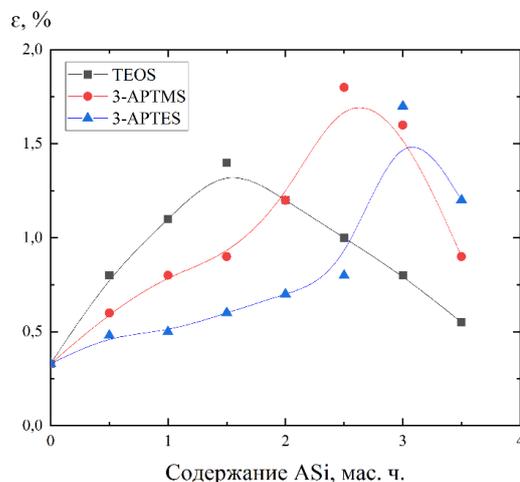
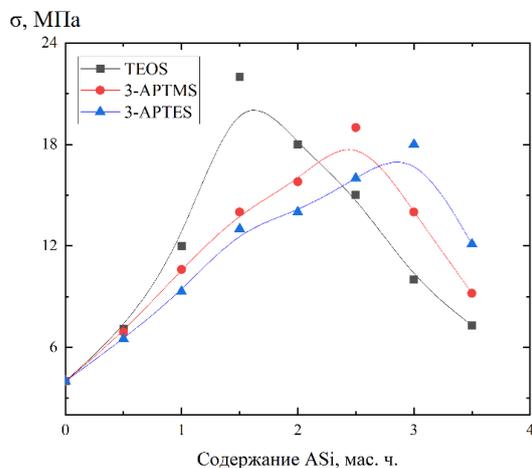


Рисунок 3.9 – Зависимости прочности при растяжении лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания ASi

Рисунок 3.10 – Зависимости относительного удлинения лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания ASi

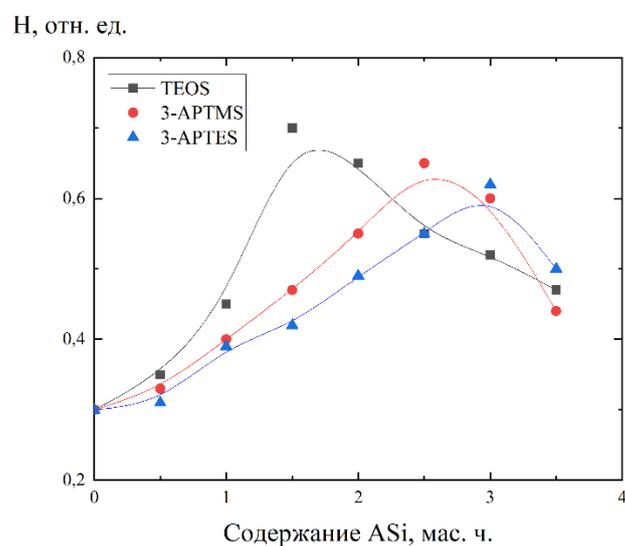
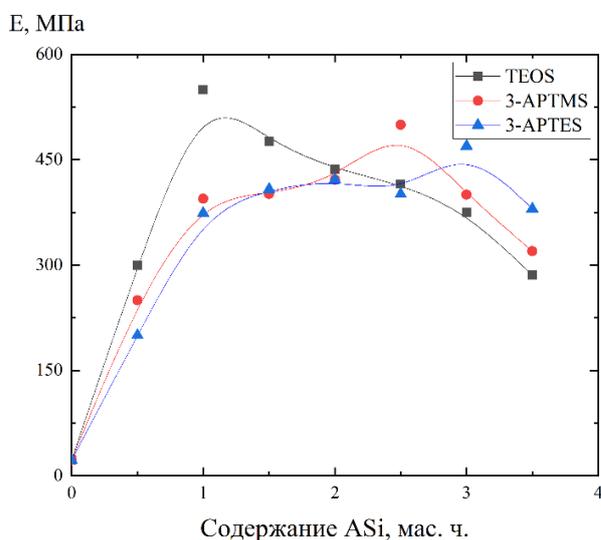


Рисунок 3.11 – Зависимости модуля упругости лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания ASi

Рисунок 3.12 – Зависимости относительной твердости лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания ASi

Как видно из рис. 3.9 - 3.12, введение в лаковые составы на основе ПМФС различных алкоксисиланов приводит к увеличению физико-механических свойств ЛКП. При этом оптимальные свойства достигаются при введении 1,5 мас.ч. TEOS, 2,5 мас.ч. 3-APTMS и 3,0 мас.ч. 3-APTES, соответственно, на 100 мас.ч. ПМФС.

При разработке систем отверждения, помимо общепринятых требований, необходимо учитывать несколько значимых аспектов:

- оптимизация температурных условий и сокращение длительности отверждения, что способствует повышению производительности и снижению энергозатрат.

- предотвращение негативного влияния на процессы старения материала, обеспечивая его долговечность и стабильность эксплуатационных характеристик.

- сохранение необходимой жизнеспособности смеси и поддержание требуемых малярно-технических свойств после добавления отвердителя, что определяет удобство нанесения и качество конечного покрытия.

В продолжении работы для выявленных оптимальных составов ПМФС:TEOS=100:1,5; ПМФС:3-APTMS=100:2,5; ПМФС:3-APTES=100:3,0 получены образцы ЛКП в виде пленок методом пневматического распыления. Для определения адгезии методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 п.2 и прочности при ударе по ГОСТ 4765-73 лаки нанесены толщиной 25-30 мкм на металлические пластины, на алюминиевые пластинки - для определения эластичности пленки при изгибе по ГОСТ 6806-73. Время высыхания до степени 3 определяли по ГОСТ 19007-73 п. 3.8. Жизнеспособность лаковых составов по согласно ГОСТ 27271-14.

Отвердители ASi, содержащие метокси- и этоксигруппы, активно вступают в реакцию конденсации с силанольными группами ПМФС, способствуя формированию прочной полимерной сети. Однако благодаря наличию аминогрупп их отверждающая способность значительно превосходит

эффективность TEOS, применяемого в качестве отвердителя при химическом высыхании ПМФС (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Время высыхания, жизнеспособность и физико-механические показатели лаковых покрытий на основе ПМФС при оптимальном содержании ASi различного строения

Наименование показателя	Состав, мас. ч.			
	ПМФС	ПМФС: TEOS	ПМФС: 3-APTMS	ПМФС: 3-APTES
	100	100:1,5	100:2,5	100:3,0
Время высыхания до степени 3, мин	Не высыхает, остается липкой	38	25	53
Жизнеспособность составов, час	более 12 мес.	20	10	48
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	-	3	2	2
Эластичность пленки при изгибе, мм	-	10	8	6
Прочность при ударе, см	-	10	40	20

Применение ASi приводит к преобладанию реакции конденсации гидроксильных групп полимера с активными центрами отвердителя, что значительно сокращает время формирования покрытий, придавая им повышенную твердость и прочное сцепление с поверхностью. Кроме того, пленки на основе ПМФС, подвергшиеся холодному отверждению, сохраняют структурную стабильность и не размягчаются при воздействии высоких температур, что существенно повышает их эксплуатационные характеристики.

Из данных табл. 3.4 видно, что жизнеспособность ПМФС с введенными ASi не всегда оказывается достаточной: жизнеспособность ПМФС с 3-APTES достигает двух суток, 3-APTMS и TEOS - 10 и 20 часов соответственно. Однако высокая твердость пленок с добавлением ASi

приводит к увеличению их хрупкости. При этом полученные покрытия должны сохранять физико-механические, защитно-декоративные и физико-химические свойства на уровне, сопоставимом с покрытиями, сформированными в условиях «горячей сушки», где за счет поликонденсации ПМФС образуется прочная полимерная сетка. Для ЛКП на основе ПМФС и отвердителя 3-АРТМС, обладающего наибольшими значениями физико-механических свойств, определяли термостабильность по ГОСТ Р 51691-2008 (п. 9.8) и ГОСТ 9.407-2015 в диапазоне температур от 300 °С до 600 °С. Результаты, проведенных исследований представлены в табл. 3.5, где «+» – образец выдерживает термостатирование при указанной температуре, «-» – не выдерживает.

Таблица 3.5 – термостабильность ЛКП на основе ПМФС и 3-АРТМС  
испытанные при различных температурах

№ п/п	Составы		Температура термостатирования, °С			
	ПМФС, мас.ч.	ТЕОС, мас.ч.	300	400	500	600
1	100	-	+	+	+	+
2	100	0,5	+	+	+	+
3	100	1,0	+	+	+	+
4	100	1,5	+	+	+	+
5	100	2,0	+	+	+	+
6	100	2,5	+	+	+	+
7	100	3,0	+	+	+	-
8	100	3,5	+	+	+	-

Согласно табл. 3.5, покрытия на основе ПМФС и 3-АРТМС выдерживают температуры до 500 °С. В тоже время, использование АSi приводит к образованию двухкомпонентных ЛКМ с ограниченной жизнеспособностью и сложностью приготовления. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на создание одноупаковочных ЛКМ путем физической модификации ПМФС акриловыми пленкообразующими.

### 3.3 Лаки на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и акриловых сополимеров

В качестве акриловых пленкообразующих компонентов использовались сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата (СМБ) следующих марок: Degalan LP 65/12 (Evonik ROHM GmH, Германи, Dianal MB 7497 (Mitsubishi Group, Япония) и Дакрил SP 652 (НПК Мономер, Россия). Эти материалы обладают схожими физическими свойствами, а их молекулярная масса составляет 65000, 64000 и 60000 г/моль соответственно, согласно технической документации производителей. Для получения лаковых составов были приготовлены 40%-ные растворы акриловых пленкообразующих в ортоксилоле, которые при температуре 20 °С механически смешивали с 100 мас.ч. синтезированного ПМФС в соотношении от 10 до 70 мас.ч. (с шагом 10 мас.ч.). В результате были изготовлены 24 варианта лаковых составов (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Лаковые составы на основе ПМФС и различных СМБ

№ п/п	ПМФС, мас.ч.	Degalan LP 65/12, мас.ч.	Dianal MB 7497, мас.ч.	Дакрил SP 652, мас.ч.
1	100	-	-	-
2	100	10	10	10
3	100	20	20	20
4	100	30	30	30
5	100	40	40	40
6	100	50	50	50
7	100	60	60	60
8	100	70	70	70

Для разработанных лаковых составов были исследованы технологические характеристики, включая: вязкость ( $\eta$ ), измеренную методом Брукфильда в соответствии с ГОСТ 25271-93, плотность ( $\rho$ ), определенную по ГОСТ 31992.1-2012, массовую долю нелетучих веществ (МДНВ), рассчитанную по ГОСТ 31939-2022, время высыхания ( $t$ ), установленное по ГОСТ 19007-73. Полученные данные приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7 – Технологические свойства лаковых составов ПМФС и СМБ

№ состава		$\eta$ , мПа·с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	МДНВ, %	t, ч
1	ПМФС	28,1	1,03	51,2	(остается липким)
2	Degalan LP 65/12	28,5	1,03	52,0	3,0
3		29,6	1,01	53,4	3,0
4		35,7	1,02	51,8	3,0
5		44,2	1,02	50,6	3,0
6		50,6	1,01	49,9	3,0
7		59,6	0,99	49,3	3,0
8		65,3	0,99	48,8	2,5
9		73,1	0,98	48,2	2,5
10		Dianal MB 7497	28,4	1,03	54,0
11	28,7		1,01	53,2	2,5
12	34,5		1,00	50,7	2,5
13	43,6		0,95	49,9	2,0
14	49,4		1,01	49,3	2,0
15	58,6		0,99	48,9	2,0
16	64,3		0,99	48,6	2,0
17	70,2		0,99	48,1	2,0
18	Дакрил SP 652	28,8	1,03	54,0	3,0
19		28,9	1,02	53,1	2,5
20		33,2	1,00	50,1	2,0
21		42,5	1,00	49,8	2,0
22		47,5	0,99	49,4	2,0
23		56,5	0,99	48,6	2,0
24		61,4	0,98	48,3	2,0
25		66,8	0,98	48,1	2,0

Анализ данных табл. 3.7 показывает, что увеличение доли акриловых пленкообразующих в составе ПМФС приводит к росту вязкости, снижению плотности и ускорению высыхания лаковых составов. При этом изменения вязкости и времени высыхания значительны, в то время как плотность изменяется незначительно. Снижение массовой доли нелетучих веществ обусловлено тем, что прирост акрилового пленкообразующего в системе меньше, чем увеличение орто-ксилола в его растворе с ПМФС. Для лаковых составов, содержащих сополимеры с меньшей молекулярной массой, отмечено сокращение времени высыхания при практически неизменных величинах

плотности и МДНВ. Дополнительно для ПМФС, сополимеров Degalan LP 65/12 (DLP 65/12), Dianal MB 7497 (DMB 7497), Дакрил SP 652 (DSP 652) и полученных на их основе лаковых композиций исследовалось молекулярно-массовое распределение методом ГПХ. Определены среднечисловая ( $M_n$ ), средневесовая ( $M_w$ ) и средняя ( $M_z$ ) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности ( $M_w/M_n$ ). Полученные данные представлены в таблице 3.8 и на рис. 3.13–3.15.

Таблица 3.8 – Показатели молекулярно-массового распределения ПМФС, акриловых сополимеров и их лаковых составов.

Наименование	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$
ПФМС	5032	11659	29597	2,32
Degalan LP 65/12	18644	42929	71852	2,30
ПФМС (100 м.ч.) + LP 65/12 (10 м.ч.)	5294	15401	48704	2,91
ПФМС (100 м.ч.) + LP 65/12 (20 м.ч.)	5789	19354	58230	3,34
ПМФС (100 м.ч.) + LP 65/12 (30 м.ч.)	6239	21818	61394	3,50
Dianal MB 7497	11596	39730	69151	3,43
ПФМС (100 м.ч.) + MB 7497 (10 м.ч.)	5155	14295	43436	2,77
ПФМС (100 м.ч.) + MB 7497 (20 м.ч.)	5908	18161	51345	3,07
ПФМС (100 м.ч.) + MB 7497 (30 м.ч.)	6339	20239	54939	3,19
Дакрил SP 652	9750	36134	62051	3,71
ПФМС (100 м.ч.) + SP 652 (10 м.ч.)	5137	13902	41424	2,71
ПФМС (100 м.ч.) + SP 652 (20 м.ч.)	5558	16816	48891	3,03
ПФМС (100 м.ч.) + SP 652 (30 м.ч.)	5982	19074	52693	3,19

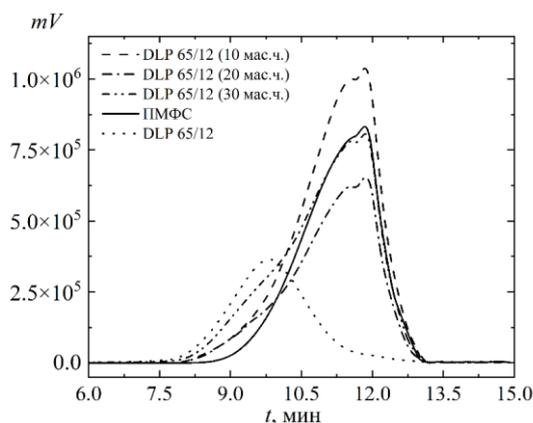


Рисунок 3.13 – ГПХ-кривые для ПМФС и кремнийорганических лаковых композиций с содержанием Degalan LP 65/12 от 0 до 30 мас.ч.

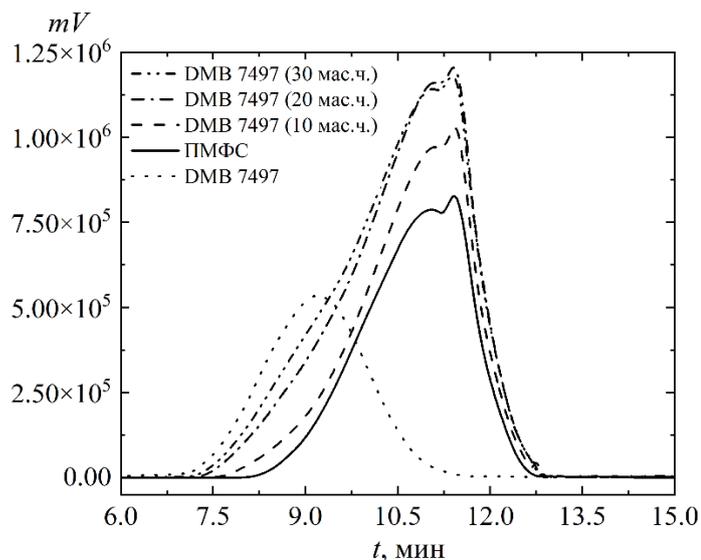


Рисунок 3.14 – ГПХ-кривые для ПМФС и кремнийорганических лаковых композиций с содержанием Dialal MB 7497 от 0 до 30 мас.ч.

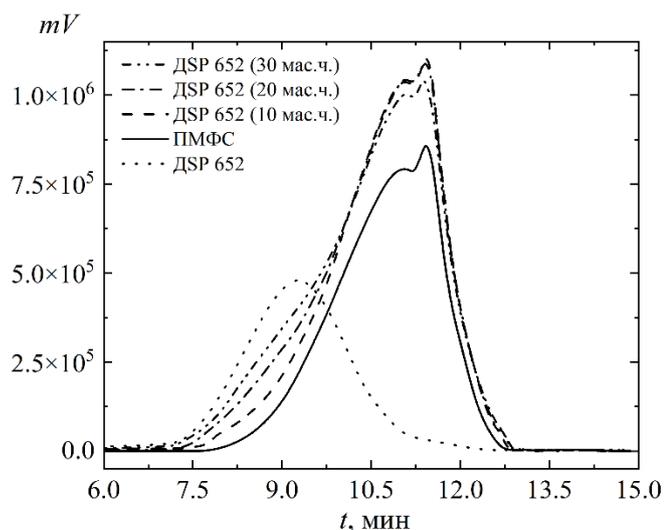


Рисунок 3.15 – ГПХ-кривые для ПМФС и кремнийорганических лаковых композиций с содержанием Дакрил SP 652 от 0 до 30 мас.ч.

Данные табл. 3.8 и рис. 3.13–3.15 свидетельствуют о росте средней молекулярной массы лаковых составов при введении в ПМС сополимеров СМБ. Наибольший эффект достигается при использовании акрилового связующего Degalan LP 65/12.

На следующем этапе исследования были сформированы покрытия на основе лаковых составов, представленных в табл. 3.6. Методом пневматического распыления ПМФС наносили на стеклянные и металлические подложки, затем выдерживали при 20 °С в течение 48 часов, получая пленки толщиной 25-30 мкм.

Для оценки структуры кремнийорганических лаковых покрытий, созданных на основе ПМФС и сополимера Дакрил SP 652, проведены ИК-спектроскопические исследования методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). На рис. 3.16-3.17 представлены фрагменты ИК-спектров, фиксирующие полосы поглощения, характерные для Si-OH и Si-OR связей, полученные с использованием спектрометра FT-801 с приставкой НПВО.

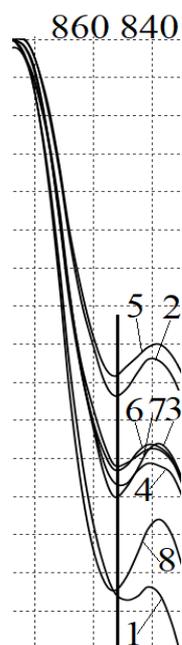


Рисунок 3.16 – Спектральные фрагменты в области 850 см<sup>-1</sup>, отражающие ИК-спектры покрытий, сформированных на основе ПМФС (100 мас.ч.) с содержанием сополимера Дакрил SP 652 (мас.ч.): 1 – без добавки; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70

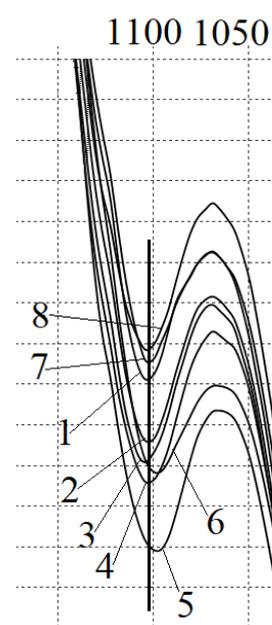


Рисунок 3.17 – Спектральные фрагменты в области 1100 см<sup>-1</sup> покрытий на основе ПМФС (100 мас.ч.) с содержанием сополимера Дакрил SP 652 (мас.ч.): 1 – без добавки; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70

Анализ спектральных данных (рис. 3.16-3.17) показывает, что при увеличении содержания акрилового пленкообразующего в полиметилфенилсилоксановой смоле свыше 40 мас.ч. усиливается полоса поглощения Si-OH ( $850\text{ см}^{-1}$ ) и ослабевает сигнал Si-OR ( $1100\text{ см}^{-1}$ ). Это свидетельствует о превышении оптимального содержания акрилового сополимера в ПМФС, что приводит к снижению эластичности и прочности покрытия. Физико-механические характеристики отвержденных лаковых покрытий исследованы в соответствии с ГОСТ 11262-2017. В рамках испытаний определены: прочность при растяжении ( $\sigma$ ), относительное удлинение ( $\epsilon$ ), модуль упругости (E). Дополнительно измерена твердость (H) с использованием маятникового прибора в соответствии с ГОСТ 5233-2021, представлены на рис. 3.18-3.21.

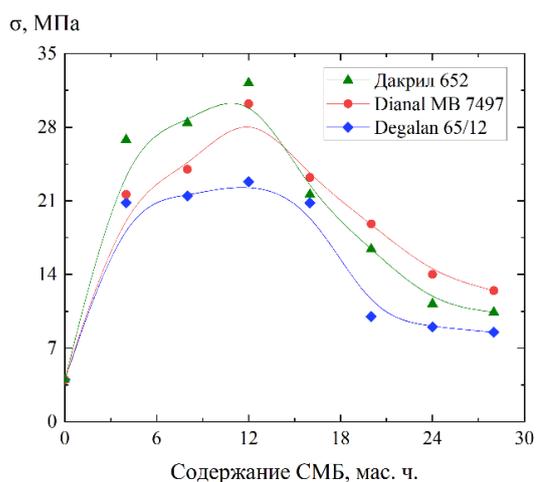


Рис. 3.18 – Зависимости прочности при растяжении лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания СМБ

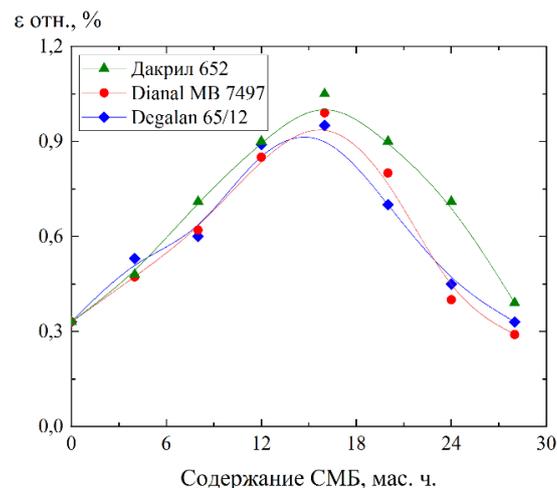


Рис. 3.19 – Зависимости относительного удлинения при растяжении лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания СМБ

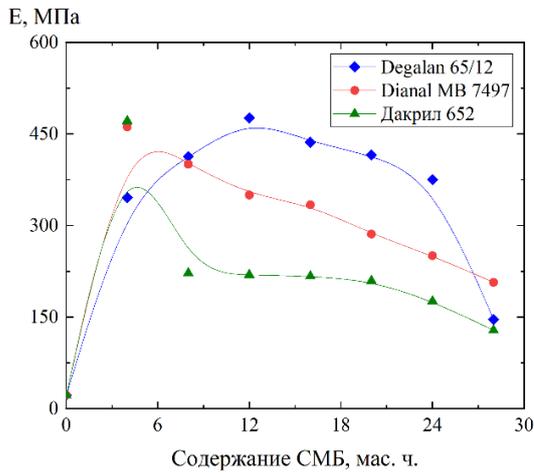


Рис. 3.20 – Зависимости модуля упругости при растяжении лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания СМБ

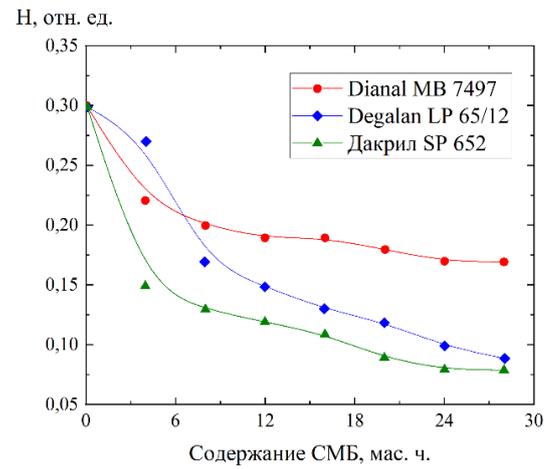


Рис. 3.21 – Зависимости твердости лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания СМБ

Из рис. 3.18-3.21 следует, что повышение концентрации СМБ в ПМФС приводит к снижению твердости покрытий. Наибольшее уменьшение наблюдается при введении максимального количества сополимеров Degalan LP 65/12 и Дакрил SP 652, где твердость оказывается в три раза ниже, чем у покрытия без сополимеров. В случае применения Dianal MB 7497 этот показатель снижается лишь в два раза. Данный эффект обусловлен увеличением эластичности покрытий, что делает материалы на основе Degalan LP 65/12 и Дакрил SP 652 менее хрупкими. Согласно рис. 3.18-3.19, наибольшая прочность при растяжении и относительное удлинение наблюдаются при введении 30–40 мас.ч. СМБ (составы 4-5), при этом максимальные показатели достигаются у покрытий с Дакрил SP 652. Как видно из рис. 3.20, предельные значения модуля упругости зафиксированы для составов с 10 мас.ч. (состав 2 и 3) сополимеров Dianal MB 7497 и Дакрил SP 652, а также 30 мас.ч. (состав 4) Degalan LP 65/12. Нелинейное изменение физико-механических характеристик связано с образованием взаимопроникающих полимерных сетей ПМФС и акриловых сополимеров, что подтверждается результатами ГПХ. Для покрытий на основе ПМФС и Дакрил SP 652, которые обладают наибольшими значениями физико-

механических свойств, определяли термостабильность по ГОСТ Р 51691-2008 (п. 9.8) и ГОСТ 9.407-2015 в диапазоне температур от 300 °С до 600 °С. Результаты, проведенных исследований представлены в табл. 3.9., где «+» – образец выдерживает термостатирование при указанной температуре, «-» – не выдерживает.

Таблица 3.9 – Термостабильность ЛКП на основе ПМФС и Дакрил SP 652

№ п/п	Составы		Температура термостатирования, °С			
	ПМФС, мас.ч.	Дакрил SP 652, мас.ч.	300	400	500	600
1	100	-	+	+	+	+
2	100	10	+	+	+	-
3	100	20	+	+	+	-
4	100	30	+	+	-	-
5	100	40	+	+	-	-
6	100	50	+	-	-	-
7	100	60	+	-	-	-
8	100	70	-	-	-	-

Как видно из табл. 3.9 ЛКП, полученные на основе ПМФС и Дакрил SP 652 выдерживают воздействие температур до 400 °С при введении СМБ до 40 мас. ч.

Таким образом, физическая модификация ПМФС высокомолекулярными акриловыми сополимерами приводит к увеличению физико-механических свойств и эластичности лаковых покрытий. Однако, введение акриловых пленкообразующих в полимерную матрицу ПМФС уменьшает термостабильность. Поэтому дальнейшая работа была направлена на увеличение термостабильности лаковых покрытий путем химической модификации ПМФС различными диизоцианатами.

### 3.4 Синтез силилуретановых олигомеров

В продолжении диссертационной работы нами проведена химическая модификация ПМФС промышленно выпускаемыми диизоцианатами, такими

как изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) с получением силилуретановых олигомеров (СУО). Для исследований использован ПМФС - состав №9 (табл. 3.1) с массовым соотношением  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_3\text{SiCl}_3 = 65/35$ , который обладает лучшими физико-химическими свойствами по сравнению с другими составами.

Взаимодействие ПМФС с диизоцианатами проводили при мольном соотношении  $\text{NCO}:\text{OH} = (0,1-0,5):1,0$ . Синтез СУО осуществляли следующим образом: в трёхгорлую колбу, оборудованную термометром, вакуумным отводом и мешалкой с гидрозатвором, при постоянном перемешивании в ПМФС постепенно через делительную воронку вводили расчетное количество диизоцианата. Реакцию проводили при температуре  $50-80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 180 минут до полного исчезновения изоцианатных групп, рис. 3.22.

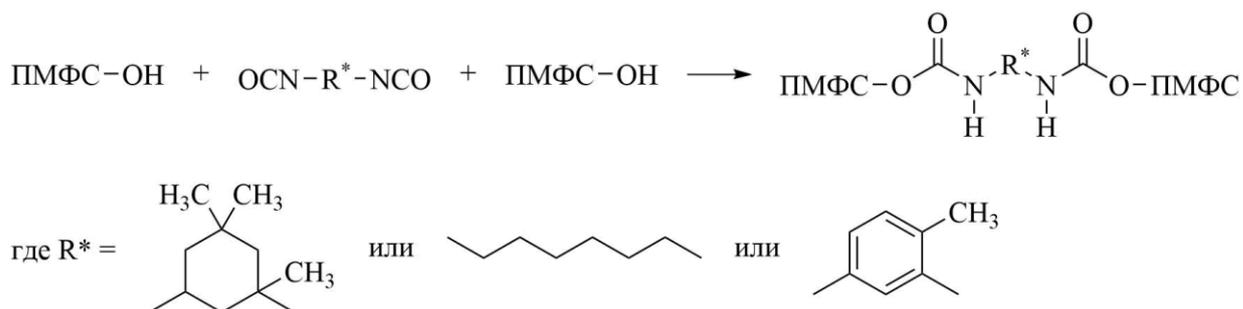


Рисунок 3.22 – Получение силилуретановых олигомеров

Ход реакции контролировали методом ИК-спектроскопии с использованием Фурье-спектрометра серии «ФТ-801». О завершении уретанообразования судили по исчезновению полосы поглощения изоцианатных групп в области  $2270\text{ см}^{-1}$  и появлению характерных полос поглощения уретановых фрагментов в диапазоне  $1708-1698\text{ см}^{-1}$ . Дополнительно содержание остаточных изоцианатных групп определяли титрованием методом аминного эквивалента. На рис. 3.23 представлены ИК-спектры исходного ПМФС и синтезированных силилуретановых олигомеров.

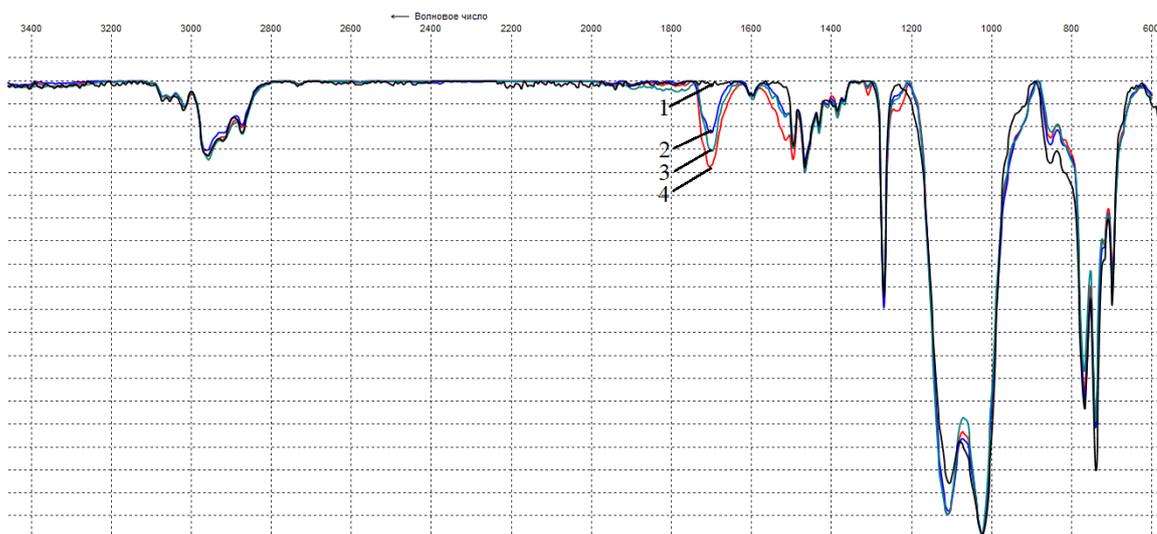


Рисунок 3.23 – ИК-спектры полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров:

1 – ПМФС; 2 – СУО-И; 3 – СУО-Т; 4 – СУО-Г

Наличие характерной полосы поглощения карбонила уретановой группы в области  $1700\text{ см}^{-1}$  ассоциированной за счёт водородных взаимодействий в ИК-спектрах полученных продуктах свидетельствует о формировании силилуретановых олигомеров.

На рис. 3.24-3.27 приведены  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры силанола и полученных СУО, снятые на приборе Bruker DRX500 (500,13 МГц, Bruker Corporation, Германия) с применением тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта и растворителя ДМСО- $d_6$ .

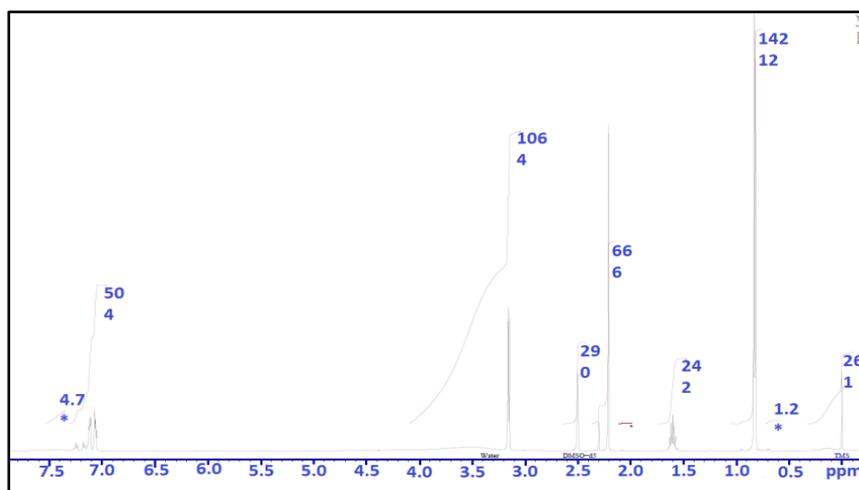


Рисунок 3.24 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры силанола

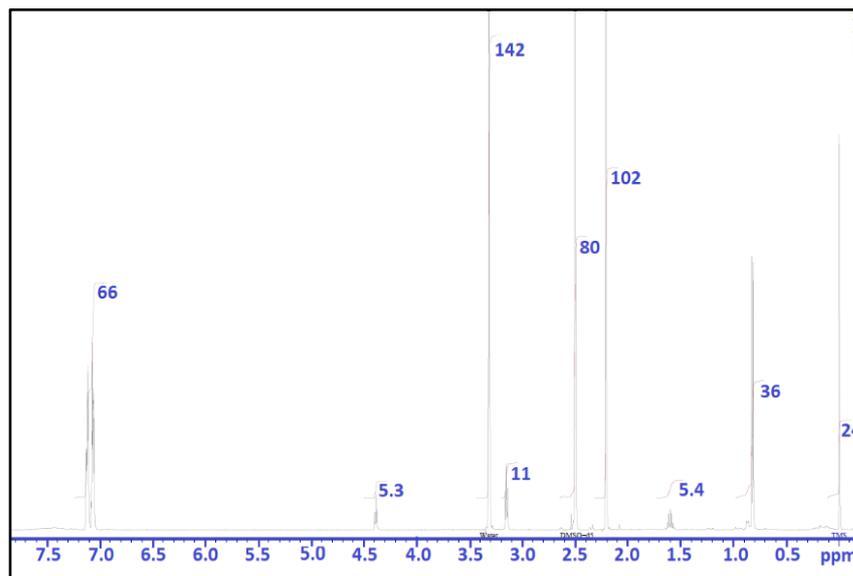


Рисунок 3.25 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры силиуретанового олигомера СУО-И

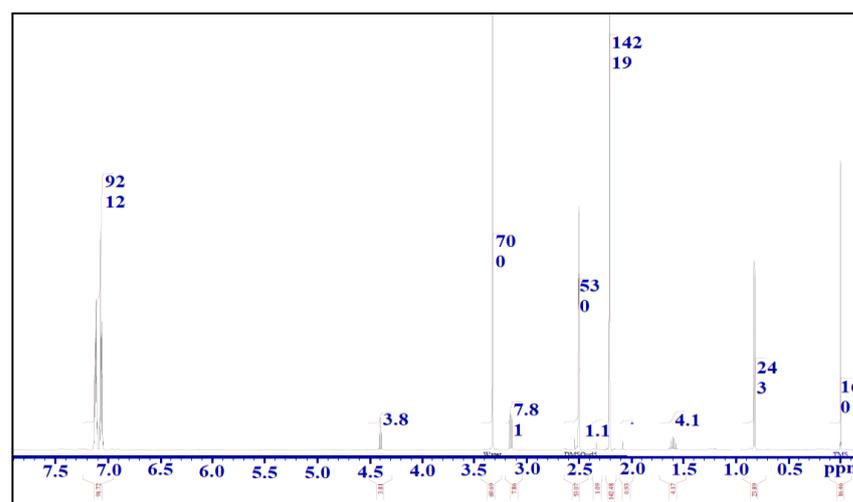


Рисунок 3.26 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры силиуретанового олигомера СУО-Т

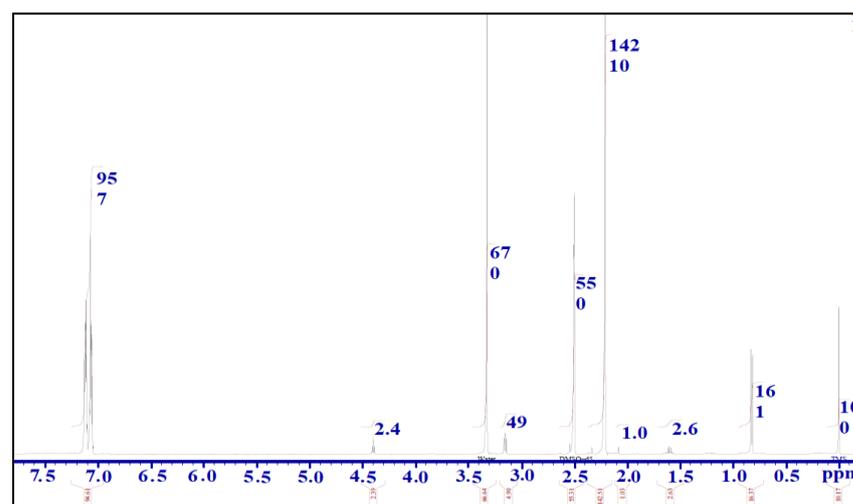


Рисунок 3.27 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры силиуретанового олигомера СУО-Г

Как видно из рис. 3.24-3.27, образование уретановых фрагментов подтверждается появлением триплета в области 4.39 м.д., характерного для протонов уретановых групп, а также исчезновением уширенного синглета, соответствующего гидроксильной группе, в диапазоне 3.5 м.д.

На рис. 3.28 приведены кривые ГПХ бутоксисилоксановых эфиров, силанола, ПМФС и СУО-И.

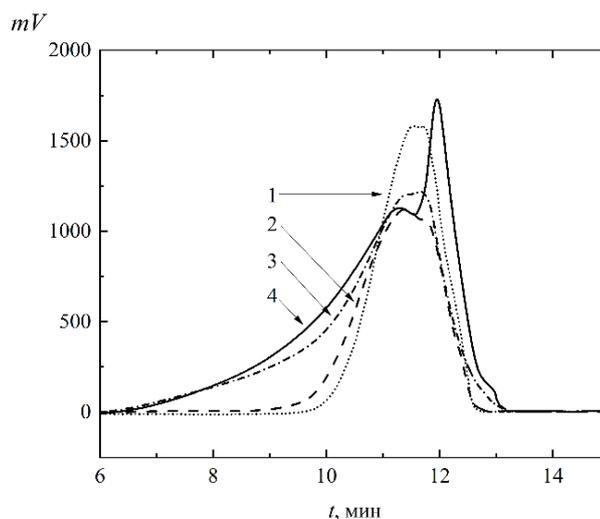


Рисунок 3.28 – Кривые ГПХ бутоксисилоксановых эфиров (1), силанола (2), ПМФС (3) и СУО-И (4)

На кривой 1 (рис. 3.28) отражено формирование низкомолекулярных бутоксисилоксановых эфиров в процессе этерификации смеси метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана водным раствором изобутилового спирта. Далее, на стадии кислотного гидролиза силанола, происходит олигомеризация мономерных эфиров, что приводит к росту молекулярной массы (кривая 2). Затем, в ходе удаления летучих соединений, формируется полиметилфенилсилоксан (ПМФС), кривая 3. На финальном этапе введение диизоцианата приводит к образованию силилуретанового олигомера СУО-И, кривая 4.

Таким образом, в ходе синтеза силилуретанового олигомера СУО-И наблюдается последовательное увеличение молекулярной массы от 450 до

4100 г/моль. Соотношения исходных компонентов, использованных для получения силилуретановых олигомеров СУО-И, СУО-Т и СУО-Г, приведены в табл. 3.10.

Следует учитывать, при повышенной концентрации изоцианатов влага воздуха реагирует с ними, вызывая разложение, в ходе которого высвобождается углекислый газ и образуются производные мочевины.

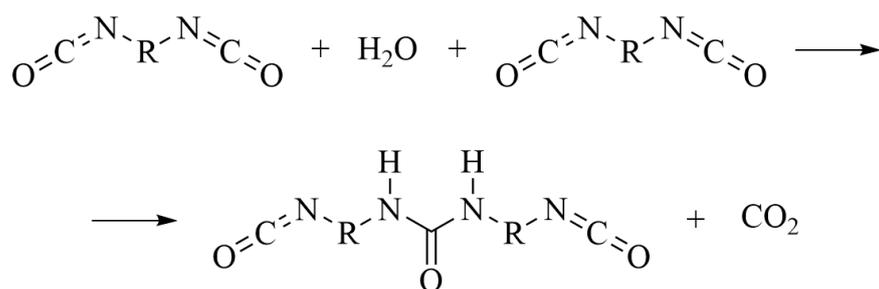


Рисунок 3.29 – Реакции олигомеризации диизоцианатов

Изоцианаты, непрореагировавшие с водой, способны формировать биуретовые структуры. Эти процессы протекают медленнее по сравнению с реакцией изоцианатов со свободными аминами, однако при повышенной температуре они могут приводить к сшивке макромолекул. Аммиак, высвобождающийся в результате гидролиза, взаимодействует с водой, образуя гидроксид аммония, который катализирует данные превращения. Поэтому с целью исключения протекания побочных реакций дополнительно проводили контроль полной конверсии изоцианатных групп методом аминного эквивалента.

Для полученных СУО были исследованы их технологические характеристики, включая: вязкость ( $\eta$ ), измеренную методом Брукфильда в соответствии с ГОСТ 25271-93, плотность ( $\rho$ ), определённую по ГОСТ 31992.1-2012, массовую долю нелетучих веществ (МДНВ), рассчитанную по ГОСТ 31939-2022, время высыхания ( $t$ ), установленное по ГОСТ 19007-73, которые приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.10 – Таблица составов, соотношения компонентов при синтезе СУО

Гидролитическая этерификация							Гидролиз продукта этерификации			Диизоцианат, моль	Количество Диизоционата к силанолу, г (мас. ч.)
№ п/п	Загружено $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , г	Загружено $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , г	Этерифицирующая смесь				Гидролизующая смесь				
			Изобутанол, г (мас.%)	Вода, г (мас.%)	о-ксилол, г (мас.%)	Мольное соотношение $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ : бутанол: вода	Кол-во, г	Конц. $\text{HCl}$ , мас.%	Кол-во изобутанола г/мас.%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	-	-
2	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	ИФДИ, 0,1	1,46 (0,73)
3	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,4)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	ИФДИ, 0,2	2,94 (1,47)
4	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	ИФДИ, 0,3	4,40 (2,20)
5	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	ИФДИ, 0,4	5,86 (2,93)
6	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	ИФДИ, 0,5	7,34 (3,67)
7	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	2,4-ТДИ, 0,1	1,14 (0,57)

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	2,4-ТДИ, 0,2	2,30 (1,15)
9	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	2,4-ТДИ, 0,3	3,44 (1,72)
10	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	2,4-ТДИ, 0,4	4,60 (2,30)
11	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	2,4-ТДИ, 0,5	5,74 (2,87)
12	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	1,6- ГМДИ, 0,1	1,12 (0,56)
13	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	1,6- ГМДИ, 0,2	2,22 (1,11)
14	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	1,6- ГМДИ, 0,3	3,34 (1,67)
15	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	1,6- ГМДИ, 0,4	4,44 (2,22)
16	65	35	102,30 (51,15)	4,90 (2,45)	92,80 (46,40)	1:3,2:0,6	200	10	8,00 (4,00)	1,6- ГМДИ, 0,5	5,56 (2,78)

Таблица 3.11 – Технологические свойства силиуретановых олигомеров

№ состава		$\eta$ , мПа·с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	МДНВ, %	t, ч
1	ПМФС	28,1	1,03	51,2	(остается липким)
2	СУО-И	711	0,91	56,2	2,4
3		942	0,99	57,5	1,2
4		1059	1,03	64,9	1,1
5		1165	1,1	71,1	0,5
6		СУО-Т	201	0,91	55,1
7	221		0,92	59,3	2,6
8	281		0,95	61,2	2,1
9	310		0,99	63,2	1,9
10	СУО-Г	398	0,92	55,9	2,9
11		433	0,94	56,8	2,3
12		449	0,99	62,5	1,9
13		494	1,03	65,1	1,2

Согласно данным табл. 3.11, синтезированные СУО обладают повышенной динамической вязкостью и МДНВ по сравнению с ПМФС. При этом олигомер СУО-И демонстрирует более высокую скорость высыхания, тогда как СУО-Т и СУО-Г отличаются улучшенными физическими характеристиками.

Физико-механические характеристики отвержденных лаковых покрытий на основе СУО исследованы в соответствии с ГОСТ 11262-2017. В рамках испытаний определены: прочность при растяжении ( $\sigma$ ), относительное удлинение ( $\epsilon$ ), модуль упругости (E). Дополнительно измерена твердость (H) с использованием маятникового прибора в соответствии с ГОСТ 5233-20211. На рис. 3.30 – 3.33 приведены полученные данные.

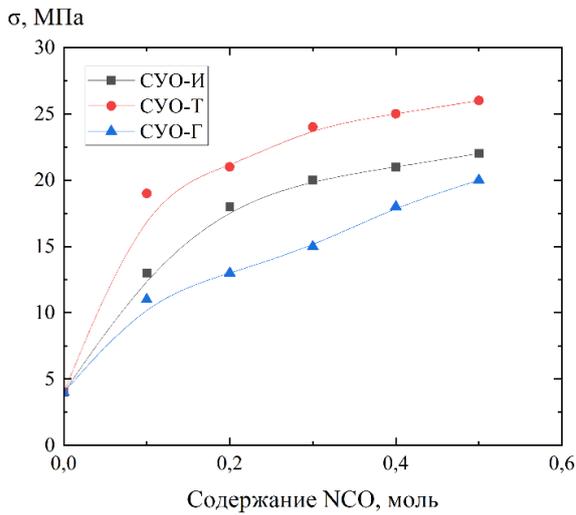
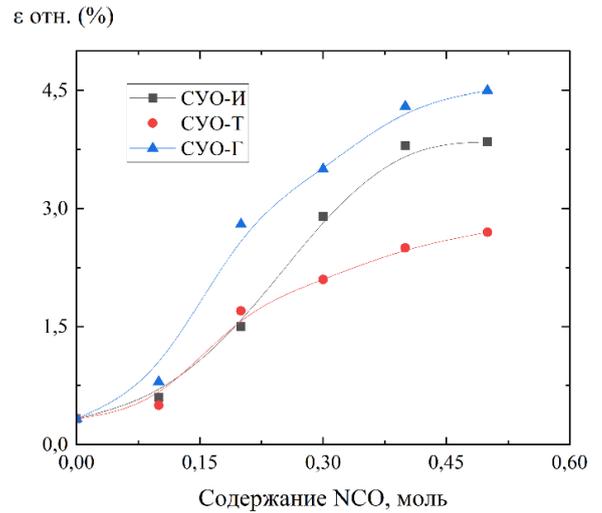


Рис. 3.30 – Зависимости прочности при растяжении ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата



3.31 – Зависимости относительного удлинения при растяжении ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

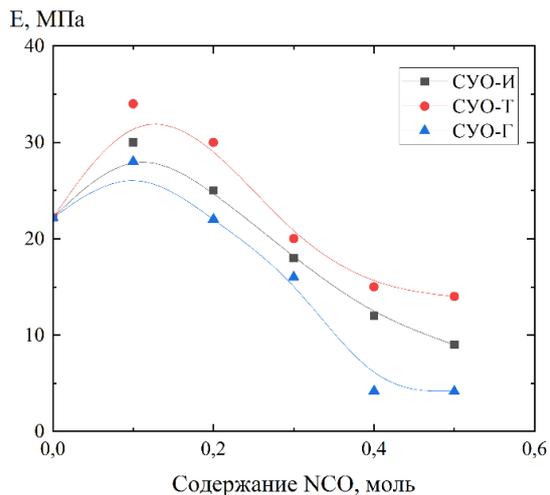


Рис. 3.32 – Зависимости модуля упругости при растяжении ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

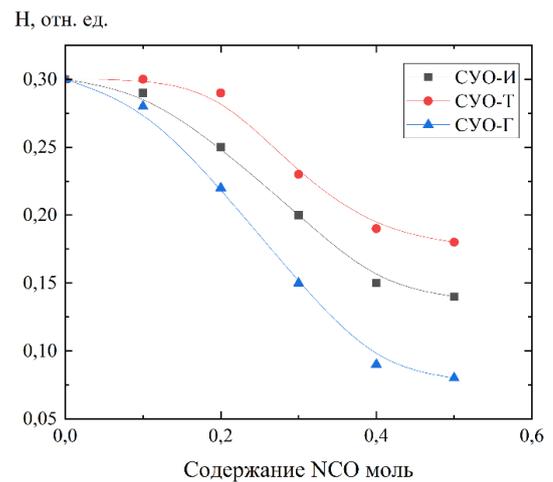


Рис. 3.33 – Зависимости твердости ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

Как видно из рис. 3.30 - 3.33, химическая модификация ПМФС различными диизоцианатами приводит к образованию ЛКП с улучшенными физико-механическими свойствами. При этом, с возрастанием содержания диизоцианата увеличиваются значения прочности при равномерном растяжении и относительного удлинения ЛКП, тогда как величины модуля

упругости и твердости ЛКП уменьшаются за счет образования аморфной структуры. Оптимальные свойства ЛКП достигаются при соотношении реагирующих групп NCO:OH = 0,3:1 (состав № 4 табл. 3.11) для ИФДИ, NCO:OH = 0,2:1 (состав №8 табл. 3.11), ТДИ, NCO:OH = 0,2:1 (состав №13 табл. 3.11) для ГМДИ.

В продолжение работы для установленных оптимальных составов были получены образцы ЛКП в виде пленок методом пневматического распыления. Адгезию покрытий оценивали методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 15140-78 (п. 2), а прочность при ударе - в соответствии с ГОСТ 4765-73. Для испытаний лаковые составы наносили на металлические пластины слоем 25-30 мкм. Определение эластичности пленки при изгибе проводили на алюминиевых пластинках по ГОСТ 6806-73. Время высыхания до степени 3 устанавливали по ГОСТ 19007-73 (п. 3.8), а жизнеспособность лаковых материалов - согласно ГОСТ 27271-14. Итоговые результаты представлены в табл. 3.12.

Таблица 3.12 – Время высыхания, жизнеспособность и физико-механические показатели лаковых покрытий на основе ПМФС и СУО

Наименование показателя	Состав			
	ПМФС	СУО-И	СУО-Т	СУО-Г
	Состав №1	Состав №4	Состав №8	Состав №13
Время высыхания до степени 3, час	Не высыхает, остается липкой	1,1	2,1	2,2
Жизнеспособность составов, час	Более 12 мес.	Более 12 мес.	Желтеет через 120	Кристаллизуются через 180
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	-	1	2	3
Эластичность пленки при изгибе, мм	-	1	2	2
Прочность при ударе, см	-	40	20	20

Из данных табл. 3.12 видно, что СУО различной природы позволяют получать ЛКП без использования отвердителей и акриловых пленкообразующих. При этом наиболее предпочтительным является использование СУО-И на основе ИФДИ, который является наиболее жизнеспособным по сравнению с другими СУО, а ЛКП на его основе более эластичны и адгезионно прочны.

Для ЛКП на основе ПМФС и СУО-И, полученного при разных соотношениях ПМФС и ИФДИ, определяли термостабильность по ГОСТ Р 51691-2008 (п. 9.8) и ГОСТ 9.407-2015 в диапазоне температур от 300 °С до 600 °С. Результаты, проведенных исследований представлены в табл. 3.13, где «+» – образец выдерживает термостатирование при указанной температуре, «-» – не выдерживает.

Таблица 3.13 – Термостабильность ЛКП на основе ПМФС и СУО-И

№ п/п	ПМФС, мас.ч.	ИФДИ, мас.ч.	Температура термостатирования, °С			
			300	400	500	600
1	100	-	+	+	+	+
2	100	0,73	+	+	+	+
3	100	1,47	+	+	+	+
4	100	2,20	+	+	+	+
5	100	2,93	+	+	+	-
6	100	3,67	+	+	-	-

Из табл. 3.13 следует, что покрытия, полученные на основе СУО-И, не уступают по термостойкости покрытиям на основе ПМФС и, к тому же, превосходят их по физико-механическим свойствам. Поэтому в дальнейшем при получении ЛКМ в качестве термостойкого связующего использовали СУО-И состава № 4 табл. 3.11.

### Выводы по главе 3

В настоящей главе приведены результаты по синтезу ПМФС в среде орто-ксилола гидролитической этерификацией смеси метилтрихлорсилана и

фенилтрихлорсилана водным раствором изобутилового спирта с последующим гидролизом полученного олигометилфенилизобутоксисилоксана (ОМФИБОС) и отгонкой избыточного растворителя из раствора силанола. Исследовано влияние соотношения компонентов этерифицирующей смеси (изобутиловый спирт и вода) на выход ПМФС, а также на протекание побочных реакций образования высокосшитого кремнийгеля. Получен состав ПМФС, обладающий максимальной вязкостью и массовой долей нелетучих веществ, минимальным содержанием кремнийгеля. Установлено, что полученный ПМФС является пленкообразующим для получения ЛКП высокотемпературной сушкой.

Для снижения температуры сушки ЛКМ проведена модификация ПМФС различными ASi. Выявлены оптимальные соотношения ПМФС:ASi (1,5 мас.ч. TEOS, 2,5 мас.ч. 3-APTMS и 3,0 мас.ч. 3-APTES на 100,0 мас. ч. ПМФС.), при которых получены ЛКП с улучшенными физико-механическими свойствами.

Проведены исследования по физической модификации ПМФС различными акриловыми сополимерами метилметакрилата и бутилметакрилата (СМБ). Установлено, что модификация ПМФС высокомолекулярными СМБ приводит к увеличению физико-механических свойств и эластичности ЛКП, но уменьшает их термостабильность.

Для получения ЛКП с повышенными физико-механическими свойствами, эластичностью и сохранением термостабильности проведена химическая модификация ПМФС промышленно выпускаемыми диизоцианатами с получением СУО. Определены условия синтеза СУО и выявлены оптимальные соотношения NCO:ОН в процессе получения СУО взаимодействием силанола ПМФС с диизоцианатами. Методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии подтверждена структура полученных СУО. Методом ГПХ исследовано молекулярно-массовое распределение СУО. На основе СУО получены ЛКП с повышенными физико-механическими свойствами, эластичностью и адгезионной прочностью к стали.

## ГЛАВА 4. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ, СИЛИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК

### 4.1 Лакокрасочные материалы на основе полиметилфенилсилоксановой смолы

#### Определение оптимального наполнения ЛКМ

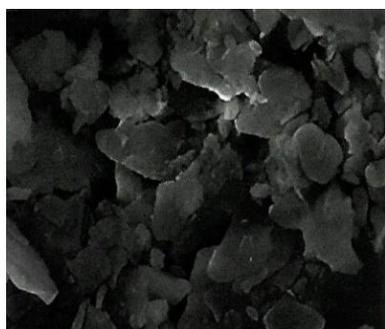
При разработке ЛКМ в качестве пленкообразующего использовали синтезированный нами ПМФС (состав №9 табл. 3.11). В качестве наполнителей использовались: микротальк марки МИТАЛ серии «Стандарт» (ГОСТ 19284-79), микрослюда ФРАМИКА марки МС 30-80 (ТУ 5725-005-40705684-2001), микробарит МИБАРИ серии «Супер» марки 10-96 (ТУ 1769-002-40705684-2001), в качестве пигментов - черный пигмент Bayferrox марки 303Т, черный пигментный порошок сажи марки Lamp Black 101. При составлении рецептуры в качестве прототипа использовали термостойкий ЛКМ КО-868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-001-49248846-2000), обладающую характеристиками, которые представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Свойства ЛКМ КО-868 черного цвета

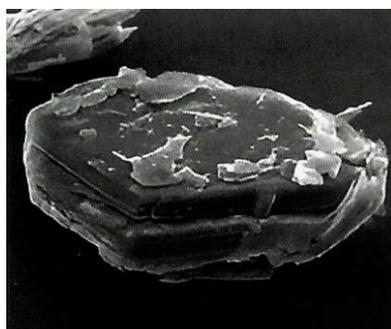
Наименование показателя	Норма по ТУ 2312-001-49248846- 2000	Факт. по анализу
Цвет покрытия	Черный, RAL 9004	Соответствует
Внешний вид покрытия	Однородная, без кратеров, пор и морщин поверхность	Соответствует
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре ЛКМ (23±2) °С, с, не менее	25	65

Продолжение таблицы 4.1		
Перетир, не более, мкм	60	55
Массовая доля нелетучих веществ, %	45-55	48
Время высыхания покрытия до степени 3, ч, при температуре (23±2) °С не более	2	1
Термостойкость покрытия, ч, при температуре 700 °С не менее	5	5
Адгезия покрытия, баллы, не более	1	1
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), относительные единицы, не менее	0,4	0,4
Прочность покрытия при ударе на приборе типа У-1, см, не менее	40	40
Эластичность пленки при изгибе, не более	3	1
Стойкость покрытия статическому воздействию воды при температуре (23±2) °С, ч, не менее	96	96
Стойкость покрытия к статическому воздействию бензина (нефраса С2-80/120) при температуре (23±2) °С, ч, не менее	72	100
Стойкость покрытия к статическому воздействию минерального масла при температуре (23±2) °С, ч, не менее	72	100

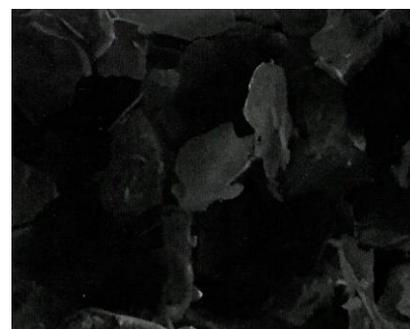
На первом этапе, путем варьирования дозировки перечисленных выше минеральных наполнителей, были разработаны различные рецептуры ЛКМ на основе ПМФС.



а



б



в

Рисунок 4.1 – Внешний вид наполнителей:  
а – микробарит, б – микротальк, в – микрослюда

При подборе наполнителей руководствовались следующими полезными свойствами самих наполнителей. Так, микробарит (рис. 4.1 а), благодаря своей высокой насыпной плотности, используется в качестве наполнителя при изготовлении грунтовок и хорошо совместим с пигментами. Микротальк (рис. 4.1 б), обладая кристаллической структурой, улучшает реологические свойства, дополнительно повышает водо-, кислото- и термостойкость покрытий. Микрослюда (рис. 4.1 в) увеличивает барьерный эффект лакокрасочной пленки за счет своей пластинчатой формы, улучшает коррозионную и химическую стойкость, способствует росту силы сцепления покрытия с подложкой.

Для обеспечения водо-, термо- и кислотостойкости исследовано влияние наполнителей на свойства кремнийорганических покрытий. Оптимизирован состав ЛКМ с учетом адгезии, термостойкости и эффективности диспергирования пигментов. При разработке рецептур анализировались массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток), влияющая на кроющую способность, а также объемная и критическая объемная концентрации пигмента (ОКП и КОКП), определяющие связь состава с эксплуатационными характеристиками [198]. Оптимальное содержание пигмента определяли расчетным и экспериментальным методами. В первом случае объемная концентрация пигмента (ОКП) вычислялась как отношение объема пигментов и наполнителей к общему объему нелетучих веществ. Критическая объемная концентрация пигмента (КОКП) отражает предельное содержание пигмента или наполнителя, при котором все частицы полностью смачиваются связующим. Превышение этого уровня приводит к нехватке связующего и ухудшению свойств покрытия. Значение КОКП зависит от размеров, формы и распределения частиц, их химических свойств и природы связующего, влияющих на его адсорбцию. Рассчитанные данные по расходу пигментов и наполнителей приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты расчетов расходов пигментов и наполнителей

Пигмент, наполнитель	Удельная поверхность $S_u, \text{ м}^2/\text{кг}$	Средний размер частиц $d_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{ м}$	Насыпная плотность $\rho_{\text{нас.}}, \text{ кг}/\text{м}^3$	Истинная плотность, $\rho_{\text{ист.}}, \text{ кг}/\text{м}^3$	Коэффициент раздвижки частиц, $\alpha$	Объем частиц пигмента, $V_{\text{нап}}, \text{ ед.об.}$	Объем монолитных частиц пигмента, $V_{\text{мон}},$ ед.об.	Объем раствора пленкообразователя, $V_{\text{пл}}, \text{ ед.об.}$
Вауфергох марки 303Т	15	92	420	1,8	2,607	0,384	0,153	0,17
Микробарит	1155	20	4,5	2556	7,889	0,155	0,0844	0,95
Микрослюда	1735	35	2,83	2600	4,913	0,204	0,0744	0,926
Микротальк	1955	25	0,5	2700	16,7	0,06	0,009	0,99

ОКП в эмали определяли через сплошность (S), отражающую плотность распределения частиц. Зависимость S от содержания пигмента в лакокрасочной композиции представлена на рис. 4.5.

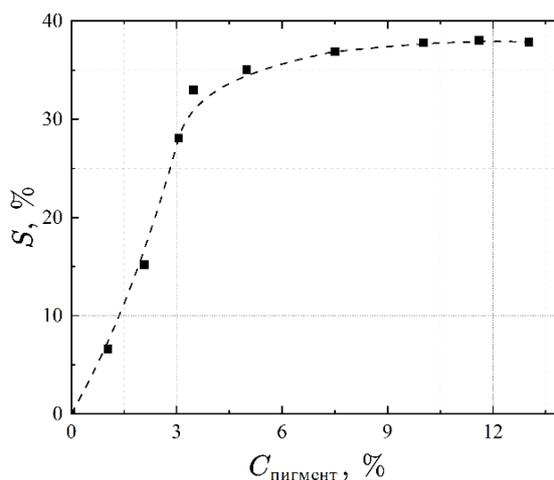


Рисунок 4.5 – Взаимосвязь сплошности покрытия с содержанием пигмента в лакокрасочной композиции

Из рис. 4.5 следует, что сплошность ЛКМ достигает предела насыщения, который определяет оптимальную концентрацию пигмента. Для исследуемой композиции оптимальным считается содержание чёрного пигмента 13 % при ОКП около 12,5 %.

#### Исследование физико-химических и физико-механических свойств покрытий лакокрасочного материала КО-868

Изготовление ЛКМ марки КО-868 проводилось путем диспергирования компонентов сырья в реакторе объемом 0,5 дм<sup>3</sup> с лопастной мешалкой, мелющими телами (бисер) и системой охлаждения лабораторной установки ЛДУ-3 МПР в течение 60 мин. Для диспергирования пигментов, достижения однородной структуры и требуемой степени измельчения компоненты последовательно вводили в бисерную мельницу, представляющую собой охлаждаемую двуслойную камеру. При активации мешалки внутри емкости формировался вихревой поток, обеспечивающий равномерное перераспределение частиц в рабочей зоне. Процесс измельчения осуществлялся за счет взаимодействия частиц с мелющими телами, интенсивных соударений с лопастями мешалки, внутренними стенками мельницы и друг с другом. Под действием этих механических нагрузок происходило разрушение агломератов и снижение размера частиц. По достижении требуемой дисперсности (40 мкм) обработанный лакокрасочный состав извлекали из аппарата.

Оптимальное содержание наполнителей и пигментов в ЛКМ определялось по описанной в диссертации расчетной методике и экспериментальным путем. В результате была установлена следующая рецептура ЛКМ: пигмент – Bayferrox марки 303Т - 12 %; ПМФС - 30 %; акриловый сополимер Degalan 65/12 - 4%; наполнители – 18-36 %, растворитель орто-ксилол – остальное. Содержание наполнителей приведено в табл. 4.5.

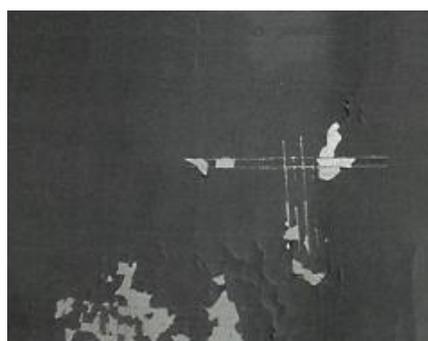
Таблица 4.5 – Содержание наполнителей в рецептуре ЛКМ

Номер образца	Толщина плёнки, мкм	Микробарит	Микрослюда	Микротальк
1	50	6	6	6
2	50	12	6	6
3	50	6	12	6
4	50	6	6	12
5	100	12	12	6
6	100	6	12	6
7	100	6	12	12
8	150	12	12	12

Нанесенные на металлические пластины покрытия отверждали при комнатной температуре в течение 24 ч. После отвержения выдерживали при температуре 700°С в течение 3 ч. Затем проводили испытание методом решетчатого надреза. Все покрытия, толщина которых составляла 100 мкм и более, после испытания на термостойкость показали неудовлетворительную адгезию. Образцы 1-4 выдержали испытания на термостойкость. Результаты испытаний адгезии покрытий к стали Ст3 методом решетчатого надреза покрытий приведены на рис. 4.6.



образец 1



образец 5



в) образец 8

Рисунок 4.6 – Тест на адгезию образцов ЛКП на металлических пластинах Ст3

Как видно из рис. 4.6, образец 1 с толщиной покрытия 50 мкм показал наилучший результат. В итоге рецептура с равным содержанием микробарита, микрослюды и микроталька в количестве 6 % была признана оптимальной.

В дальнейшем рецептура с равным соотношением микробарита, микрослюды и микроталька была сравнена с эталоном краски КО-868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-001-49248846-2000). Обнаружено, что при данных условиях составления рецептуры оттенок полученных нами покрытий не соответствует RAL 9004. Они соответствуют по RAL 8019 цвету темный шоколад. Вероятно, это связано с разрушением термостойкого пигмента Bauferrox марки 303Т в процессе диспергирования. Поэтому в продолжение экспериментов было решено добавить в рецептуру черный пигментный порошок сажи марки Lamp Black 101 в количестве от 0,25 до 0,75 % по объёму. Были приготовлены еще 3 состава с различным содержанием Lamp Black 101, табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Составы краски с различным содержанием Lamp Black 101

Составы		1	2	3
Сырье	Описание	Кол-во, %	Кол-во, %	Кол-во, %
ПМФС	Термостойкая смола	30	30	30
Degalan LP 65/12	Акриловая смола	4	4	4
Бентон	Модификатор реологии	3	3	3
Bauferrox 303Т	Термостойкий пигмент	11,5	11,5	11,5
Lamp Black 101	Черный порошок сажи	0,25	0,5	0,75
Микробарит	Минеральный наполнитель	6	6	6
Микротальк	Минеральный наполнитель	6	6	6
Микрослюда	Минеральный наполнитель	6	6	6
Орто-ксилол	Растворитель	33,25	33,5	32,75
Сумма		100	100	100

При анализе полученных покрытий методом визуального осмотра в камере сравнения цвета было обнаружено, что при объемной концентрации пигмента Lamp Black 101 0,25 об. % (рис. 4.7, а) происходит изменение цвета в сторону увеличения черного оттенка, но к RAL 9004 не подходит, при 0,5 и 0,75 об. % цвет покрытия соответствует RAL 9004 (рис. 4.7, б и г). В дальнейшем было решено остановиться на объемной концентрации черного сажевого пигмента равной 0,5 % по объёму.

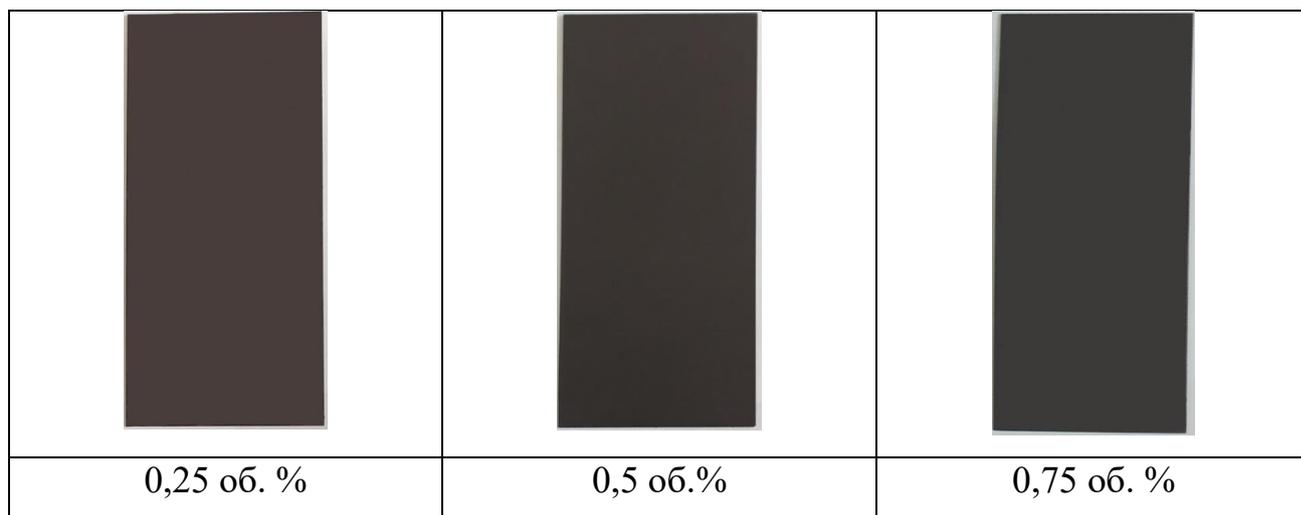


Рисунок 4.7 – Результаты визуального осмотра в камере сравнения цвета ЛКП при разном объемном содержании пигмента Lamp Black 101

В продолжение работы была изучена зависимость агрегации частиц пигментов и минеральных наполнителей от времени выдержки ЛКМ в течение 30 дней, см. рис. 4.8.

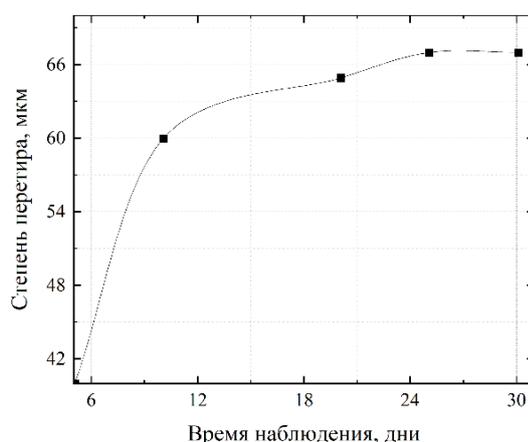


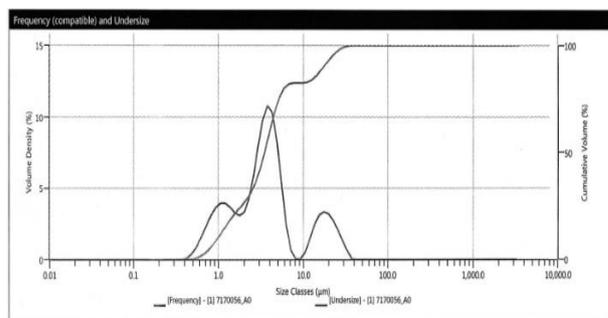
Рисунок 4.8 – Влияние времени выдержки ЛКМ на размер частиц

Из рис. 4.8 видно, что степень перетира увеличивается с 40 мкм до 60 мкм в первые 7-8 дней. Это означает, что по мере увеличения времени выдержки происходит агрегация частиц пигмента. Далее по мере увеличения времени выдержки перетир остается на уровне 65 мкм. В связи с этим в рецептуры ЛКМ в процессе диспергирования для дезагрегации пигментов было решено добавить смачивающие и диспергирующие добавки в диапазоне концентраций  $C_{д.д.}$  от 0,25 до 0,75 %. Для этого были приготовлены три состава ЛКМ с различным содержанием диспергатора TEGO Dispers 670, табл. 4.7.

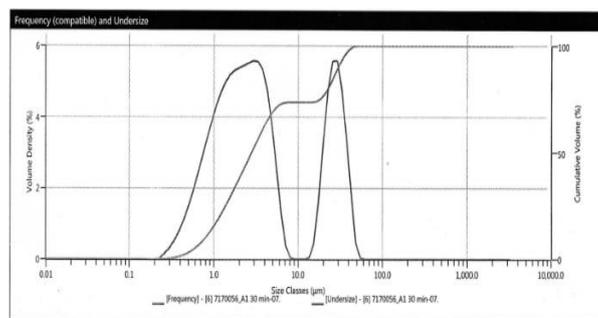
Таблица 4.7 – Составы ЛКМ с различным содержанием диспергатора TEGO Dispers 670

Составы		1	2	3
Сырье	Описание	Кол-во, %	Кол-во, %	Кол-во, %
ПМФС	Термостойкая смола	30	30	30
Degalan LP 65/12	Акриловая смола	4	4	4
Бентон	Модификатор реологии	3	3	3
Bayerferrox 303T	Термостойкий пигмент	11,5	11,5	11,5
Lamp Black 101	Черный порошок сажи	0,5	0,5	0,5
Микробарит	Минеральный наполнитель	6	6	6
Микротальк	Минеральный наполнитель	6	6	6
Микрослюда	Минеральный наполнитель	6	6	6
Орто-ксилол	Растворитель	33,25	33,5	32,75
TEGO Dispers 670	Диспергатор	0,25	0,5	0,75
Сумма		100	100	100

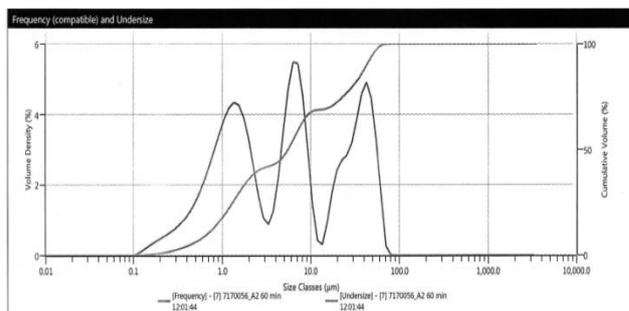
При диспергировании составов в течение 60 минут удалось достичь степени перетира 30 мкм, которая контролировалась на гриндометре, а средний размер частиц дополнительно определяли с помощью анализатора размера частиц Malvern, см. рис. 4.9.



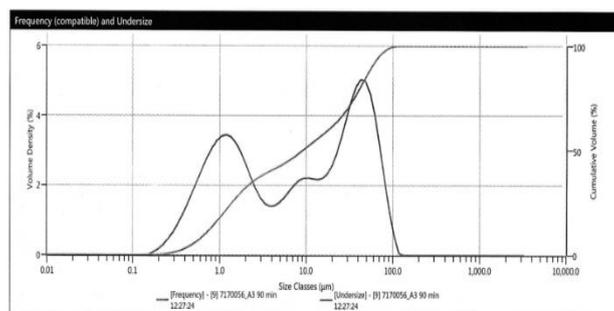
а



б



в



г

Рисунок 4.9 – Анализ размера частиц: а – до начала диспергирования, б – через 30 минут, в – через 60 мин, г – через 90 минут

На основании рис. 4.9 были определены размеры частиц в процессе диспергирования, которые приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8 – Значения размера частиц в процессе диспергирования

Тест	0	1	2	3
Время, мин	0	30	60	90
d50, $\mu\text{m}$	3,5	2,81	5,54	9,19
D90, $\mu\text{m}$	17,3	30,0	42,9	57,3
D99, $\mu\text{m}$	29,5	43,1	61,8	91,7
Показания гриндометра, мкм	60	40	30	30
Поверхностный объем, $\text{m}^2/\text{кг}$	2548	3166	3529	2975

На рис. 4.10 представлена зависимость поверхностного объёма частиц наполнителей и пигментов от времени их диспергирования, которая отражает результаты исследования по стабилизации показателей дезагрегации пигментов и наполнителей во времени.

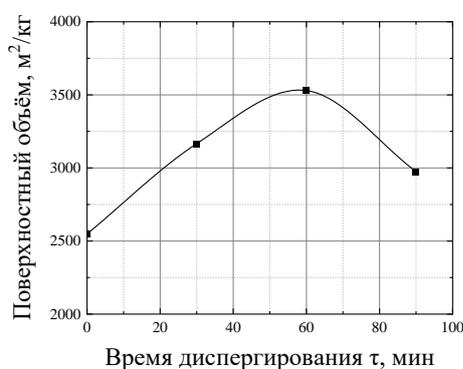


Рисунок 4.10 – Зависимость поверхностного объема частиц наполнителей и пигментов в ЛКМ, содержащем диспергатор TEGO Dispers 670 от времени диспергирования

Анализ полученных данных (табл. 4.8 и рис. 4.10) свидетельствует о том, что для стабилизации показателей дезагрегации пигментов и наполнителей в присутствии TEGO Dispers 670 на требуемом уровне перетира в 30 мкм время диспергирования составляет 60 минут. Следовательно, в присутствии диспергатора достигается максимальное диспергирование, которое обусловлено эффектом разрушения крупных и средних агрегатов первичных

частиц пигментов и наполнителей, его добавление имеет стабилизирующую способность, то есть предотвращает вторичную агломерацию частиц пигментов и наполнителей. Далее была изучена зависимость агрегации частиц пигментов и минеральных наполнителей в ЛКМ, содержащего диспергатор TEGO Dispers 670, от времени выдержки. Эксперименты проводили в течение 30 дней. На рис. 4.11 приведена зависимость степени перетира от количества добавляемой диспергирующей добавки TEGO Dispers 670.

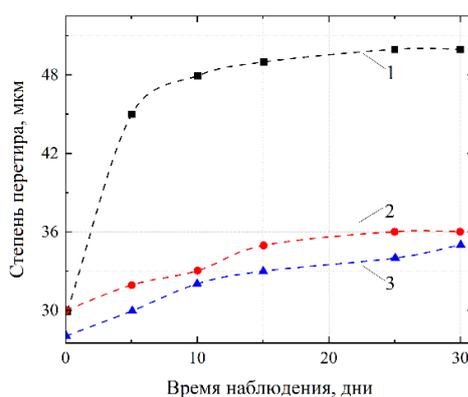


Рисунок 4.11 – Влияние времени выдержки на среднестатистический размер частиц наполнителей и пигментов в ЛКМ с различным содержанием диспергатора TEGO Dispers 670: 1 - 0,25%, 2 – 0,5%, 3 – 0,75%

Как видно, процесс образования устойчивых агломератов осуществляется в течение 30 дней. На рис. 4.12 приведены микрофотографии суспензий ЛКМ после 30 дней их выдержки, подтверждающие равномерное распределение агломератов при различном содержании диспергатора TEGO Dispers 670.

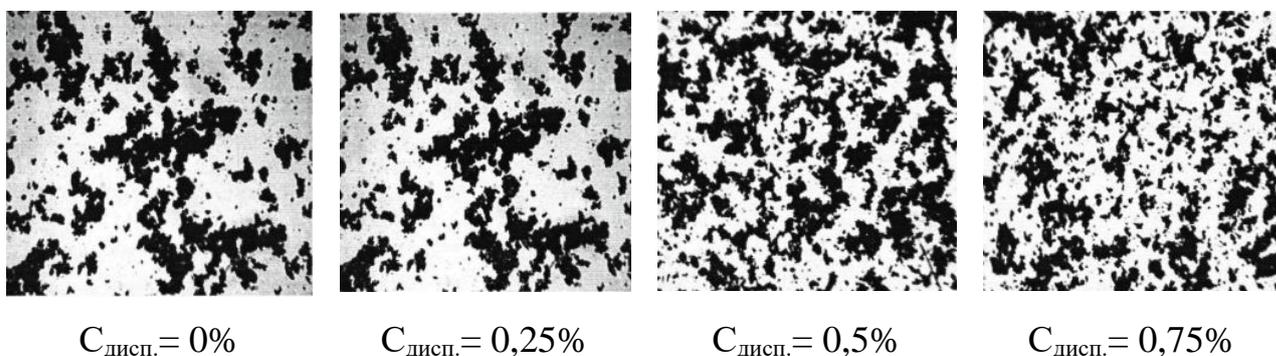


Рисунок 4.12 – Микрофотографии ЛКМ с различным содержанием диспергатора

Таким образом, эффект диспергирования и равномерное распределение частиц черных пигментов и минеральных наполнителей в присутствии диспергатора TEGO Dispers 670 обеспечиваются за счёт разрушения первичных средних и крупных агрегатов, что приводит к увеличению седиментационной устойчивости и оптимизации реологических свойств ЛКМ.

На основании проведенных исследований, для достижения максимального эффекта диспергирования в лакокрасочных материалах, были приняты значения концентраций пигментов, реологической добавки, минеральных наполнителей, пленкообразующих и диспергатора, которые представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9 – Нормы расхода сырья при изготовлении термостойкого лакокрасочного материала КО-868

Сырье	Описание	Кол-во, %
ПМФС	Термостойкая смола	30
Degalan LP 65/12	Акриловая смола	4
Бентон	Модификатор реологии	3
Baufferox 303T	Термостойкий пигмент	11,5
Lamp Black 101	Черный порошок сажи	0,5
Микробарит	Минеральный наполнитель	6
Микротальк	Минеральный наполнитель	6
Микрослюда	Минеральный наполнитель	6
Орто-ксилол	Растворитель	32,5
TEGO Dispers 670	Диспергирующая добавка	0,5
Сумма		100

Таким образом, процесс диспергирования реологических и минеральных наполнителей проводился при скорости мешалки 3000 об/мин до достижения тонкости измельчения не более 30 мкм, что контролировалось с использованием гриндометра. Для сформированной лакокрасочной композиции были проведены измерения дисперсности, вязкости, массовой доли нелетучих компонентов и соответствия цвета эталонному оттенку RAL 9004. Результаты этих исследований представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10 – Физико-химические свойства полученного ЛКМ КО-868

Наименование показателя	Норма по ТУ	Факт. по анализу
Цвет покрытия	Черный, RAL 9004	Соответствует
Внешний вид покрытия	Однородная, без кратеров, пор и морщин поверхность	Соответствует
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 при температуре ЛКМ (23±2)°С, с, не менее	25	45
Перетир, не более, мкм	60	30
Массовая доля нелетучих веществ, %	45-55	47

В дальнейшем были получены покрытия эмали КО-868 черного цвета с использованием синтезированного нами ПМФС в качестве пленкообразующего. Для этого использовали пластины из стали марки 08кп по ГОСТ 16523 размером 70×150×0,8 мм, очищенные от окалины и ржавчины, поверхность которых была подготовлена абразивоструйным методом до степени Sa 2 ½ по ISO 8501-1:2007. Профиль шероховатости очищенной поверхности соответствовал ISO 8503-1 группе «тонкий» и приведен в табл. 4.11.

Таблица 4.11 – Номинальные величины и допуски к пластине стали марки 08кп для компаратора S (ISO 8503-1)

Сегмент	Группа шероховатости	Номинальное значение, мкм	Корректирующая величина, мкм	Температура эксплуатации покрытия, °С
<S1	Очень тонкая	до 25	3	800-1200
S1- (<S2)	Тонкая	25-40	5	300-700
S2-(<S3)	Средняя	40-70	10	До 300

После очистки поверхности стали орто-ксилолом на неё наносили ЛКМ пневматическим распылением с диаметром сопла 1,4 мм и давлением 1,7-1,8 кгс/м<sup>2</sup> на расстоянии 200-300 мм. Эмаль наносили в два слоя, с общей толщиной 35±5 мкм. Первый слой сушили 1 час при 23±2 °С, второй - 24 часа. Укрывистость измеряли на стеклянной пластине 90×120×1,9 мм. Адгезию

проверяли методом решетчатых надрезов, эластичность - на алюминиевой пластине по ГОСТ 13726. Прочность и твердость определяли на приборе У-1 и маятниковом приборе по ГОСТ 5233-21. Для испытаний на устойчивость к воде, бензину, маслу и температуре до 700 °С готовили дополнительные образцы. Результаты испытаний приведены в таб. 4.12.

Таблица 4.12 – Результаты испытаний эмали КО-868 черного цвета с использованием в качестве пленкообразующего синтезированного ПМФС

№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Единичные значения	Среднее значение
1	Время высыхания до степени 3 при температуре (23±2)°С и толщине покрытия 35±5 мкм	мин	41	42
			42	
			42	
2	Укрывистость высушенной пленки	г/м <sup>2</sup>	42	42
			42	
			42	
3	Адгезия методом решетчатых надрезов	балл	2	2
			2	
			2	
4	Эластичность пленки при изгибе	мм	3	3
			3	
			3	
5	Прочность при ударе	см	40	40
			40	
			40	
6	Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А)	отн. ед.	0,41	0,42
			0,42	
			0,42	
7	Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (23±2)°С (96 часов)	балл	-	АД0А30
8	Стойкость пленки к статическому воздействию бензина при температуре (23±2)°С (72 часа)	балл	-	АД0А30
9	Стойкость пленки к статическому воздействию минерального масла при температуре (23±2)°С (72 часа)	балл	-	АД0А30
10	Стойкость покрытия к воздействию температуры 700°С в течении 5 часов	балл	-	Ц1А30

В результате испытаний было установлено оптимальное содержание смеси пигментов и минеральных наполнителей (микробарита, микроталька, микрослюды), при котором достигается максимум по защитным характеристикам, внешнему виду и адгезионной прочности покрытия на эмали КО-868 черного цвета.

#### 4.2 Лакокрасочные материалы на основе СУО-И

Учитывая ранее выявленные закономерности диспергирования пигментов и наполнителей с функциональными добавками, был проведен комплекс исследований для оценки физико-механических, защитных и декоративных характеристик нового ЛКП СУОИ-868, в котором в качестве пленкообразующего использовался СУО-И. В отличие от ЛКМ КО-868, в котором для улучшения свойств применялся СМБ Degalan 65/12, в рецептуре СУОИ-868 этот компонент был исключен. Вместо 4% сухого СМБ Degalan 65/12 в рецептуру СУОИ-868 было добавлено 8% 50%-го раствора СУО-И в орто-ксилоле. Нормы расхода сырья для ЛКМ СУОИ-868 представлены в табл. 4.13.

Таблица 4.13 – Нормы расхода сырья при изготовлении термостойкого ЛКМ СУОИ-868

Составы		СУОИ-868
Сырье		Количество, %
СУО-И	Термостойкая смола	38
Бентон	Модификатор реологии	3
Bayerferrox 303T	Термостойкий пигмент	11,5
Lamp Black 101	Черный порошок сажи	0,5
Микробарит	Минеральный наполнитель	6
Микротальк	Минеральный наполнитель	6
Микрослюда	Минеральный наполнитель	6
Орто-ксилол	Растворитель	28,5
TEGO Dispers 670	Диспергирующая добавка	0,5
Сумма		100

В ходе технологических испытаний ЛКМ с использованием СУО-И были изучены следующие параметры: вязкость по вискозиметру ВЗ-246, перетир, содержание нелетучих веществ, внешний вид и цвет покрытия, время высыхания до степени 3 при температуре  $(23\pm 2)$  °С, термостойкость при 700 °С, адгезия, твердость, эластичность пленки, а также стойкость покрытия к воздействию воды, бензина и минерального масла.

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 11066-74 для кремнийорганических термостойких покрытий. Составы и покрытия были оценены по методикам, аналогичным тем, что использовались для ЛКМ КО-868. Фотографии покрытия при испытаниях на стойкость к воздействию различных сред приведены в приложении 1.

Основные физико-химические характеристики ЛКМ СУОИ-868 приведены в табл. 4.14, а физико-механические свойства ЛКП - в табл. 4.15.

Таблица 4.14 – Физико-химические свойства ЛКМ на основе СУОИ-868

Наименование показателя	Норма по ТУ 2312-001-49248846-2000	Факт. по анализу
1. Цвет покрытия	Черный, RAL 9004	Соответствует
2. Внешний вид покрытия	Однородная, без кратеров, пор и морщин поверхность	Соответствует
3. Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 при температуре эмали $(23,0\pm 2)$ °С, с, не менее	25	55
4. Перетир, не более, мкм	60	30
5. Массовая доля нелетучих веществ, %	45-55	51

Таблица 4.15 – Физико-механические свойства ЛКП СУОИ-868

№ п/п	Наименование показателя	Единиц. Измерения	Един. значения	Среднее значение
1	Время высыхания до степени 3 при температуре $(23\pm 2)$ °С и толщине покрытия $35\pm 5$ мкм	мин	30	31
			31	
			31	

Продолжение таблицы 4.15				
2	Укрывистость высушенной пленки	г/м <sup>2</sup>	38	38
			36	
			40	
3	Адгезия методом решетчатых надрезов	балл	1	1
			1	
			1	
4	Эластичность пленки при изгибе	мм	1	1
			1	
			1	
5	Прочность при ударе	см	50	50
			50	
			50	
6	Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ГМЛ (маятник А), относительные единицы	отн. ед.	0,29	0,29
			0,29	
			0,29	
7	Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (23±2)°С (96 часов)	балл	-	АД0А30
8	Стойкость пленки к статическому воздействию бензина при температуре (23±2)°С (72 часа)	балл	-	АД0А30
9	Стойкость пленки к статическому воздействию минерального масла при температуре (23±2)°С (72 часа)	балл	-	АД0А30
10	Стойкость покрытия к воздействию температуры 700°С в течении 5 часов	балл	-	Ц1А30

По результатам испытаний ЛКМ марки СУОИ-868 показал отличные защитные и физико-механические характеристики, не уступая промышленной ЛКМ КО-868 чёрного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-001-49248846-2000). Это позволило перейти к производству опытной партии ЛКМ СУОИ-868 в лабораторной бисерной мельнице и высокоскоростном диссольтере на предприятии ООО «НПП «Спектр». Получено 4 кг материала, для которого были протестированы методы нанесения и подготовлены образцы для испытаний сторонними организациями, а также для ускоренных и натурных тестов на заводе-изготовителе (приложение №2).

4.3 Промышленный синтез силилуретановых олигомеров и лакокрасочных материалов на их основе  
 На предприятии ПАО «Химпром» г. Новочебоксарск реализован проект производства опытно-промышленной партии СУО-И.

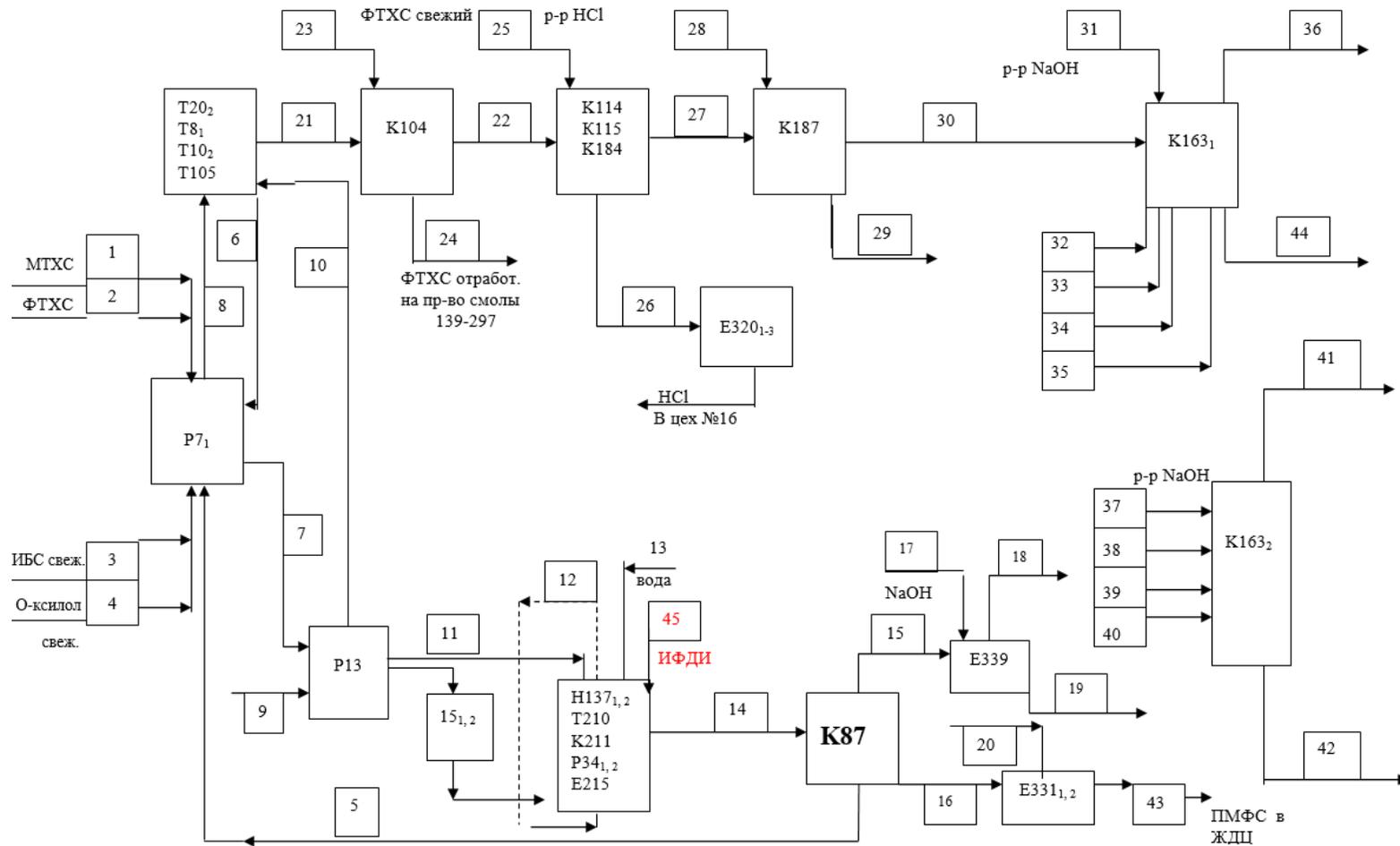


Рисунок 4.19 – Принципиальная схема производства ПМФС

Таблица 4.16 – Материальные потоки компонентов

1 - МТХС	16 - Смола-сырец	31 - Раствор едкого натра
2 - ФТХС	17 - Раствор NaOH	32 - Воздух от местных отсосов В-3
3 - ИБС	18 - Абгазы в атмосферу	33 - Абгазы «дыхания» поз. Е 1
4 - о-ксилол	19 - Отработанный раствор NaOH	34 - Абгазы «дыхания» поз. Е 4 <sub>3</sub>
5 - Возвратный кислый спирт	20 - Раствор окиси пропилена	35 - Абгазы «дыхания» поз. Е 4 <sub>1</sub>
6 - ИБС со стадии конденсации	21 - Абгазы стадии конденсации	36 - Абгазы в атмосферу
7 - Реакционная масса на стадию десорбции	22 - Хлористый водород на стадию получения соляной кислоты	37 - Раствор едкого натра
8 - Газовая фаза на конденсацию	23 - Фенилтрихлорсилан	38 - Абгазы «дыхания» поз. Е 29 <sub>2</sub>
9 - Азот	24 - Отработанный ФТХС на стадию этерификации смолы 139-297	39 - Абгазы «дыхания» поз. Е 4 <sub>4</sub>
10 - Газовая фаза на конденсацию	25 - Соляная кислота с массовой долей хлористого водорода 20 %	40 - Воздух местных отсосов
11 - Раствор эфира на гидролиз	26 - Соляная кислота с массовой долей хлористого водорода 30 %	41 - Абгазы в атмосферу
12 - Возвратный гидролизующий раствор	27 - Хвостовые абгазы на стадию нейтрализации в поз. К 187	42 - Отработанный раствор едкого натра
13 - Вода	28 - Раствор едкого натра	43 - Стабилизированная смола на склад
14 - Раствор силанола смолы на стадию отгонки	29 - Стоки в емкость поз. Е 157	44 - Отработанный раствор едкого натра
15 - Абгазы стадии отгонки	30 - Абгазы в поз. К 163 <sub>1</sub>	45 - ИФДИ

Синтез СУО-И проводили по приведенному в Главе 3 разработанному нами методу. Метод заключается в гидролитической поликонденсации алкил- и арилсиланов с последующей сополимеризацией в растворе орто-ксилола и изобутанола и отгонкой остаточного растворителя из реакционной массы с получением товарного продукта, с дальнейшим проведением химической модификации изофорондиизоцианатом. В табл. 4.17 и на рис. 4.20 приведены результаты анализов реакционной смеси при синтезе ПМФС на стадии этерификации и десорбции.

Таблица 4.17 – Результаты анализов реакционной смеси при синтезе ПМФС на стадии этерификации и десорбции

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·с	Высота, мВ	Концентрация, %
Вода	0,000	0,000	0,000	2,63
ИБС	1,842	73928,499	10889,570	56,846
Толуол	3,275	17208,561	2381,112	13,232
Орто-ксилол	4,845	35493,658	4353,674	27,292
Ион Cl <sup>-</sup>	-	-	-	2,56
Конц. HCl	-	-	-	32,2

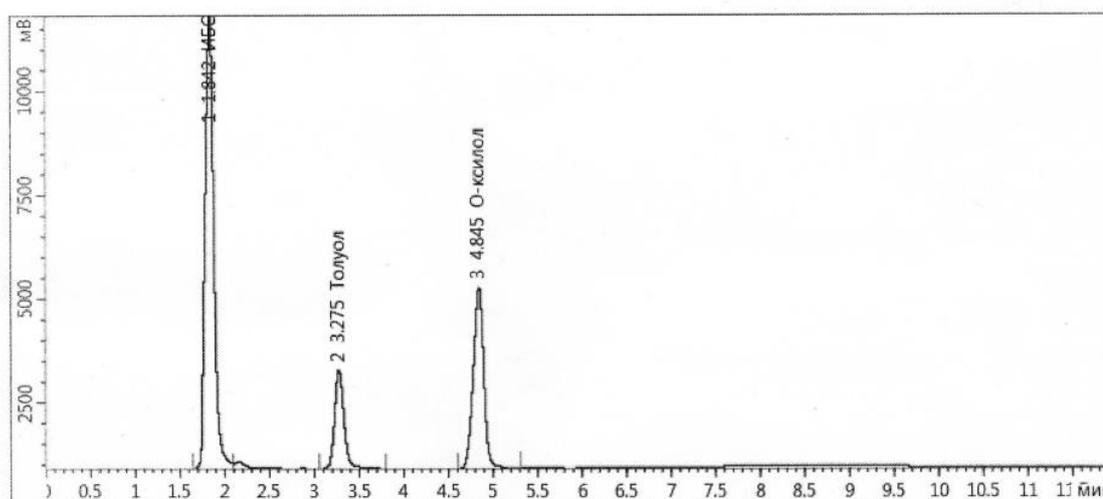


Рисунок 4.20 – Хроматограммы реакционной смеси на стадии этерификации и десорбции

В табл. 4.18 и рис. 4.21 приведены результаты анализов реакционной смеси при синтезе ПМФС на стадии гидролиза.

Таблица 4.18 – Анализ реакционной смеси на стадии гидролиза

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·с	Высота, мВ	Концентрация, %
ИБС	1,805	7595,760	1207,942	5,495
Гептан	2,587	22072,680	3535,587	15,000
Толуол	3,275	9426,596	1321,660	7,093
Орто-ксилол	4,839	30081,319	3751,008	23,318
Ион Cl <sup>-</sup>	-	-	-	0,13
Конц. HCl	-	-	-	22,3

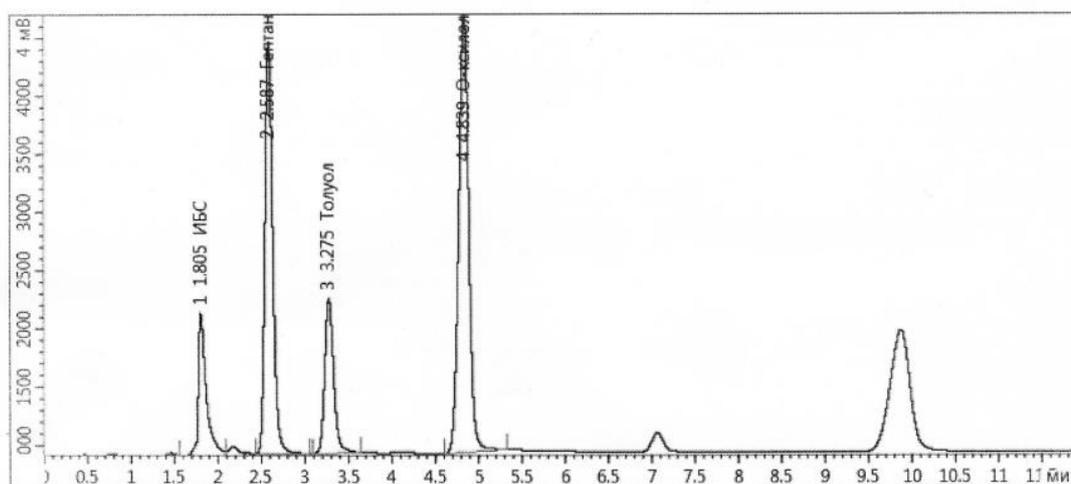


Рисунок 4.21 – Хроматограммы реакционной смеси на стадии гидролиза

В табл. 4.19 и рис. 4.22 приведены результаты анализов реакционной смеси при синтезе ПМФС на стадии отгонки.

Таблица 4.19 – Результаты анализов реакционной смеси при синтезе ПМФС на стадии отгонки

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·с	Высота, мВ	Концентрация, %
ИБС	1,869	1838,763	318,641	3,651
Гептан	2,615	9007,665	1485,683	16,8
Толуол	3,305	28,045	4,961	0,057
Орто-ксилол	4,839	18485,938	2379,577	39,328
Ион Cl <sup>-</sup>	-	-	-	0,09
H <sub>2</sub> O	-	-	-	< 0,01

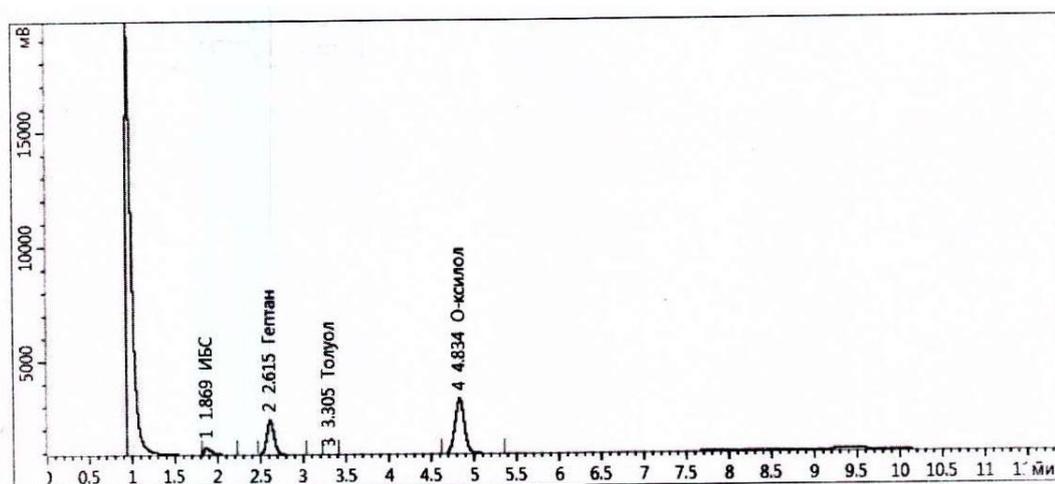


Рисунок 4.22 – Хроматограммы реакционной смеси на стадии отгонки

Синтез СУО проводился путем добавления расчетного количества ИФДИ в реактор E215 (рис. 4.19) с образованием высокомолекулярного силиуретанового олигомера СУО-И. Процесс проводили в течение 3 часов при температуре 50-55 °С.

Контроль за окончанием процесса отгонки вели:

1. Путем отбора пробы на определение вязкости и массовой доли нелетучих веществ - олигомера.

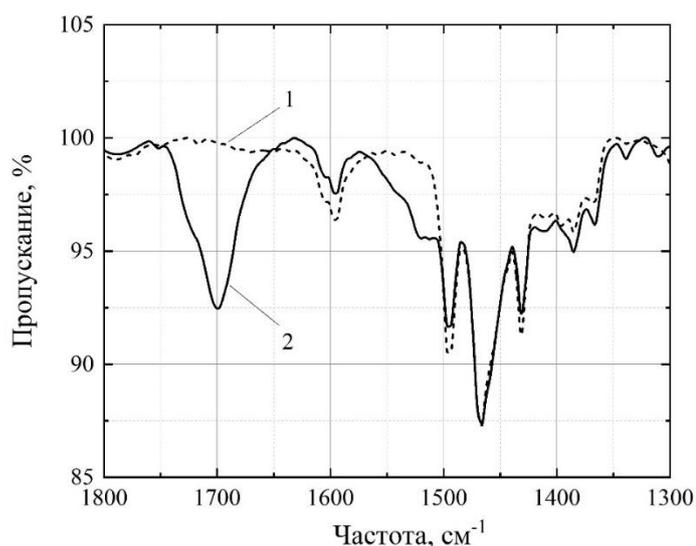


Рисунок 4.23 – ИК-спектры ПМФС и силиуретанового олигомера:

1 – ПМФС; 2 – СУО-И

2. В отобранной пробе определяли содержание изоцианатной группы в области  $2270\text{ см}^{-1}$  и уретановой группы в области  $1708\text{-}1698\text{ см}^{-1}$  методом ИК-спектроскопии (рис. 4.23), а также проводили титрование остаточных изоцианатных групп с помощью аминного эквивалента.

3. По отсутствию погона в смотровом фонаре, установленном на трубопроводе в реакторе.

Далее полученный продукт охлаждали. Отбор пробы на анализ производили через нижний слив реактора поз. 3 (рис 4.19). При положительном результате анализа полученный продукт сливали из реактора в бочки.

Для полученных продуктов ПМФС и СУО-И были исследованы технологические характеристики, включая: вязкость ( $\eta$ ), плотность ( $\rho$ ), массовую долю нелетучих веществ (МДНВ). Полученные данные приведены в табл. 4.20

Таблица 4.20 – Технологические свойства ПМФС и СУО-И

ПМФС				СУО-И			
$\eta$ , мПа·с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	МДНВ, %	t, ч	$\eta$ , мПа·с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	МДНВ, %	t, ч
29,1	1,035	54	19	1193	1,08	71,3	1,0

Нормы расхода основных видов сырья, материалов на 1 тонну СУО приведены в табл. 4.21.

Таблица 4.21 – Нормы расхода сырья на тонну СУО

Наименование сырья	Норма расхода (кг/т)	Массовая доля, %
Загружено		
Метилтрихлорсилан	325	32,5
Фенилтрихлорсилан	175	17,5
Орто-ксилол	232	23,2
Изобутанол	256	25,6
Изффондиизоцианат	22	2,2
Вода	12	1,2
Итого	1000	102,2

Продолжение таблицы 4.21		
Получено		
СУО-И	980	98
Потери	42	4,2
Итого	1000	100

Проведен расчет стоимости получаемого СУО-И, необходимого оборудования и сроков окупаемости данного проекта, табл. 4.22.

Таблица 4.22 – Расчет окупаемости и экономической эффективности производства СУО для производителей ПМФС на примере ПАО «Химпром»

Исходные данные для расчета	
Себестоимость ПМФС	317192 руб/т
Себестоимость СУО-И,	356188 руб/т
Объем производства ПМФС,	400 т/год
Объем производства СУО-И	300 т/год
Предполагаемая цена продаж СУО-И	580000 руб/т
Средневзвешенная цена продаж ПМФС	508000 руб/т
Расчет показателей СУО-И	
Выручка	174000 тыс. руб/год
Валовая прибыль	67144 тыс. руб/год
Маржинальность с 1 т СУО-И	224000 руб/т
Расчет показателей ПМФС	
Выручка	203200 тыс. руб/год
Валовая прибыль	76323 тыс. руб/год
Маржинальность с 1 т ПМФС	191000 руб/т
Разница м/у продажами ПМФС (700 т/год) и ПМФС (400 т/год) + СУО-И (300 т/год)	9867 тыс. руб
Капитальные затраты, тыс. руб.	
Реактор синтеза, 3 м <sup>3</sup>	4500
Обвязка трубопроводов	450
Расходная емкость для ИФДИ, 0,5 м <sup>3</sup>	500
Насосы, 8 шт.	4800
Проектирование	1025
Закупка КИПиА	3075
Монтаж КИПиА	1025
Итого Сарех	15375
Простая окупаемость, год – 0,23	

С учетом объема продаж ПМФС на ПАО «Химпром» 700 т/год, при предложении потребителям 43 % СУО-И в качестве альтернативного пленкообразующего с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами, окупаемость данного проекта занимает не больше трех месяцев. К тому же, ПАО «Химпром» при реализации СУО-И в данном количестве получит дополнительную прибыль в размере 9867 тыс. руб/год. На сегодняшний день совместно с проектом по модернизации производства ПМФС на участке цеха № 17 ПАО «Химпром» в инвестиционный план 2025 года внесен, дополнительно, проект получения СУО-И.

### Промышленное получение ЛКМ СУОИ-868

Полученный продукт СУО-И был использован в качестве пленкообразующего при приготовлении ЛКМ СУОИ-868, согласно техническому регламенту производства ЛКМ КО–868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-029-24358611-2014) на предприятии ООО НПФ «Эмаль» г. Канаш (Приложение 3).

В табл. 4.23 и 4.24 представлены физико-химические свойства ЛКМ СУОИ-868 и покрытия на её основе.

Таблица 4.23 – Физико-химические свойства промышленно полученной ЛКМ СУОИ-868

Наименование показателя	Норма по ТУ	Факт. по анализу
Цвет покрытия эмали	Черный, RAL 9004	Соответствует
Внешний вид покрытия эмали	Однородная, без кратеров, пор и морщин поверхность	Соответствует
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246, не менее	25	45
Перетир, не более, мкм	60	30
Массовая доля нелетучих веществ, %	45-55	47

Таблица 4.24 – Результаты испытаний покрытия СУОИ-868

№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Единич. значения	Среднее значение
1	Время высыхания до степени 3 при температуре (23±2)°С и толщине покрытия 35±5 мкм	мин	30	60
			31	
			31	
2	Укрывистость высушенной пленки	г/м <sup>2</sup>	38	38
			36	
			40	
3	Адгезия методом решетчатых надрезов	балл	1	1
			1	
			1	
4	Эластичность пленки при изгибе	мм	1	1
			1	
			2	
5	Прочность при ударе	см	40	40
			40	
			40	
6	Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А)	отн. ед.	0,07	0,42
			0,06	
			0,06	
7	Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (23±2)°С (96 часов)	балл	-	АД0А30
8	Стойкость пленки к статическому воздействию бензина при температуре (23±2)°С (72 часа)	балл	-	АД0А30
9	Стойкость пленки к статическому воздействию минерального масла при температуре (23±2)°С (72 часа)	балл	-	АД0А30
10	Стойкость покрытия к воздействию температуры 700°С в течении 5 часов	балл	-	АД0А30

Как и при внедрении технологии получения СУО-И на ПАО «Химпром», для производителей ЛКМ важны себестоимость и экономическая эффективность при смене сырьевых компонентов. В рамках данной работы предложена термостойкая смола СУО-И с повышенными физико-механическими свойствами, которая не требует физической модификации другими пленкообразующими, в частности, акриловыми сополимерами. Поэтому нами была посчитана предполагаемая стоимость ЛКМ на примере

предприятия ООО НПФ «Эмаль» с использованием СУО и СМБ. Данные приведены в табл. 4.25.

Таблица 4.25 – Расчет окупаемости и экономической эффективности производства СУО для потребителей ПМФС на примере ООО НПФ «Эмаль»

Термостойкие ЛКМ с акриловыми сополимерами					
Состав рецептуры	Расход кг/т	Цена руб/т	Себестоимость ЛКМ руб/т	Рыночная стоимость ЛКМ руб/т	Чистая прибыль, руб/т
ПМФС	0,27	508000	137160	500000	186040
СМБ	0,04	1300000	52000		
Остальное (база)	0,39	220000	85800		
Растворитель	0,3	130000	39000		
Итого	1,0	2158000	313960		
Термостойкие ЛКМ с СУО-И					
СУО-И	0,27	580000	156600	500000	213400
Остальное (база)	0,39	220000	58800		
Растворитель	0,34	130000	44200		
Итого	1,0	930000	286600		

Таким образом, при использовании СУО-И вместо акриловых сополимеров при производстве термостойких ЛКМ увеличение прибыли составляет 27360 руб/т, что важно в нестабильной экономической ситуации, при ограничении поставок импортных акриловых сополимеров и увеличении стоимости их доставки.

#### Выводы по главе 4

В данной главе представлены результаты разработки ЛКМ на основе ПМФС и СУО. Определена оптимальная степень наполнения ЛКМ различными наполнителями и функциональными добавками, при которой достигаются максимальные значения укрывистости, физико-механических свойств и стойкости ЛКМ воздействию высоких температур и различных химических сред. Получена опытно-промышленная партия СУО-И и ЛКМ марки СУОИ-868 по технологическому регламенту производства ЛКМ марки КО-868.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены оптимальные условия синтеза ПМФС в среде орто-ксилола гидролитической этерификацией смеси метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана водным раствором изобутилового спирта с последующим гидролизом полученного олигометилфенилизобутоксисилоксана и отгонкой избыточного растворителя из раствора силанола. Исследовано влияние соотношения компонентов этерифицирующей смеси (изобутиловый спирт и вода), а также содержания фенилтрихлорсилана в смеси с метилтрихлорсиланом на выход ПМФС и образование высокосшитого кремнийгеля. Получен ПМФС, обладающий максимальной вязкостью и массовой долей нелетучих веществ, минимальным содержанием кремнийгеля.

2. Показана возможность сокращения длительности отверждения при естественных температурных условиях ЛКМ на основе ПМФС и алкоксисилана 3-APTMS, содержащего реакционно способные метокси-группы с получением ЛКП с улучшенными физико-механическими свойствами.

3. Проведены исследования по физической модификации ПМФС высокомолекулярными акриловыми сополимерами. Показано, что введение сополимеров в ПМФС приводит к сокращению времени высыхания ЛКП. Максимальный эффект достигается при введении акриловых сополимеров до 40 мас. ч. на 100 мас. ч. ПМФС. Установлено, что модификация ПМФС высокомолекулярными акриловыми сополимерами приводит к увеличению физико-механических свойств, эластичности ЛКП и незначительно уменьшают их термостабильность.

4. Впервые синтезированы силилуретановые олигомеры (СУО) на основе ПМФС и промышленно выпускаемых диизоцианатов. Определены условия синтеза СУО и выявлены оптимальные соотношения NCO:OH в процессе получения СУО, структура которых подтверждена данными ИК- и ЯМР 1H спектроскопии. Синтезированные СУО использованы в качестве пленкообразующих с получением ЛКМ воздушной сушки с повышенными

физико-механическими свойствами, эластичностью и адгезионной прочностью к стали. Определена оптимальная степень наполнения ЛКМ на основе СУО-И подбором различных наполнителей и функциональных добавок, при котором достигаются максимальные значения укрывистости, эксплуатационных свойств, стойкости ЛКП воздействию высоких температур и различных химических сред.

5. На ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) апробирован и внедрен в производство СУО-И с получением опытно-промышленной партии в количестве 600 кг. Полученный олигомер использован в качестве пленкообразующего в составе ЛКМ на лакокрасочных предприятиях НПФ «Эмаль» (г. Канаш), АО «Морозовский химический завод» (г. С-Петербург) и ООО «Элкон» (г. Новочебоксарск). На НПФ «Эмаль» (г. Канаш) получен ЛКМ марки СУОИ-868 с термостойкостью до 700 °С и проведены его опытно-промышленные испытания, по результатам которых ЛКМ марки СУОИ-868 и технология её изготовления рекомендованы в производство.

**Перспективным направлением дальнейших исследований** является разработка ЛКМ на основе силилуретановых олигомеров с повышенной термостойкостью.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Кудряшова, Д.В. Новые реалии мирового и отечественного рынков лакокрасочных материалов / Д.В. Кудряшова // Вестник химической промышленности. – 2023. – №3.
2. Кузнецова, В. А. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) / В. А. Кузнецова, Г. Г. Шаповалов // Труды ВИАМ. – 2018. – № 11(71). – С. 74-85.
3. Заварзин, С. В. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) / С. В. Заварзин, М. С. Оглодков, Д. В. Чесноков, И. А. Козлов // Труды ВИАМ. – 2022. – № 3(109). – С. 121-134.
4. Zhaoa, Xia. A Self-Polishing Polyacrylate-g-polysiloxane Paint for Marine Antifouling Application / Xia Zhaoa, Hong Haoa, Yanping Duana // Polymer Science. – 2020. – Vol. 62 (3). – P. 184–195.
5. Краев, И. Д. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений / И. Д. Краев, О. В. Попков, Е. М. Шульдешов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2017. – № 12(60). – С. 5.
6. Елизарова, Ю.А. Высокотемпературные защитные покрытия функционального назначения. / Ю.А Елизарова, А.И. Захаров // Новые огнеупоры. – 2020. – №10. – С.52-60.
7. Яковлев, А.Д. Лакокрасочные покрытия функционального назначения / А.Д. Яковлев, С.А. Яковлев – Санкт-Петербург: Химиздат, 2016, 272 с.
- 8 Артамонов, Г.Л. Силиконовые смолы и модификаторы для промышленных ЛКМ / Г.Л. Артамонов //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – №2. – С.32-34.
- 9 Zolper, T. Traction Characteristics of Siloxanes with Aryl and Cyclohexyl Branches / T. Zolper, Zh. Li, M. Jungk [et al.] // Tribology Letters. – 2013. – Vol. 49 (2). – P. 301-311.

- 
10. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев – Санкт-Петербург: Химиздат, 2010, 448 с.
  11. Охрименко, И.С. Термостойкие полимеры для защитных покрытий / И.С. Охрименко – Ленинград: ЛТИ им Ленсовета, 1976, 40с.
  12. Фрейзер, А.Г. Высокотемпературные полимеры / Пер. с англ. И. Е. Кардаша, В. М. Чередниченко, под ред. А. Н. Праведникова – Москва: Химия, 1971, 205 с.
  13. Коршак, В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак – Москва: Наука, 1969, 411 с.
  14. Бюллер, К.У. Тепло и термостойкие покрытия / Пер. с немецкого Н. В. Афанасьева, Г. М. Цейтлина – Москва: Химия, 1984, 1056 с.
  15. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин – Санкт-Петербург: Профессия, 2006, 624с.
  16. Ханашвили, Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.М. Ханашвили – Москва: Химия, 1988, 528 с.
  17. Da-hai Gaoa. Crosslinked organosiloxane hybrid materials prepared by condensation of silanol and modified silica: synthesis and characterization / Da-hai Gaoa, Meng-qiu Jiaa, Ying Luo // Chinese Journal of Polymer Science. – 2013. – Vol. 31(7). – P. 974–983.
  18. Кротиков, В.А. Неорганические и органические покрытия. / В.А. Кротиков Н.П. Харитонов // Труды всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. – Ленинград: Наука, 1975. С. 374-383.
  19. Сорокин, М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова – Москва: Химия, 1989. – 480 с.
  20. Каверинский, В. С. Лакокрасочные материалы, стойкие к действию высоких температур, и компоненты для их производства / В. С. Каверинский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 10. – С. 8-13.

- 
21. Пахмутова, Е. В. Преимущества силиконовых связующих и добавок в современных ЛКМ / Е. В. Пахмутова, М. Г. Еременко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 2-3. – С. 54-57.
- 22 Mittal, K.L. Polyimides: Synthesis, Characterization and applications / K.L. Mittal – New York: Plenum Press, 1984, P. 614.
- 23 Жаринов, М. А. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа / М. А. Жаринов, А. А. Шимкин, К. Р. Ахмадиева, И. В. Зеленина // Труды ВИАМ. – 2018. – № 12(72). – С. 46-53.
- 24 Бессонов, М. И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус – Ленинград: Наука, 1988, 328 с.
25. Астахин, В.В. Электроизоляционные лаки, пленки и волокна / В. В. Астахин, В. В. Трезвов, И. В. Суханова – Москва: Химия, 1986, 157 с.
- 26 Железняк, В. Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники /. В Г. Железняк // Труды ВИАМ. – 2019. – № 5(77). – С. 62-67.
- 27 Ахмадиева, К. Р. Теплостойкий полиимидный клей конструкционного назначения / К. Р. Ахмадиева, А. П. Петрова, А. Л. Шошева, В. В. Боков // Труды ВИАМ. – 2023. – № 6(124). – С. 15-24.
- 28 Саморядов, А. В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов / А. В. Саморядов, В. Б. Иванов, Е. В. Калугина // Российский химический журнал. – 2020. – № 4(64). – С. 3-19.
- 29 Саламов, А. Х. Полифениленсульфид: свойства, получение и применение / А. Х. Саламов // Chronos: естественные и технические науки. – 2019. – № 6(28). – С. 42-44.
- 30 Ергин, К. С. Исследование физико-механических свойств защитных композиционных покрытий на основе полифениленсульфида / К. С. Ергин, В. В. Чердынцев, С. Д. Калошкин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 128.

- 
31. Князева, А. А. Получение тонкопленочных покрытий на основе поли-*n*-ксилилена в потоке инертного газа / А. А. Князева, С. А. Озерин, Е. И. Григорьев и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2005. – № 7(47). – С. 1225-1230.
32. Кулюшина, Н.В. Адгезионные покрытия на основе триалкоксисиланов для алюминия и стали / Кулюшина Н.В., Козлов И.А., Кутырев А.Е., Ваграмян Т.А. // Труды Виам. – 2015. – №15. – С. 36-43.
33. Никалин, Д. М. Фторсодержащие полимерные лакокрасочные материалы в авиационной технике. Обзор / Д. М. Никалин, Ю. И. Меркулова, В. Г. Железняк // Российский химический журнал. – 2019. – № 1(63). – С. 86-93.
34. Лосев, А. В. Свойства и особенности получения защитных покрытий на основе поливинилиденфторида и его сополимеров (обзор) / А. В. Лосев // Труды ВИАМ. – 2023. – № 4(122). – С. 81-89.
35. Усманов, Х.Ю. Винилфторид и его полимеры / Х.Ю. Усманов, А.А. Юльчибаев – Москва: Химия, 1978, 232 с.
36. Живулин, В. Е. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида / В. Е. Живулин, Д. А. Жеребцов, С. М. Лебедева и др. // Физика твердого тела. – 2017. – № 2(59). – С. 394-398.
37. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс пер. с английского Г.Е. Заикова – Санкт-Петербург: Профессия, 2007, 728 с.
38. Глазер, Е.А. Достижения в производстве, переработке и применении порошковых полимерных материалов / Е.А. Глазер, Ю.А. Муллин – Ленинград: ЛДНТП, 1980, 88 с.
39. Муллин, Ю.А. Новое в технологии получения и переработки порошковых и олигомерных материалов / Ю.А. Муллин, В.В. Колесниченко, В.А. Столярова и др – Ленинград: ЛДНТП, 1983, 88 с.
40. Rochow, E.G. Polymeric methyl silicon oxides / Rochow E.G., Gilliam W.F. // Journal of the American Chemical Society. – 1941. – Vol. 63 (3). – P. 798–800.

---

41 Patent US Pat 2258218 United States. Methyl silicones and related products / Publication date 07.10.41 / Rochow, E.G.; Schenectady, N.Y., General Electric Company. – 1941. – 5 p.

42 Патент SU 127346 СССР А1, МПК С08G 77/06, С09D 183/04. Способ получения кремнийорганических лаков: № 465821, заявлено 28.03.1956: опубликовано 10.10.1960 / Андрианов К.А., Жинкин Д.Я., Нагаева А.П. – 2 с.

43 Патент SU 113047 А1, МПК С08G 77/38(1995.01) С08L 83/10. Способ изготовления жидких полиметил-фенилсилоксаноэфирных смол: № 460364, заявлено 13.08.54: опубликовано 01.01.1958 / Андрианов К.А., Ларкин Е.П., Новиков Н.Г. – 2с.

44 Патент SU 274359 А1, МПК С08G 77/18. Способ получения полиорганосилоксанов: № 1166804, заявлено 23.06.67: опубликовано 24.06.1970 / Лезнов Н.С., Молчанов Б.В., Сабун Л.А. – 1с.

45 Патент SU 122876 А1, МПК С08G 77/04 Н01В 3/46. Способ получения полиорганосилоксановых смол для стеклотекстолитовых и стеклослюдинитовых цилиндров электротехнического назначения: № 618810, заявлено 17.01.1959: опубликовано 14.07.1957 / Андриянов К.А., Ларкин Е.П., Новиков Н.Г. – 2с.

46 Китаева, Н. С. Николай Семенович Лезнов: биография и вклад в развитие науки / Н. С. Китаева, Ю. М. Ширякина, Р. Р. Мухаметов, Р. О. Шитов // Труды ВИАМ. – 2021. – № 7(101). – С. 112-124.

47 Каблова, Е. Н. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / Каблова Е. Н. Москва: ВИАМ, 2012, 520 с.

48 Patent 9593210 B1 United States, C08G77/62. Methods of preparing polysilazane resin with low halogen content: Filing date 22.04.2016: Publication date 14.03.2017 / Slawomir Rubinsztajn, Eric James Pressman, Ryan Christopher Mills, Peter Kennedy Davis; General Electric Co. – 10 p.

- 
- 49 Robeyns, C. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An «Augmented Review» / C. Robeyns, L. Picard, F. Ganachaud // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 125. – P. 287–315
- 50 Ronald, H. Silsesquioxanes / H. Ronald, R.H. Baney, I. Maki, S. Akihito, S. Toshio // *Silsesquioxanes Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95(5). – P. 1409–1430.
- 51 Hurd, C.B. Studies on Siloxanes. I. The Specific Volume and Viscosity in Relation to Temperature and Constitution / C.B. Hurd // *J. Am. Chem. Soc* – 1946. – Vol. 68(3). – P. 364–370.
- 52 Baney, R. H. Silsesquioxanes / R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, Suzuki // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95(5). – P. 1409–1430.
- 53 Tatsuhiro, T. Melt rheology and structure of silicone resins / T. Tatsuhiro, K. Joachim, M. Helmut // *Rheologica Acta*. – 2001. – Vol. 5(40). – P. 490 – 498.
- 54 Brown, L.H. In *Treatise on Coatings: Silicones in protective coatings* / L.H. Brown, R. Myers, J. S. Long. // New York: Marcel Dekker. – 1972. – Vol. 1. – P. 513–563.
- 55 Smith, A.L. *The Analytical chemistry of silicones*. / A.L. Smith – New York: Wiley, 1991, 551 p.
- 56 Аржакова, О. В. Полимеры будущего / О. В. Аржакова, М. С. Аржаков, Э. Р. Бадамшина [и др.] // *Успехи химии*. – 2022. – № 12(91). – С. 5062.
- 57 Конторов, А. М. Кремнийорганические (силиконовые) смолы: классификация, получение, свойства и применение. Сравнение отечественных и импортных смол. Обзор / А. М. Конторов, А. Ю. Глущенко // *Бутлеровские сообщения*. – 2022. – № 12(72). – С. 79-97.
- 58 Tatarinova, E. Synthesis and Properties of MQ Copolymers: Current State of Knowledge / E. Tatarinova, N. Vasilenko, A. Muzafarov // *Molecules*. – 2017. – № 10(22). – P. 1768.
- 59 Виноградов, С. В. Прогресс в области производства и применения MQ-смол / С. В. Виноградов, А. Н. Поливанов, Е. А. Чупрова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2016. – № 1. – С. 13-18.

---

60 Patent 2457677A United States, C08G77/06. Organo-siloxanes and method of making them: Filing date 30.03.1943: Publication date 02.04.1946 / Daudt William Herbert; Corning Glass Works. – 4 p.

61 Patent 2441320A United States, C08G77/06. Organo-Siloxanes and Methods of Making Them: Filing date 20.03.1944: Publication date 11.05.1948 / Hyde James Franklin; Corning Glass Works. – 10 p

62 Patent 5091484 A United States, C08F283/00. Elastomer-Forming Compositions Comprising Alkoxyated MQ Resins and Polydiorganosiloxanes: Filing date 01.10.1990: Publication date 25.02.1992 / Colas Andre R., Geilich Klaus M.; Dow Corning GmbH. – 7 p.

63 Patent 4882398 A United States, C08L83/04. Optically Clear Reinforced Organosiloxane Compositions.: Filing date 26.08.1988: Publication date 21.11.1989 / Godfrey C. Mbah; Dow Silicones Corp. – 14 p.

64 Patent 7803358 B2 United States, C08L83/06. MQ and T-Propyl Siloxane Resins Compositions.: Filing date 20.01.2005: Publication date 28.09.2010 / Gordan G.V.; Schmidt R.G., Stark-Kasley L.A.; Wieber G.M; Dow Silicones Corp. – 12 p.

65 Patent 0053056 A1 United States, C08G77/38. Organosiloxane compositions and coatings, manufactured articles, methods and uses: Filing date 28.03.2014: Publication date 25.02.2016 / Graham Bailey GOULD, Timothy Paul Mitchell; Dow Silicones Corp – 21 p.

66 Patent 241247 A United States, C04B41/4933. Production of Water-Repellent Materials: Filing date 22.02.1943: Publication date 10.12.1946 / Norton F.J; General Electric Co. – 2 p.

67 Patent 2857356 A United States, B23F5/16. Organopolysiloxane Compositions Having Pressure-Sensitive Adhesive Properties: Filing date 08.07.1954: Publication date 21.10.1958 / Goodwin J.T; General Electric Co. – 7 p.

68 Patent 3629358 A United States, C08G77/44. Tough Unsupported Films Formed from Organopolysiloxanes: Filing date 02.07.1966: Publication date 21.12.1971 / Lamoreaux H.F.; Modic F.J; General Electric Co. – 4 p.

---

69 Patent 4269757 A United States, H01B3/46. Siloxane Compositions which Form Ceramics at High Temperatures: Filing date 18.01.1980: Publication date 26.05.1981 / Mine K.; Maruyama T.; Takeshita K.; DuPont Toray Specialty Materials KK. – 6 p.

70 Patent 470753 A1 United States, C08G77/02. Method for Producing Organosilicon Polymers and the Polymers Prepared Thereby: Filing date 22.10.1986: Publication date 17.11.1987 / Shirahata A.; DuPont Toray Specialty Materials KK. – 6 p.

71 Patent 5070175 A United States C08G77/08. Method for the Preparation of an Organopolysiloxane Containing Tetrafunctional Siloxane Units: Filing date 28.05.1991: Publication date 03.12.1991 / Tsumura H.; Mutoh K.; Satoh K.; Isobe K.; Shin Etsu Chemical Co Ltd. – 6 p.

72 Patent 6274692 A United States C09D183/04. Cross-Linkable Compounds, Optionally Containing MQ Silicon Resins: Filing date 19.03.1998: Publication date 14.08.2001 / Herzig C.; Zoellner O.; Hockemeyer F.; Banfic R.; Wacker Chemie AG. – 8 p.

73 Patent 2562953 A United States C08G77/06. Organo-Silicon Copolymers and Process of Making Same: Filing date 06.03.1947: Publication date 07.08.1951 / Rust J.B.; Ellis Foster Co, Montclair Research Corp. – 5 p.

74 Patent 8298367 B2 United States C08L83/00. Pressure Sensitive Adhesives and Methods for Their Preparation: Filing date 02.11.2006: Publication date 03.12.2009 / Beger A.; Lower L.; Lueder T.; Nesbitt R.; Schmidt R.; Dow Silicones Corp. – 14 p.

75 Patent 7645333 B2 United States C08L83/04. Aqueous Composition and Method for Imparting Resistance to Stain Absorption: Filing date 02.12.2005: Publication date 12.01.2010 / Serobian A.K.; Energizer Auto Inc. – 5 p.

76 W.O. Patent 2011001220 A61Q1/02. Cosmetic Process For Coating Keratin Material: Filing date 03.07.2009: Publication date 06.01.2011 / Guillaume K.; Xavier T.; Garaud J. – 41 p.

- 
- 77 Patent 8829144 B2 United States C08G77/02. MQ Resins from Stable Ethylsilicate Polymer: Filing date 03.01.2011: Publication date 09.09.2014 / Magee W.L.; Emerson A.W.; Joslyn W.G.; Odneal R.; Silbond Corp. – 18 p.
- 78 Patent 20160374929 A1 United States A61K8/891. Make-Up Cosmetic Composition Containing Mq Silicone Resin and Propyl Silsesquioxane Resin: Filing date 07.09.2016: Publication date 29.12.2016 / Cho H.J.; Kim K.N.; Choi K.H.; Choi Y.J.; Amorepacific Corp. – 8 p.
- 79 Молчанов, Б.В. Органосилоксаны, содержащие в основной цепи структурные фрагменты двуокиси кремния / Б.В. Молчанов, Е.А. Чупрова, Е.А. Чернышев и др. Москва: НИИТЭхим, 1984, 38 с.
- 80 Молчанов, Б.В. Композиционные материалы на основе олиготриорганосилоксисилоксанов / Б.В. Молчанов, С.В. Виноградов, Е.А. Чупрова. Москва: НИИТЭхим, 1988, 34 с.
- 81 Виноградов, С. В. Современное состояние технологии MQ-смол / С. В. Виноградов, А. Н. Поливанов, Е. А. Чупрова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 10. – С. 35.
- 82 Виноградов, С. В. Прогресс в области производства и применения MQ-смол / С. В. Виноградов, А. Н. Поливанов, Е. А. Чупрова // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 1. – С. 13-18.
- 83 Flagg, D.H., Rediscovering Silicones: MQ Copolymers / D.H. Flagg, T.J. McCarthy // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49(22). – P. 8581–8592.
- 84 Lewis, L.N. Powdered MQ Resin-Platinum Complexes and Their Use as Silicone-Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts / L.N. Lewis, Wengrovius J.H., Burnell T.B., Rich J.D. // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9 (3). – P. 761–765
- 85 Di, M. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin / M. Di, S. He, R. Li, D. Yan // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – Vol. 248 (1). – P. 31–36.

- 
- 86 Chen, D. Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin / D. Chen, F. Chen, X. Hu etc al // *Composites Science and Technology*. – 2015. – Vol. 117. – P. 307–314.
- 87 Xiang, H. Synthesis and characterization of titania/MQ silicone resin hybrid nanocomposite via sol-gel process / H. Xiang, J. Ge, S. Cheng etc al. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2011. – Vol. 59. – P. 635–639.
- 88 Shi, X. Toughening of poly(L-lactide) with methyl MQ silicone resin / X. Shi, Z. Chen, Y. Yang // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 50. – P. 243–248.
- 89 Jia, P. Thermal degradation mechanism and flame retardancy of MQ silicon/epoxy resin composition / P. Jia, H. Liu, Q. Liu, X. Cai // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. – Vol. 134. – P. 144–150.
- 90 Narisawa, Masaki. Silicone resin applications for ceramic precursors and composites. *Materials* / Masaki Narisawa // Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University. –2010. – Vol. 3. – P.3518 – 3536.
- 91 Perry, R J. Silicone resin for industrial applications. / R. J. Perry, M. E. Adams. // *ACS Symposium Series*. – 2000. – Vol. 729. – P.533-543.
- 92 Qian, W. Research progress on application of silicone resin in flame retardant materials. / W. Qian, F. Yijun, P. Yongbing, X. Wenjun, W. Lianbin, Z. C. Jinzhan // *Materials China*. – 2018. – Vol. 37(3). – P.185-190.
- 93 Zhiyuan, D. Application of silicone resin with phenolic resin as a mixed adhesive in frictional composites. *Materials*. / D. Zhiyuan, H. Kaibing, C. X. Feijinshukuang // *Applied Mechanics and Materials*. – 2005. – Vol. 28(3). – P.57-60.
- 94 Шаршина, Е.А. Новые кремнийорганические серосодержащие производные октавинилсилсесквиоксана и сорбционные свойства гелей на их основе / Е.А. Шаршина, Тутов М.В., Шапкин Н.П. // *Бутлеровские сообщения*. – 2022. – № 5(70). – С. 55-61.

---

95 Patent 2857356 A United States B23F5/16. Organopolysiloxane compositions having pressure-sensitive adhesive properties: Filing date 08.07.1954: Publication date 21.10.1958 / Goodwin J.T.; General Electric Co – 7 p.

96 Patent 3629358 A United States C08G77/44. Tough unsupported films formed from organopolysiloxanes: Filing date 02.07.1969: Publication date 21.12.1971 / Lamoreaux H.F.; Modic F. J.; General Electric Co – 4 p.

97 Patent 5070175 A United States C08G77/08. Method for the preparation of an organopolysiloxane containing tetrafunctional siloxane units: Filing date 28.05.1991: Publication date 03.12.1991 / Tsumura H; Mutoh K.; Satoh K.; Isobe K., Shin E.; Chemical Co Ltd – 6 p.

98 Ganicz, T. Novel liquid crystalline resins based on MQ siloxanes / T. Ganicz, T. Pakula, W.A. Stanczyk // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2006. – Vol. 691(23). – P. 5052–5055.

99 Sharp, K.G. A two-component, non-aqueous route to silica gel / K.G. Sharp // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 1994. – Vol. 2. – P. 35–41.

100 Chugunov, V.S. The syntheses of some triphenylmethyl- and trivinylcyclohexane / V.S. Chugunov // *Russian Chemical Bulletin. Ser. Chem.* – 1957. – Vol. 11. – P. 1368.

101 Andrianov, K.A. Heterofunctional cocondensation of methyl(phenyl)acetoxysilanes with organosilicon compounds containing silicon-attached ethoxy groups / K.A. Andrianov, A.K. Dabagova, Z.S. Syrzova // *Russian Chemical Bulletin. Ser. Chem.* – 1962. – Vol. 9. – P. 1487–1491.

102 Patent 769953 A United Kingdom C07F7/21. Improvements in or relating to siloxanes: Filing date 20.05.1954: Publication date 13.03.1957 / Midland Silicones Ltd – 2 p.

103 Cervantes, J. Trimethylsilylation of natural silicates: Useful route toward polysiloxanes / J. Cervantes, E. Rodnguez-Rodnguez, J.J. Guzman-Andrade et al. // *Silicon Chemistry.* – 2003. – Vol. 2. – P. 185–194.

- 
- 104 Patent 2676182 A United States C08G77/06. Copolymeric siloxanes and methods of preparing them: Filing date 13.09.1950: Publication date 20.04.1954 /Daudt W. H.; Tyler J. L.; Dow Silicones Corp– 3 p.
- 105 Jiang, H. Moisture-cured polyurethane/polysiloxane copolymers: Effect of the structure of polyester diol and NCO/OH Ratio / H. Jiang, Z. Zheng, W. Song, X.Wang // Journal Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 108(6). – P.3644–3651.
- 106 Yilgor, E., Hydrogen Bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers / E. Yilgor, I.Yilgor. // Polymer. – 2001. – Vol. 42 (19). – P.7953–7959.
- 107 Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / Соболевский, М.В Музовская О.А., Попелова Г.С – Москва: «Химия», 1975, – 296 с.
- 108 Соболевский, М.В. Олигоорганосилоксаны: Свойства, получение, применение / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневич и др. Москва: Химия,1985, 264 с.
- 109 Fichet, O., Polysiloxane Based Interpenetrating Polymer Network: Synthesis and Properties / O. Fichet, F.Vidal, V.Darras, S.Boileau, D. Teyssie // Springer: London,2008, P.19-28.
- 110 Dwight, G. W. Failure analysis and degree of cure. / G. W. Dwight // Protective coatings of Europe. – 2005. – №7. – P. 48-55.
- 111.Гольдберга, М.М Сырьё и полуфабрикаты для лакокрасочных материалов; Справочное пособие / М.М.Гольдберг – Москва: «Химия», 1978, 512 с.
- 112 Patent 4499149 A United States C07F7/0889. Siloxane-containing polymers: Filing date 15.02.1983: Publication date 12.02.1985 / Berger A. Goodwin J.T.; National Starch and Chemical Investment Holding Corp – 56 p.
- 113 Кахраманов, Н. Т. Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров / Н. Т. Кахраманов, Р. В. Гурбанова, Ю. Н Кахраманлы // Евразийский союз ученых. – 2016. – № 6(27). – С. 112-118.

- 
- 114 Witucki, G.L. The Evolution of Silicon-Based Technology in Coating. / G.L. Witucki // Dow Corning Corporation. – 2003. – №26. – P.1202–1208.
- 115 Сорокин, М.Ф. Химия и технология плёнкообразующих веществ. Учебник для ВУЗов. / М.Ф. Сорокин, Шодэ Л.Г. Кочнова З.А. – Москва: «Химия», 1981, 448с.
- 116 Арбузова, Л. А Высокомолекулярные соединения: учебное пособие / [авт.: Арбузова Л. А. и др.] Федеральное агентство по образованию, Московский гос. индустриальный ун-т . Москва: Изд-во МГИУ. – 2011. – 58 с.
- 117 Köhler, T. Industrial Synthesis of Reactive Silicones: Reaction Mechanisms and Processes. / T. Köhler, A. Gutacker, E. Mejía // Org. Chem. Front. – 2020. – Vol. 7. – P.4108–4120.
- 118 Краев, И. Д. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений / И. Д. Краев, О. В. Попков, Е. М. Шульдешов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2017. – № 12(60). – С. 5.
- 119 Patent 7262313 B2 United States C07F7/1804. Organic silane compound: Filing date 19.10.2006: Publication date 26.04.2007 / Kim M.J., Kim N., Lee A., . Kim S, Chang S., Lim S.; LG Chem Ltd – 4 p.
- 120 Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Сурин Н.М., Татарина Е.В., Пономаренко С.А., Музафаров А.М. Реакционноспособные разветвленные олигоарилсиланы для кремнийорганических люминесцентных покрытий. Олигомеры - 2013: Сборник трудов 11 Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9-14 сент., 2013. Т. 2. Черноголовка (Моск. обл.). – 2013. – с. 74.
- 121 Тимофеева С.В., Малясова А.С., Хелевина О.Г. Защитные материалы пониженной пожарной опасности. Модифицирование силоксановых покрытий соединениями алюминия // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – № 10(19). – С. 25-29.

- 
- 122 McGregor, R.R. *Silicones and Their Uses*. – New-York: «McGraw-Hill», 1954, 302 p.
- 123 Фромберг, М. Б. Теплостойкие электроизоляционные покрытия. Исследования в области полиорганосилоксанов. – Москва: «Госэнергоиздат», 1978, 112 с.
- 124 Горелик, Г. И. Свойства пигментной окиси цинка, полученного разными способами / Г. И. Горелик, М. А. Штерн, Л. Н. Гогина // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1974. – №6. – с. 12-16.
- 125 Молотова, В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. – Москва: «Химия», 1978, 112 с.
- 126 Кондрашов, Э. К. Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения / Э. К. Кондрашов, Н. С. Китаева, Ю. М. Ширякина и др. // *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. – 2015. – № 1(85). – С. 60-71.
- 127 Брагина, Н.В. Актуальные вопросы применения органосиликатных и кремнийорганических покрытий, клеев, герметиков // *Материалы научно-практического семинара*. Санкт-Петербург. – 2006. – С.12-15.
- 128 Leir, C.M. Telechelic Siloxanes with Hydrogen-Bonded Polymerizable End Groups. I. Liquid Rubbers and Elastomers / C. M. Leir, R. K. Galkiewicz, S. S. Kantner, M. Mazurek // *Journal Appl. Polym. Sci.* – 2010. – №117 (2). – P. 656–756.
- 129 Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes* / M. Ionescu – Shropshire, U.K.: Rapra Technology Ltd, 2005, 586 p.
- 130 Артамонов, Г.Л. Силиконовые смолы и модификаторы для индустриальных ЛКМ / Г.Л. Артамонов, Г. Л. Ширяева // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2009. – № 1-2. – С. 32-34.

- 
- 131 Prado, L. Poly(dimethylsilane) Network Modified with Poly(phenylsilsesquioxanes): Synthesis, Structural Characterization and Evaluation of Thermal Stability and Permeability / L. Prado, L. S. Mauricio, G. O. Adriana, V. Inez, P. Yoshida // *Eur. Polym. J.* – 2008. – № 44(10). – P. 3080–3086.
- 132 Zhang, C. Synthesis and Properties of PDMS Modified Waterborne Polyurethane–Acrylic Hybrid Emulsion by Solvent-Free Method / C. Zhang, Zhang X., Dai J., Bai C. *Prog. Org. Coat.* – 2008. – №63 (2). – P. 238–244.
- 133 Vlad, S. Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polysiloxane / S. Vlad, A. Vlad, S. Oprea // *Eur. Polym. J.* – 2002. – №38. – P. 829–835.
- 134 Kahraman, M.V. The Novel Use of Organo Alkoxy Silane for the Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Coatings / M.V. Kahraman, M. Kugu, Y. Menciloglu, N. Kayaman-Apohan. A. J. Gungor // *Non-Cryst. Solids.* – 2006. – №352. – P. 2143–2151.
- 135 Phillip, G. New Materials for Contact Lenses Prepared from Si- and Ti-Alkoxides by the Sol–Gel Process / G. Phillip, H. J. Schmidt // *Non-Cryst. Solids.* – 1984. – №63. – P. 283–292.
- 136 Chou, T.P. Organic–Inorganic Hybrids Coatings for Corrosion Protection / T.P. Chou, C. Chandrasekeran, S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M.J. Forbeu, C. Nguyen, G.Z. Cao // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – №290.
- 137 Betancur-Lopera, A.F., Role of low-dimensional carbon nanostructures in hybrid material as anticorrosive coating / A.F. Betancur-Lopera, E.A. Huitrón-Segovia, J. Cabral Miramontes, M.A. Esneider Alcalá, J.A. Arizpe Zapata, F.R. Pérez, A. Garcia-Garcia // *Progress in Organic Coatings.* – 2022. – №163.
- 138 Chiang, C.L. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Novel Epoxy Containing Silicon and Phosphorus Nanocomposites by Sol–Gel Method / C.L. Chiang, M. CCM // *Eur. Polym. J.* – 2002. – №38(11). – P. 2219–2224.

---

139 Patent 6005060 A United States C08G59/4085. Epoxy resin composition and cured composite product: Filing date 25.04.1997: Publication date 21.12.1999 / Yasuyuki M.; Mitsukazu O; Norio T.; Hexion Inc – 5 p.

140 Patent 4283513 A United States C08L63/00. Siloxane- Modified Epoxy Resin Composition: Filing date 03.03.1980: Publication date 11.08.1981 / Mikami R.; DuPont Toray Specialty Materials KK – 6 p.

141 Patent 5135993 A United States C08L63/00. High Modulus Silicones as Toughening Agents for Epoxy Resins: Filing date 11.09.1990: Publication date 04.08.1992 / Decker G. T.; Gornowicz G. A; Tobukuro K.; Toray Industries Inc, Dow Silicones Corp – 12 p.

142 Patent 5280098 A United States C08G77/14. Epoxy-functional Silicone Resin: Filing date 30.09.1992: Publication date 18.08.1994 / Witucki G. L; Vincent H. L; Dow Silicones Corp – 8 p.

143 Patent 4847154 A United States C08L63/00. Thermosetting resin systems containing secondary amine-terminated siloxane: Filing date 24.09.1987: Publication date 11.09.1989 / Ryang H.S.; Cytex Technology Corp – 8 p.

144 Patent 4624998 A United States C08L63/00. Silicone-modified Epoxy Resins Having Improved Impact Resistance: Filing date 30.12.1985: Publication date 25.11.1986 / Keil J. W.; Dow Silicones Corp – 10 p.

145 Patent 5306747 A United States H01L23/296. Flexibilizers of hydroxyphenyl silicone oil-epoxy resin product and epoxy silicone oil-phenol resin product: Filing date 04.04.1989: Publication date 26.04.1994 / Ito H.; Takahashi I.; Mitsubishi Electric Corp – 10 p.

146 Patent 5364923 A United States C08G59/4085. Organopolysiloxane graft epoxy resins and a method for the preparation thereof: Filing date 30.09.1992: Publication date 15.11.1994 / Mikami R.; DuPont Toray Specialty Materials KK – 10 p.

147 Patent 6541119 B2 United States C09D183/08. Film-forming compositions having improved scratch resistance: Filing date 30.07.1999 Publication date

---

01.11.2001 / Sadvary R. J.; Anderson L. G.; Simpson D. A.; Hockswender T. R.; Nakajima M.; Wilt T. F; PPG Industries Ohio Inc – 15 p.

148 Музафаров, А.М. Полиорганосилоксановые лакокрасочные материалы / А.М. Музафаров, В.Д. Мякушев, В.В. Казакова, Н.А. Тебенеева, О.Б. Горбачевич, Е.А. Ребров //Лакокрасочные материалы и их применение. – 1993. – №9. – с.3-4.

149 Зубов, П. И., Структура и свойства покрытий. / П. И Зубов, Л. А. Сухарева. Москва: «Химия», 1982,256 с.

150 Patent 5426168 A United States C09D183/14. Method of preparing an organically-modified, heat-curable silicone resin and the resin produced thereby : Filing date 29.04.1994: Publication date 20.06.1995 / Witucki, G.L.; Dow Silicones Corp – 7 p.

151 European Patent 0620242 B1 C08L61/06. Epoxy group-containing silicone resin and compositions based thereon: Filing date 14.04.1994: Publication date 14.10.1994 / Morita Y; Nakanishi J.; Saruyama T.; Tanaka K.; DuPont Toray Specialty Materials KK – 25 p.

152 Patent 5418274 A United States C09D183/04. Heat-resistant unit: Filing date 14.01.1993: Publication date 23.05.1995 / Eikhenbaum I.G.; Brokerskaya "Tsezar" Firma AT&T Corp – 4 p.

153 Japanese Patent 07133350 A H01L21/02131. Polyperfluoroalkylenesiloxane resin, its production, and production of insulating interlayer film: Filing date 12.11.1993: Publication date 23.05.1995 / Fukuyama S.; Nakada Y.; Kobayashi T.; Okura Y.; Fujitsu Ltd – 4 p.

154 Patent 4027073 A United States C09D1/00. Pigment-free coating compositions: Filing date 21.06.1976: Publication date 31.05.1977 / Harold A. C; Dow Silicones Corp – 10 p.

155 Patent 4138255 A United States G03F7/029. Photo-curing method for epoxy resin using group VIa onium salt: Filing date 27.07.1977: Publication date 06.02.1979 / James V. C.; General Electric Co – 8 p.

- 
- 156 Pierre, A.C. Introduction to Sol–Gel Processing / A.C. Pierre // Kluwer. – Boston. –1998.
- 157 Mikhailova, A.M. M.Q. Heat-Resistant and Anti-Corrosion Urethane-Silicone-based Coatings / A.M.Mikhailova, M. Tamboura, Q. J. Meng // Silicon. – 2012. – №4. P. 197–208.
- 158 Tamboura, M. M.Q. A Comparative Study of Anticorrosion Paints Based on Silicone-Urethane Binders: a Multilayer Primer / M. Tamboura, A.M. Mikhailova, Q. J. Meng // Silicon. – 2014. – №6. – P. 45–56.
- 159 Sommer, S.A. Effects of pigmentation on siloxane–polyurethane coatings and their performance as fouling-release marine coatings. / S.A. Sommer, J.R. Byrom, H.D. Fischer // J Coat Technol. – 2011. – №8. – P. 661–670.
- 160 Sheth, J.P., Influence of System Variables on the Morphological and Dynamic Mechanical Behavior of Polydimethylsiloxane Based Segmented Polyurethane and Polyurea Copolymers: A Comparative Perspective / J.P. Sheth, A. Aneja, G.L. Wilkes, E. Yilgor, G.E. Atilla, I.Yilgor, F.L Beyer // Polymer. – 2004. – №45(20). – P. 6919–6932.
- 161 Давыдова, И.Ф., Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы / И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун // Авиационные материалы и технологии. 2012. – № 5. – С. 253-260.
- 162 Волков, В.А. Коллоидная химия: Поверхностные явления и дисперсные системы / В.А. Волков – Москва: МГТУ им.А.Н.Косыгина, 2001,638 с.
- 163 Пивинский, Ю.Е. Реология дилатентных и тиксотропных дисперсных систем / Ю.Е. Пивинский – Санкт-Петербург: СПбГТИ, 2001, 174 с.
- 164 Мартинкевич, А. А. Пигментирование лакокрасочных материалов : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» / А. А. Мартинкевич – Минск: БГТУ, 2014,121 с.

- 
- 165 Hare, C.H. Effects of pigment dispersion and flocculation on coatings / C.H. Hare, // Journal of Protective Coatings and Linings. – 2001. – №18. – P. 69-70.
- 166 Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко – Москва: АГАР, 2001, 320 с.
- 167 Миттел, К.Л. Мицеллообразование, солнобилизация и микроэмульсии / К.Л. Миттел, П. Мукерджи, Л. М Принс и др. – Москва: Мир, 1980, 584 с.
- 168 Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов: справочник / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2003, 214 с.
- 169 Плетнева, М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник / М. Ю. Плетнев. – Москва: Клавель, 2002, 715 с.
- 170 Санжаровский, А.Т. Физико-химические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / А.Т. Санжаровский – Москва: Химия, 1976, 183 с.
- 171 Кардашов, Д.А. Полимерные клеи: Создание и применение. / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова – Москва: Химия, 1983, 256 с.
- 172 Ляпишев, В.М. Влияние наполнителей на термодеструкцию эпоксикремнийорганических композиций / В.М. Ляпишев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – № 1. – С. 21-23.
- 173 Близнюк, В.Н. Структурно-морфологические изменения при термообработке кремнийорганических лаков / В.Н. Близнюк, В. В Шилов., Ю. П Гомза., Т.И., Костенко, Н.С. Кожеурова., Т.Н. Смирнова., П.Н. Жаровцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – №4. – С. 40-41.
- 174 Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – Москва: Химия, 1989, 480 с.
- 175 Свидерский В.А., Ткач Н.А. (Нац. техн. ун-т Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев) Деструкция кремнийорганических покрытий под действием радиации // Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й Конференции, Москва, 16-20 апр. – 2001. – С. 172-173.

---

176 Машляковский, Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин. – Ленинград: Химия, 1989, 184 с.

177 Бондаренко Е.А., Федоренко М.А., Бондаренко Ю.А. Перспективы применения алюмосиликатов в защитных кремнийорганических эмалях для механического оборудования строительных материалов // Энергосберегающие технологии в дорожной и строительной технике: Межвузовский сборник статей. Белгор. гос. технол. акад. строит. матер. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. – С. 38-41.

178 Противообрастающие окрасочные системы. Fouling release coating for marine vessels and method of application. Пат. 6048580 США, МПК 7 В 05 D 1/02. Excelda Manufacturing Co., Carter Brian K., Matthew Cates L. N 08/984348; Заявл. 03.12.1997; Оpubл. 11.04.2000; НПК 427/407.1.

179 ГОСТ Р 56340-2015. Определение воды кулонометрическим титрование по Карлу Фишера. Термины и определения. – Москва: Издательство стандартов, 2015.

180 ГОСТ 31992.1-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения плотности. Часть 1. Пикнометрический метод. – Москва: Издательство стандартов, 2012.

181 ГОСТ 31939-2022. Определение массовой доли нелетучих веществ. – Москва: Издательство стандартов, 2012.

182 ГОСТ 6589-74. «Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором «Клин» (гриндометром). – Москва: Издательство стандартов, 1974.

183 ГОСТ 8420-2022. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. – Москва: Издательство стандартов, 2022.

184 ГОСТ 19007-73. материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания. – Москва: Издательство стандартов, 1973.

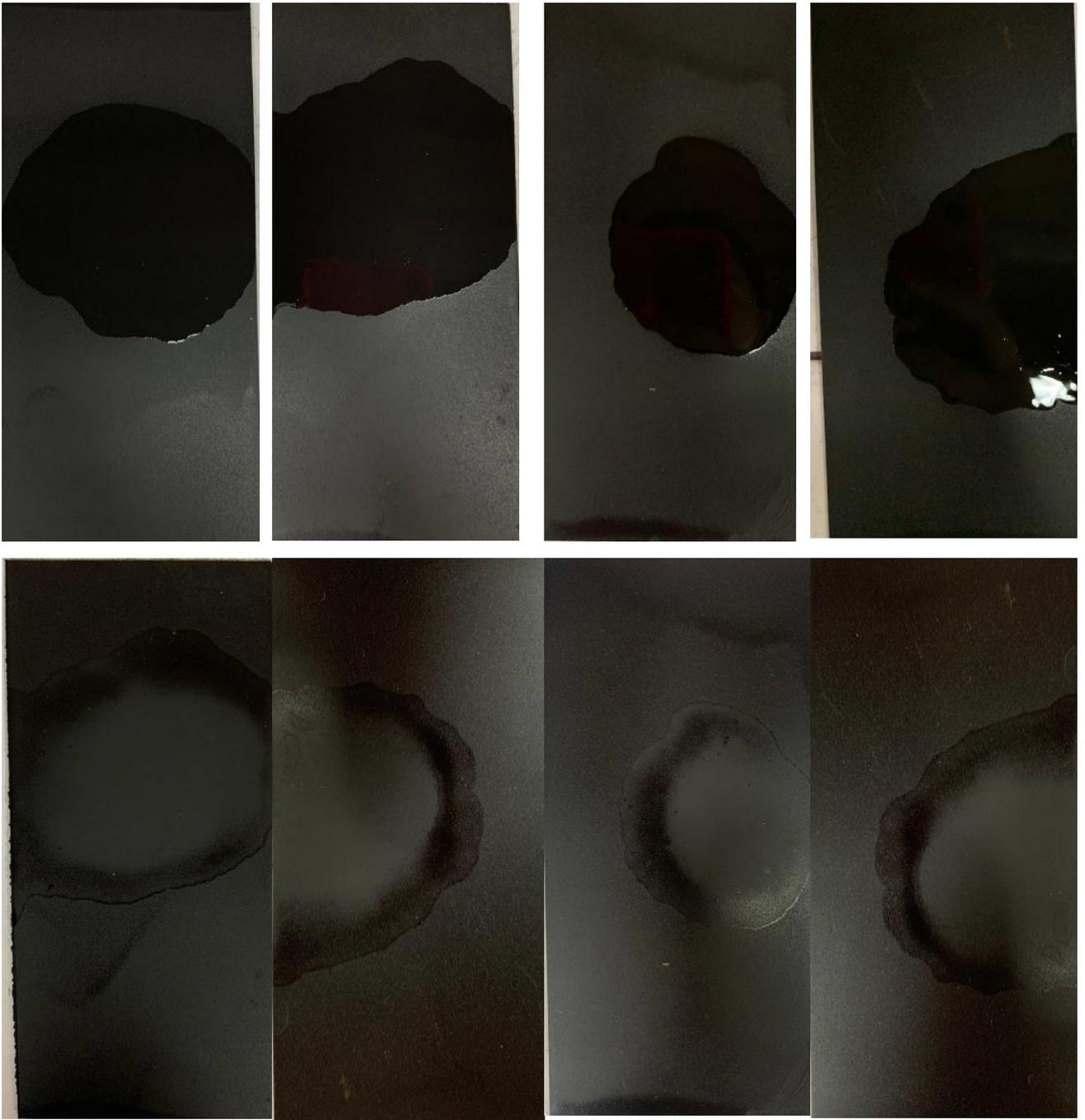
- 
- 185 ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. – Москва: Издательство стандартов, 1973.
- 186 ГОСТ 8832-76. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания. – Москва: Издательство стандартов, 2006.
- 187 ГОСТ 9980.22014. Материалы лакокрасочные и сырье для них. Отбор проб, контроль и подготовка образцов для испытаний. – Москва: Издательство стандартов, 2016.
- 188 ГОСТ 31993-2013 Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. – Москва: Издательство стандартов, 2014.
- 189 ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. Москва: Издательство стандартов, 1988.
- 190 ГОСТ 3114-2014 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. – Москва: Издательство стандартов, 2014.
- 191 ГОСТ Р 51691-2008 Материалы лакокрасочные. Эмали. Общие технические условия. – Москва: Издательство стандартов, 2008.
- 192 Ветрова, М.А. Кремнийорганические эмали – уникальная термостойкость / Ветрова М.А., Епанечникова Е.А. // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2017. – № 15(31). – С. 58 - 59.
- 193 ГОСТ 9.407-2015 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. – Москва: Издательство стандартов, 2015.
- 194 ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Москва: Издательство стандартов, 2018.
- 195 ГОСТ 9.403-80. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. – Москва: Издательство стандартов, 2002.

---

196 ГОСТ 9.906-83. ЕСЗКС. Станции климатические испытательные. Общие требования. – Москва: Издательство стандартов, 1999.

197 Kuo C.-F.J. Silicone resin synthesized by tetraethoxysilane and chlorotrimethylsilane through hydrolisis-condensation reaction / C.-F.J. Kuo, J.-B. Chen, C.-Y Shih., C.-Y. Huang // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131(11). – P.324-414.

198 Шутова, А.Л. Основы рецептуростроения лакокрасочных материалов / А.Л. Шутова, Е.Н Сабадаха – Минск: БГТУ, 2017. – 126 с.



а) КО-868

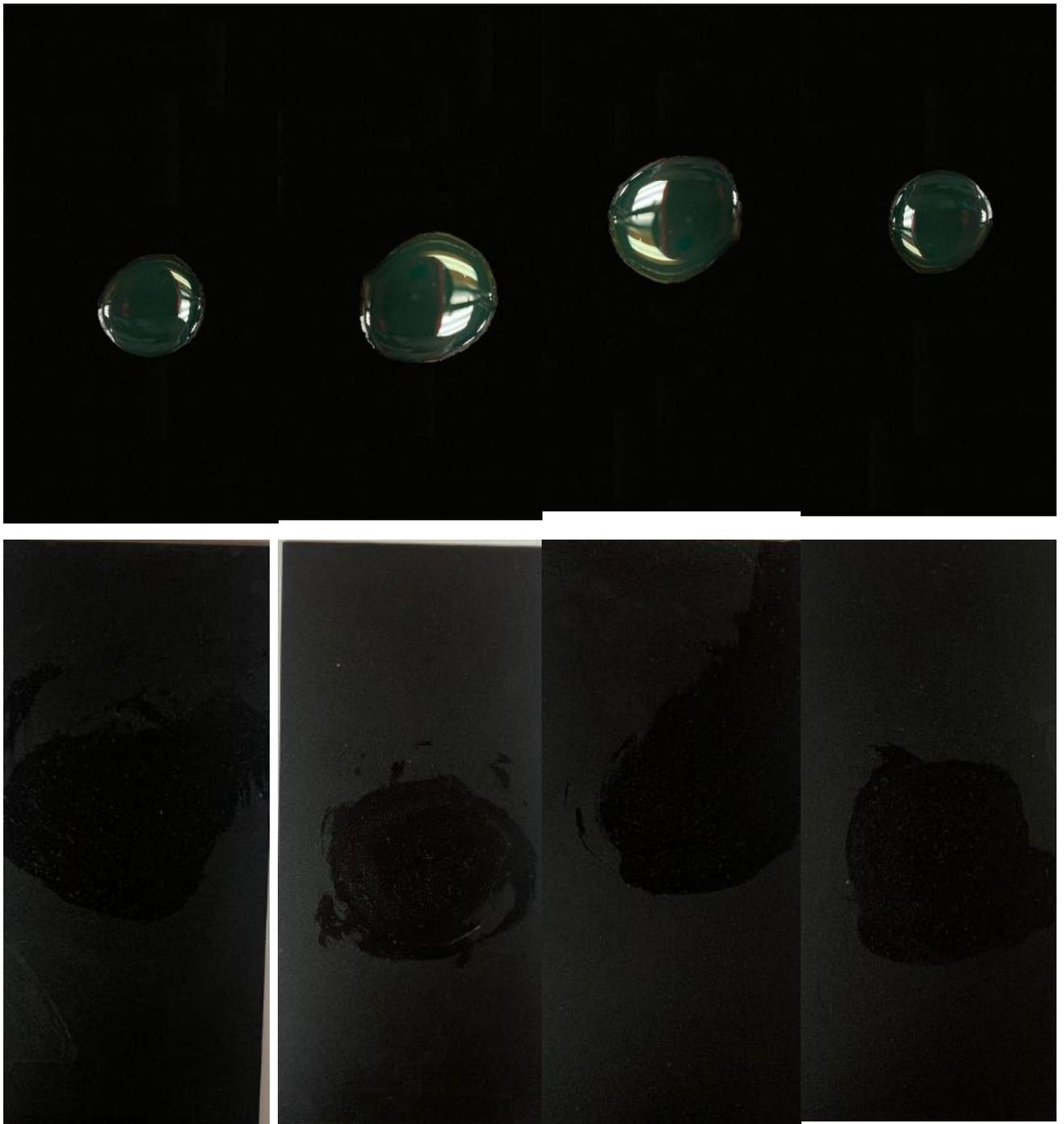
б) СУОИ-868

в) СУОТ-868

г) СУОГ-868

Рисунок 1 – Фотографии покрытий ЛКМ при испытании стойкости к статическому воздействию бензина при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (72 часа):

первый ряд – до испытания, второй ряд – после испытания



а) КО-868

б) СУОИ-868

в) СУОТ-868

г) СУОГ-868

Рисунок 2 – Фотографии покрытий ЛКМ при испытании стойкости к статическому воздействию минерального масла при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (72 часа): первый ряд – до испытания, второй ряд – после испытания



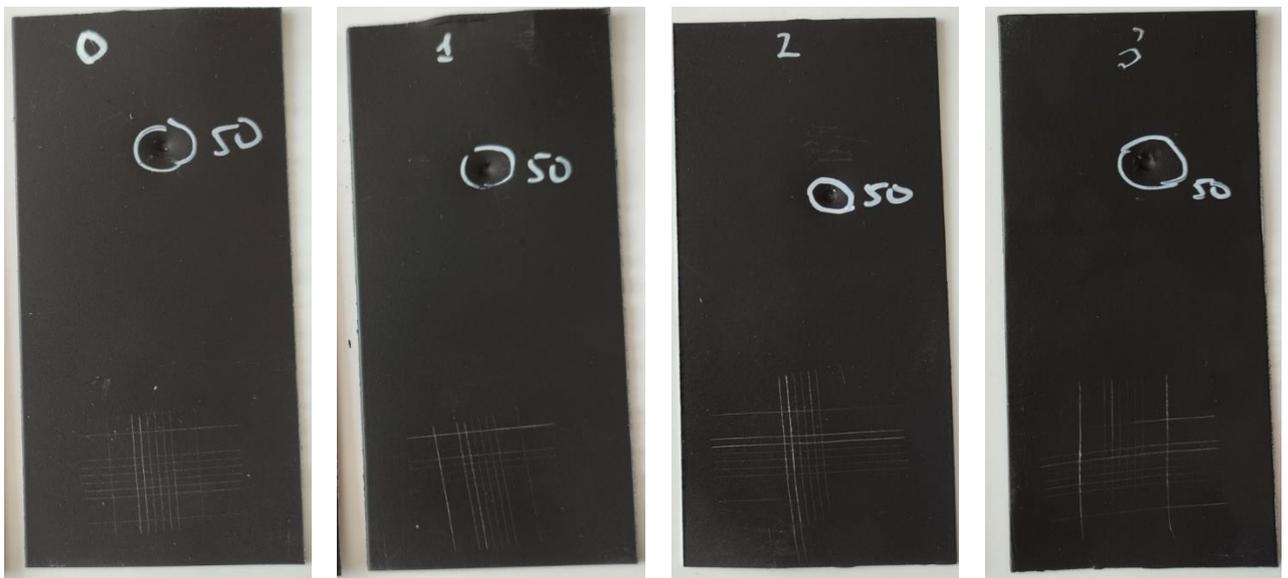
а) КО-868

б) СУОИ-868

в) СУОТ-868

г) СУОГ-868

Рисунок 3 – Фотографии образцов покрытий ЛКМ  
для определения прочности на изгиб



а) КО-868

б) СУОИ-868

в) СУОТ-868

г) СУОГ-868

Рисунок 4 – Фотографии образцов покрытий ЛКМ  
для определения прочности при ударе и адгезии покрытий

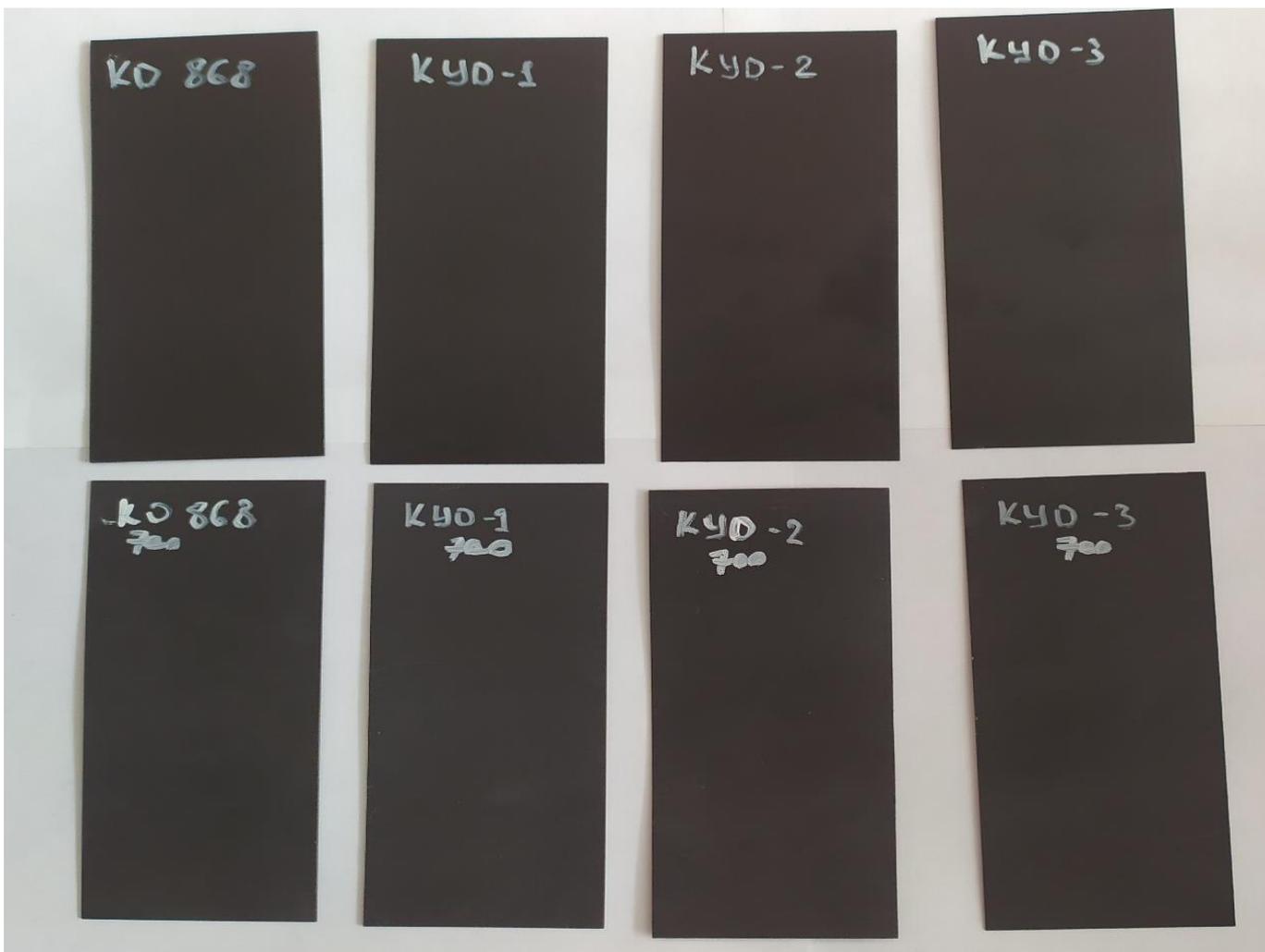


Рисунок 5 – Фотографии образцов покрытий ЛКМ

при определении термостойкости при 700 °С:

верхний ряд – до термостатирования, нижний – после термостатирования)

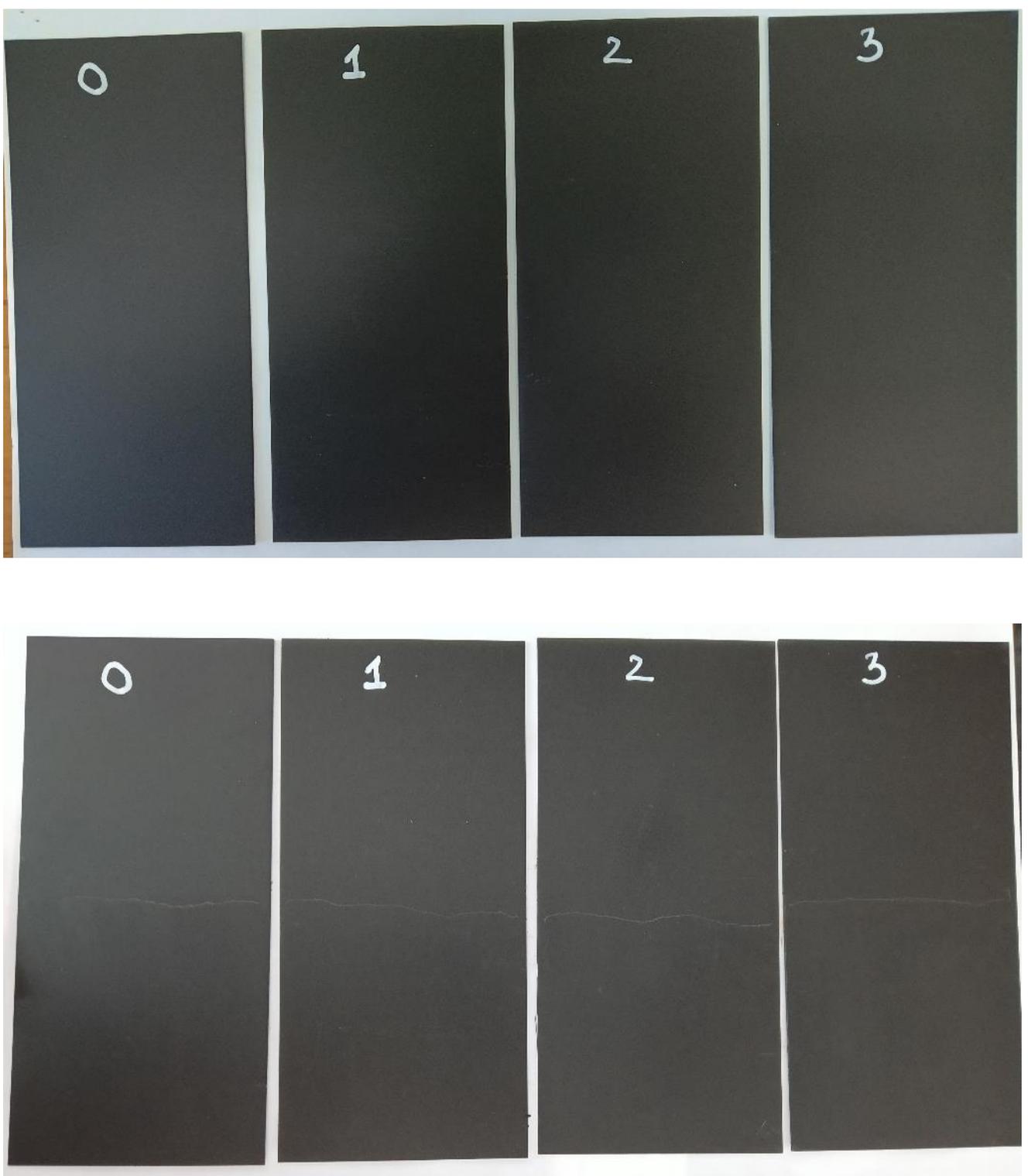


Рисунок 6 – Фотографии образцов покрытий ЛКМ при испытании стойкости к статическому воздействию воды при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (72 часа):  
первый ряд – до испытания, второй – после испытания



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
**СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Московский  
государственный строительный университет»



## Научно-исследовательская и испытательная лаборатория №4 ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26, тел. +7 (495) 656-14-66

### Протокол испытаний №04-02 / К.222-22 от 12.02.2022 г.

**Основание для проведения испытаний:**

Договор № К.222-22 от 22.01.2022 г.

Акт отбора образцов №2 от 28.01.2022 г.

**Наименование образца:**

Эмаль антикоррозионная термостойкая (черная).

**Предъявитель образца:**

ООО «НПП «СПЕКТР», 429950, Чувашская Республика, г. Новочебоксарск,  
ул. Промышленная, д. 75М.

**Наименование предприятия-изготовителя:**

ООО «НПП «СПЕКТР», 429950, Чувашская Республика, г. Новочебоксарск,  
ул. Промышленная, д. 75М.

**Сведения об образце:**

Маркировка: СПЕКТР черн.

Номер партии, дата изготовления: №2112-495 от 24.12.2021 г.

Количество и размеры образцов: 1 ведро, 4 кг.

Нормативный документ на материал: ТУ 2312-001-49248846-2000 (с изм. 1-9).

Место отбора образцов: ООО «НПП «СПЕКТР», 429950, Чувашская Республика,  
г. Новочебоксарск, ул. Промышленная, д. 75М.

Отбор образцов произведен Заказчиком. Представитель испытательной лаборатории не присутствовал. Лабораторные образцы для проведения испытаний изготовлены в соответствии с требованиями нормативной документации на методы испытаний.

**Методы испытаний:**

- ГОСТ 19007-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания (с Изменениями № 1, 2)»;
- ГОСТ 8784-75 «Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости»;
- ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии»;
- ГОСТ 6806-73 «Материалы лакокрасочные. Методы определения эластичности пленки при изгибе»;

- ГОСТ 4765-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе»;
- ГОСТ 9.403-80 (СТ СЭВ 5260-85) «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей (с Изменением N 1)»;
- ГОСТ Р 51691-2008 «Материалы лакокрасочные. Эмали. Общие технические условия»;
- ГОСТ 9.407-2015 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида».

**Заключение:**

По результатам испытаний установлено, что образец **Эмаль антикоррозионная термостойкая (черная)** с маркировкой «СПЕКТР черн» № партии 2112-495 от 24.12.2021 г. имеет следующие показатели:

- время высыхания до степени 3 при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  и толщине покрытия  $110\pm 10$  мкм – 45 мин;
- укрывистость высушенной пленки – 38 г/м<sup>2</sup>;
- адгезия методом решетчатых надрезов покрытия толщиной  $35\pm 5$  мкм с размером единичного квадрата решетки  $1 \times 1$  мм – 1 балл;
- эластичность пленки при изгибе – 2 мм;
- прочность при ударе – более 50 см;
- стойкость пленки эмали к статическому воздействию воды при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (96 часов) – АД0, А30;
- стойкость пленки эмали к статическому воздействию бензина при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (12 часов) – АД1, А30;
- стойкость пленки эмали к статическому воздействию минерального масла при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (12 часов) – АД2, А30;
- стойкость покрытия эмали к воздействию температуры  $700^\circ\text{C}$  в течение 5 часов – АД1, А30.

Заведующая лабораторией  
НИИ СМиТ НИУ МГСУ



/А. Ю. Абрамова/



ул. Промышленная, д. 101, г. Новочебоксарск, Чувашская Республика, Россия, 429965  
+7 (8352) 73-55-55, himprom@himprom.com, www.himprom.com, ИНН 2124009521



**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор НИЦ  
ПАО «Химпром»

Ю.Т. Ефимов

« 19 » июня 2024 г.

### АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
Кириллова Александра Анатольевича при модернизации производства  
полиметилфенилсилоксановой смолы

Мы, нижеподписавшиеся, представители ПАО «Химпром» директор научно-исследовательского центра к.х.н. Ефимов Ю.Т., начальник лаборатории научно-исследовательского центра к.т.н. Винокуров Ю.В., начальник цеха Серебряков А.В. и представители ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова» д.х.н, профессор Кольцов Н.И, к.х.н., доцент Кузьмин М.В. и младший научный сотрудник Кириллов А.А. составили настоящий акт о том, что на участке цеха №17 апробирована и внедрена в производство силилуретановая смола ПМФСС-У. Нарботана опытная партия в количестве 600 кг, которая испытана производителями термостойких лакокрасочных материалов, в частности, ООО «Элкон» (г. Новочебоксарск), ООО НПФ «Эмаль» (г. Канаш), АО «Морозовский Химический Завод» (Ленинградская область).

От ПАО «Химпром»

Ефимов Ю.Т.

Винокуров Ю.В.

Серебряков А.В.

От ЧувГУ им. И.Н. Ульянова

Кольцов Н.И.

Кузьмин М.В.

Кириллов А.А.



ОБЩЕСТВО  
С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
**Эмаль**  
НАУЧНО-  
ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ  
ФИРМА

429336, Чувашская Республика, г. Канаш,  
тер. Элеватор, 18, т./ф. (83533) 4-73-10,  
8-800-700-41-99, 8-800-700-79-72, 8-800-700-53-88  
priem@emal-kanash.ru  
www.emal-kanash.ru

Чувашское ОСБ № 8613, г. Чебоксары  
р/сч. 40702810775060100041 к/сч. 30101810300000000609  
БИК 049706609 ОКПО 24358611  
ИНН/КПП 2123002682 /212301001 ОГРН 1022102229401



Исх. № *670*  
От 09.10.2024 г.

Генеральному директору  
ООО «РусХимТрейд»  
Герасимову Е.Р.

Уважаемый Евгений Радиславович!

Нами был протестирован образец Полиметилфенилсилоксановой смолы (ПМФСС-У) производства ПАО «Химпром» от 12.09.2024г. в качестве пленкообразующих в термостойких лакокрасочных материалах, изготавливаемых у нас на предприятии.

В ходе исследования, по рекомендации представителя, в действующей рецептуре термостойкой эмали, где ПМФСС была модифицирована акриловой смолой, произвели замену данных смол на предоставленный образец полиметилфенилсилоксановой смолы (ПМФСС-У) (в аналогичном количестве). В образце №1 в качестве растворителя был использован ортоксилол, в образце №2 – толуол.

При проведении испытаний лакокрасочные материалы были нанесены на металлические пластины, подготовленные согласно ГОСТ 8832-76, методом пневматического распыления. Полученные покрытия были испытаны на показатели качества, указанные в Технических Условиях. Результаты испытаний представлены в таблице №1.

Таблица №1

Наименование показателя	Норма по ТУ	Образец №1	Образец №2
1. Внешний вид покрытия	После высыхания эмаль должна образовывать однородную, без кратеров, пор и морщин матовую поверхность	Соответствует	Соответствует
2. Время высыхания покрытия до степени 3, не более: - при температуре (20,0±0,5)°С, ч	1	2	1
3. Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн.ед., через 24ч не менее	0,2	0,06	0,06
4. Прочность покрытия при ударе на приборе У-1, см, не менее	40	40	40
5. Адгезия покрытия, баллы, не менее	1	1	1
6. Стойкость покрытия к воздействию температуры, ч, не менее при (900±5)°С	5	выдерживает	выдерживает

В результате исследований, проведенных в лаборатории ООО «НПФ Эмаль», установлено, что заявленные свойства ПМФСС-У в целом позволяют получать материалы без использования физической модификации при производстве термостойких лакокрасочных материалов.

Также, хотелось бы отметить, что для нас, как для производителей термостойких эмалей, немаловажными показателями являются «время высыхания» и «твердость» покрытия. При использовании Полиметилфенилсилоксановой смолы (ПМФСС-У) данные показатели требуют доработки.

Главный технолог



Павлова Н.С.