

На правах рукописи



Кириллов Александр Анатольевич

**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ
СМОЛЫ И
СИЛИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических
и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Кольцов Николай Иванович

Официальные оппоненты:

Чухланов Владимир Юрьевич, доктор технических наук, профессор, Институт биологии и экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», кафедра химии, профессор;

Сеничев Валерий Юльевич, кандидат технических наук, Институт технической химии Уральского отделения РАН – филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, лаборатория полимерных материалов, заведующий лабораторией.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань.

Защита состоится «18» июня 2025 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Учёного совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета и на сайте: https://www.kstu.ru/event.jsp?id=166376&id_cat=141

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, учёный совет, e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), учёная степень с указанием специальности, учёное звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии).

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент

 Каримова Лиана Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.B., 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 позволяют 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, ^1H 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 ^1H 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 силиуретановые 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 3-ех статьях, рецензируемые в изданиях ВАК РФ для размещения 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, список литературы содержит 198 наименований и 4 приложения.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

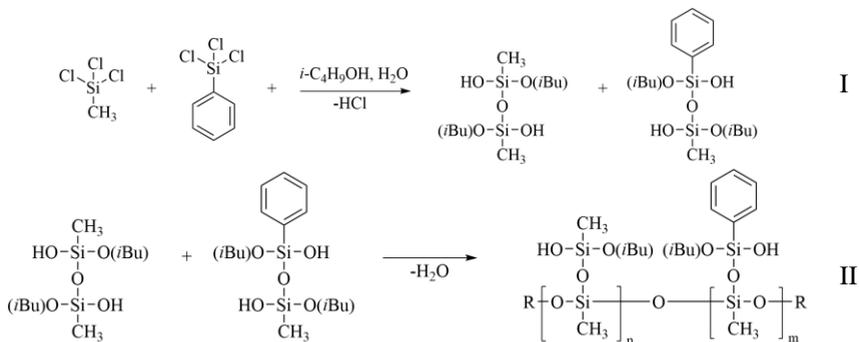
Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обозначена структура диссертации.

В первой главе представлен обзор литературных источников, в котором приведены сведения о преимуществах известных способов защиты изделий ЛКМ, их классификация и разновидности силилорганических связующих. Рассмотрены различные способы модификации традиционных силилорганических пленкообразующих и обоснована актуальность решения проблемы улучшения эксплуатационных свойств ЛКМ путем модификации ПМФС низкомолекулярными алкоксисиланами и высокомолекулярными акриловыми сополимерами, и получения СУО на основе ПМФС и различных диизоцианатов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись ПМФС, низкомолекулярные алкоксисиланы, акриловые сополимеры, диизоцианаты различного строения, СУО, ЛКМ и ЛКП. Изучение полученных олигомеров, лаковых составов, ЛКМ и полученных ЛКП проводили методами определения: содержания воды методом Карла Фишера ГОСТ Р 56340-2015, динамической вязкости на приборе Brookfield RVDVE ГОСТ 25271-93, плотности по ГОСТ 31992.1-2012, массовой доли нелетучих веществ по ГОСТ 31939-2022, времени высыхания по ГОСТ 19007-73. ИК-спектры лаковых покрытий были сняты и изучены на спектрометре Фурье ФТ-801 с помощью приставки МНПВО, твердость на приборе ТМЛ 2124 по ГОСТ 5233-2021, прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости по ГОСТ 11262-2017, молекулярно-массовое распределение методом гель-проникающей хроматографии на приборе Shimadzu, структура полученных соединений подтверждена методом ^1H ЯМР спектроскопии на приборе Bruker DRX500 500.13, содержание компонентов в процессе синтеза ПМФС и СУО на газовом хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000», степень перетира на приборе «Клин» (гриндометр) по ГОСТ 6589-74, размер частиц на лазерном анализаторе частиц Malvern Mastersizer 3000, время высыхания до степени 3 по ГОСТ 19007-73, укрывистость высушенной пленки по ГОСТ 8784-75, адгезия методом решетчатых надразов по ГОСТ 15140-78, эластичность пленки при изгибе на приборе ШГ-1 по ГОСТ 6806-73, прочность при ударе на приборе У-1 по ГОСТ 4765-73, твердость покрытия на маятниковом приборе типа ТМЛ по ГОСТ 5233-21, стойкость пленки эмали к статическому воздействию воды, бензина и минерального масла по ГОСТ 9.403-80 и ГОСТ 9.407-2015, стойкость к воздействию температуры по ГОСТ Р 51691-2008 и ГОСТ 9.407-2015.

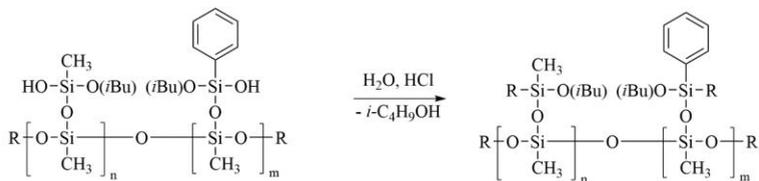
В третьей главе приведены результаты синтеза и исследования свойств ПМФС, применения ряда алкоксисиланов, сополимеров метилметакрилата и бутилметакрилата (СМБ) для модификации ПМФС, результаты синтеза и исследования свойств СУО. ПМФС получали гидролитической этерификацией смеси метилтрихлорсилана и

фенилтрихлорсилана изобутиловым спиртом в среде орто-кислота с последующим гидролизом полученного олигометилфенилизобутоксисилоксана (ОМФИБОС) и отгонкой избыточного растворителя из раствора силанола смолы (при соотношениях $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3=80/20$, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3=70/30$, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3=65/35$), различным молярным соотношением изобутилового спирта и воды в среде о-кислота в этерифицирующей смеси.



R = *i*Bu или H

Рисунок 1 – Реакции этерификации смеси метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана изобутиловым спиртом



R = *i*Bu или OH

Рисунок 2 – Процесс гидролиза олигометилфенилизобутоксисилоксана

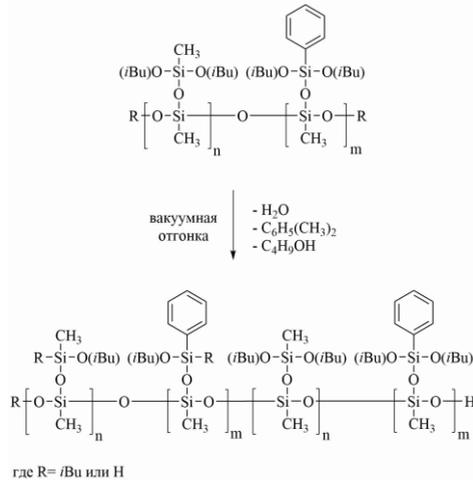


Рисунок 3 – Отгонка избыточного растворителя и получение ПМФС

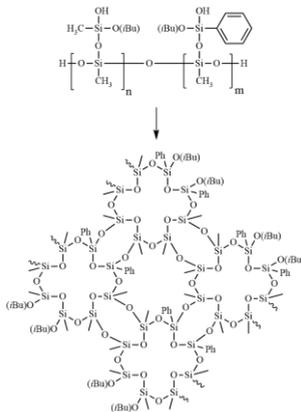


Рисунок 4 – Реакции образования кремнийгеля

Для полученного ПМФС определялись технологические свойства: вязкость (η), плотность (ρ), массовая доля нелетучих веществ (МДНВ), содержание образующегося кремнийгеля (Р), которые приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физические свойства ПМФС

№ состава	ПМФС			
	η , мПа·с	ρ , г/см ³	МДНВ, %	Р, %
1	22,3	0,98	43,3	14,1
2	23,9	1,01	48,2	11,2

Продолжение табл. 1				
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. 1 следует, что соотношение компонентов этерифицирующей смеси сильно сказывается на практическом выходе смолы ПМФС, а также на протекании побочных реакций с образованием высококошпигованного кремнийгеля. Максимальный выход достигается при соотношении исходных мономеров $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 = 65/35$ и мольном соотношении этерифицирующей смеси изобутанол:вода=3,2:0,6. 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 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$. Увеличение содержания изобутилового спирта приводит к образованию умеренно-разветвленного силанола с меньшим содержанием гидроксильных OH - групп, что минимизирует протекание побочных реакций с образованием сетчатых структур, а дополнительное увеличение содержания фенилтрихлорсилана в соотношении $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ приводит к уменьшению реакционной способности образующихся эфиров с водой, тем самым уменьшая вероятность образования разветвленных структур, способствующих образованию кремнийгеля. В свою очередь увеличение содержания $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ положительно сказывается на термостойкости, образуемого ПМФС за счет увеличения содержания фенильных радикалов. Для исследования ЛКП синтезированный ПМФС методом пневматического наносили на стеклянные и металлические пластины и сушили при комнатной температуре в течение 48 часов. Однако, формирования термостойких покрытий при физическом удалении растворителя не происходило, так как получаемые покрытия остаются липкими. Очевидно, что полученный раствор ПМФС является пленкообразующим горячей сушки. Поэтому для получения ЛКП, высыхаемых при естественных условиях изучена эффективность применения ряда алкоксисиланов (ASi) в качестве отвердителей при формировании термостойких ЛКП. Для этого получены лаковые составы при комнатной температуре смешением ПМФС с отвердителями на основе низкомолекулярных алкоксисиланов (3-APTES, 3-APTMS и TEOS) в количестве от 0,5 до 3,5 мас.ч. (с шагом 0,5 мас.ч.) на 100 мас.ч. ПМФС.

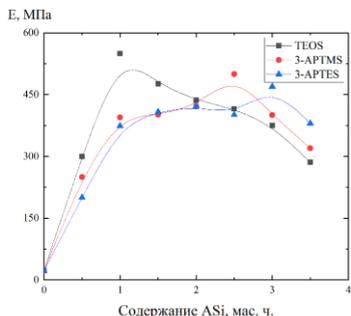


Рисунок 8 – Зависимости модуля упругости ЛКП на основе ПМФС от содержания ASi

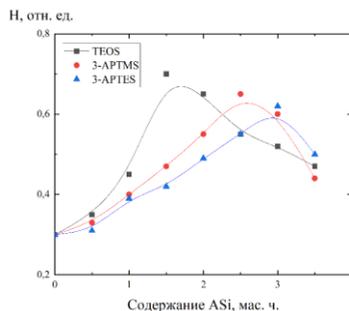


Рисунок 9 – Зависимости относительной твердости ЛКП на основе ПМФС от содержания ASi

Для выявленных оптимальных составов ПМФС:ТЕОС=100:1,5; ПМФС:3-АРТМС=100:2,5; ПМФС:3-АРТЕС=100:3,0 получены образцы ЛКП в виде пленок на металлических пластинах для определения адгезии методом решетчатых надрезов, прочности при ударе, на алюминиевых пластинах для определения эластичности пленки при изгибе, выявлено жизнеспособность лаковых составов и определено время высыхания до степени 3, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2 – 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: ТЕОС	ПМФС: 3-АРТМС	ПМФС: 3-АРТЕС
	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

Из табл. 2 видно, что жизнеспособность ПМФС с введенными ASi не всегда оказывается достаточной: жизнеспособность ПМФС с введенным 3-APTES достигает двух суток, 3-APTMS и TEOS 10 и 20 часов соответственно. К тому же из-за повышенной твердости пленки с добавлением ASi остаются хрупкими. Таким образом, при использовании ПМФС, модифицированного ASi различного строения, получаются двухкомпонентные ЛКМ с определенной жизнеспособностью и требующие подбора необходимого количества отвердителя и дополнительного равномерного смешения, что является недостатком. Поэтому в продолжении дальнейшей работы нами проведены исследования по получению одноупаковочных ЛКМ путем физической модификацией ПМФС акриловыми пленкообразующими.

В качестве акриловых пленкообразующих использовались сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата (СМБ) марок Degalan LP 65/12, Dianal MB 7497 и Дакрил SP 652. Путем механического смешения 40%-ных растворов СМБ в о-ксилоле в количестве от 10 до 70 мас.ч. (с шагом 10 мас.ч.) с 100 мас.ч. ПМФС были получены восемь лаковых составов, для которых определялись технологические свойства, табл. 3.

Таблица 3 – Технологические свойства лаковых составов

№ состава	Degalan LP 65/12				Dianal MB 7497				Дакрил SP 652			
	η , мПа·с	ρ , г/см ³	МДНВ, %	t , ч	η , мПа·с	ρ , г/см ³	МДНВ, %	t , ч	η , мПа·с	ρ , г/см ³	МДНВ, %	t , ч
1	21,5	1,03	54,0	3,0	21,5	1,03	54,0	3,0	21,5	1,03	54,0	3,0
2	29,6	1,01	53,4	3,0	28,7	1,01	53,2	2,5	27,1	1,02	53,1	2,5
3	35,7	1,02	51,8	3,0	34,5	1,00	50,7	2,5	33,2	1,00	50,1	2,0
4	44,2	1,02	50,6	3,0	43,6	0,95	49,9	2,0	42,5	1,00	49,8	2,0
5	50,6	1,01	49,9	3,0	49,4	1,01	49,3	2,0	47,5	0,99	49,4	2,0
6	59,6	0,99	49,3	3,0	58,6	0,99	48,9	2,0	56,5	0,99	48,6	2,0
7	65,3	0,99	48,8	2,5	64,3	0,99	48,6	2,0	61,4	0,98	48,3	2,0
8	73,1	0,98	48,2	2,5	70,2	0,99	48,1	2,0	66,8	0,98	48,1	2,0

Как видно, при увеличении в лаковом составе содержания растворов акриловых пленкообразующих в о-ксилоле происходит возрастание вязкости, уменьшение плотности и времени его высыхания.

В дальнейшем для исходных ПМФС, СМБ и лаковых составов СМБ с ПМФС методом ГПХ были изучены данные о молекулярно-массовом распределении, которые приведены на рис. 10.

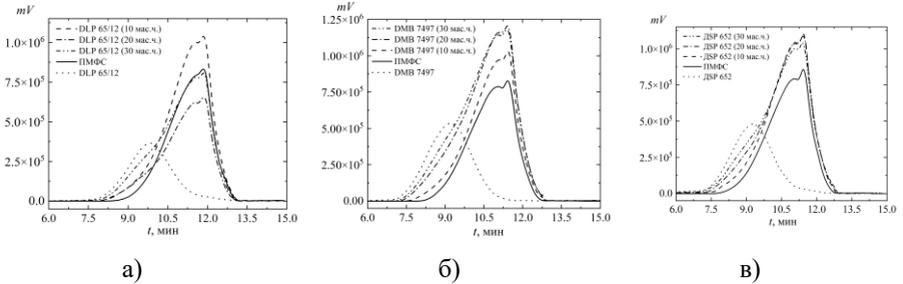


Рисунок 10 – Кривые ГПХ ПМФС и кремнийорганических лаковых составов на основе: а) Degalan LP 65/12; б) Dianal MB 7497; в) Дакрил SP 652

Отверждение полученных лаковых составов проводили при комнатной температуре в течение 24 ч с получением пленок, для которых определяли твердость (Н), прочность при растяжении (σ), относительное удлинение (ϵ) и модуль упругости (Е), рис. 11.

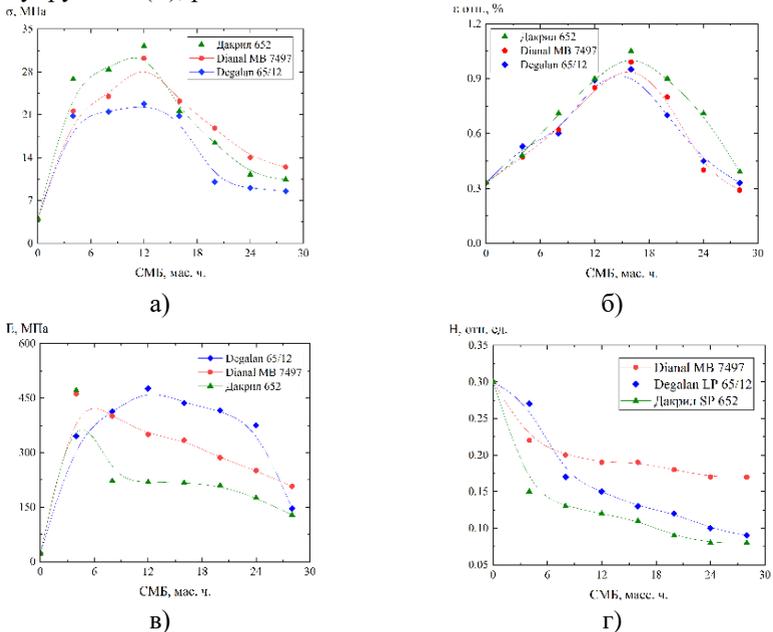


Рисунок 11 – Зависимости прочности при растяжении (а), относительного удлинения (б), модуля упругости (в) и твердости (г) лаковых покрытий на основе ПМФС от содержания СМБ

На рис. 12 приведены фрагменты ИК-спектров – полосы поглощения Si-OH и Si-OR связей для покрытий на основе ПМФС и сополимера Дакрил SP 652.

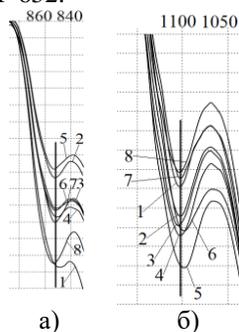


Рисунок 12 – Фрагменты ИК-спектров в области 850 см^{-1} (а) и 1100 см^{-1} (б) покрытий на основе ПМФС (100 мас.ч.), содержащего различные количества сополимера Дакрил SP 652 (мас.ч):
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30;
5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70

Таким образом, физическая модификация ПМФС высокомолекулярными акриловыми сополимерами приводит к увеличению физико-механических свойств и эластичности лаковых покрытий. Однако, введение акриловых сополимеров в полимерную матрицу ПМФС уменьшает термостабильность ЛКМ от 600 С до 400 С. Термостабильность определяли по ГОСТ Р 51691 (п. 9.8) и ГОСТ 9.407. Поэтому дальнейшая работа была направлена на увеличение молекулярной массы ПМФС путем его химической модификации диизоцианатами.

Химическая модификация ПМФС проведена промышленно выпускаемыми диизоцианатами: изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). Для исследований использован ПМФС, полученный при соотношении исходных мономеров $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 = 65/35$ и мольном соотношении этерифицирующей смеси изобутанол:вода=3,2:0,6, который обладает лучшими физико-химическими свойствами по сравнению с другими составами. Для определения оптимального содержания диизоцианатов процесс уретанообразования проводили взаимодействием силанол ПМФС при соотношении реагирующих групп $\text{NCO}:\text{OH} = 0,1 \div 0,5:1,0$. Синтез СУО проводили прикапыванием к раствору силанол ПМФС через делительную воронку расчетного количество диизоцианатов. Процесс уретанообразования проводили при температуре 50-80 °С в течение 180 мин. до полной конверсии изоцианатных групп по реакциям представленным на рис. 13

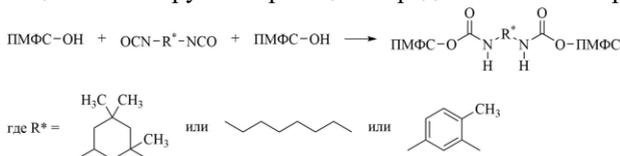


Рисунок 13 – Реакции получения силилуретановых олигомеров

О завершении уретанообразования судили по исчезновению полосы поглощения изоцианатных групп в области 2270 см^{-1} и появлению характерных полос поглощения уретановых фрагментов в диапазоне $1708\text{--}1698\text{ см}^{-1}$. Дополнительно содержание остаточных изоцианатных групп определяли титрованием методом аминного эквивалента. На рис. 3 приведены ИК-спектры исходного ПМФС и полученных СУО, доказывающие их строение.

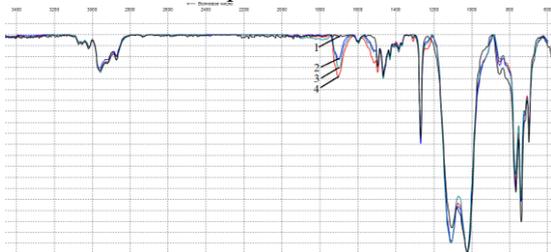
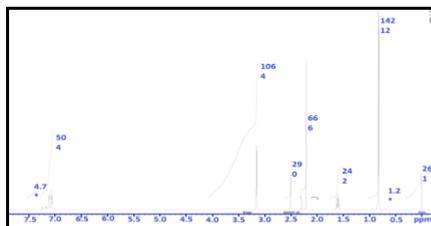
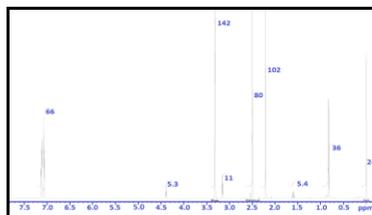


Рисунок 14 – ИК-спектры ПМФС и силилуретановых олигомеров:
1 – ПМФС;
2 – СУО-И;
3 – СУО-Т;
4 – СУО-Г

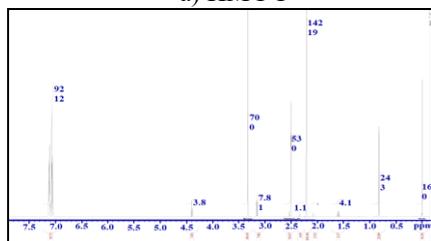
Структуры ПМФС и СУО также была подтверждены спектрами ^1H ЯМР-спектроскопии, рис. 15



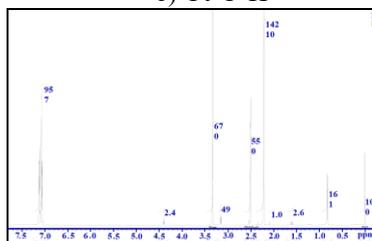
а) ПМФС



б) СУО-И



б) СУО-Т



СУО-Г

Рисунок 15 – ^1H ЯМР спектры ПМФС и СУО

Из рис. 15 следует, что процесс уретанообразования подтверждается появлением триплета в области 4.39 м.д., характерном для протонов уретановых групп и исчезновением сигнала гидроксильной группы в виде уширенного синглета в области 3.5 м.д.

Молекулярно-массовое распределение ПМФС и СУО исследовалось методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ), рис. 16.

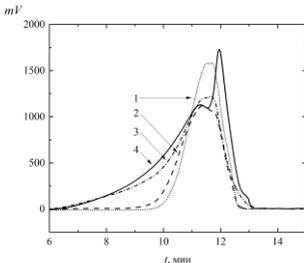


Рисунок 16 – Кривые ГПХ
бутоксисилоксановых эфиров (1),
силанола (2), ПМФС (3) и СУО-И (4)

Кривая 1 подтверждает образование смеси низкомолекулярных бутокси-силоксановых эфиров на стадии этерификации МТХС и ФТХС, ИБС и водой. На следующей стадии гидролиза силанола в кислой среде происходит увеличение молекулярной массы за счет дальнейшей олигомеризации мономерных эфиров (кривая 2). На третьей стадии происходит отгонка низкомолекулярных соединений, с образованием ПМФС (кривая 3).

Введение диизоцианата ведет к образованию СУО-И (кривая 4).

Для полученных СУО определялись технологические свойства: вязкость по Брукфильду (η), плотность (ρ), массовая доля нелетучих веществ (МДНВ), и время высыхания (t), которые приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Технологические свойства СУО

№ состава		η , мПа·с	ρ , г/см ³	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		201	0,91	55,1	3,2
7	СУО-Т	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

Из данных табл. 4 следует, что полученные СУО по сравнению с ПМФС обладают большими значениями динамической вязкости и МДНВ. При этом олигомер СУО-И высыхает быстрее и характеризуется лучшими физическими свойствами чем олигомеры СУО-Т и СУО-Г. Отверждение полученных лаковых составов проводили при комнатной температуре в течение 24 ч с получением пленок, для которых определяли твердость (Н), прочность при растяжении (σ), относительное удлинение (ϵ) и модуль упругости (Е), рис. 17-20.

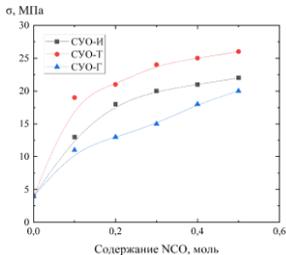


Рисунок 17 – Зависимости прочности при растяжении ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

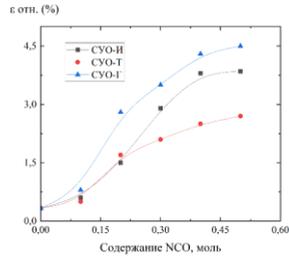


Рисунок 18 – Зависимости относительного удлинения при растяжении ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

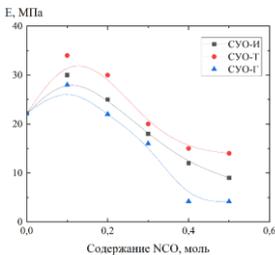


Рисунок 19 – Зависимости модуля упругости при растяжении ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

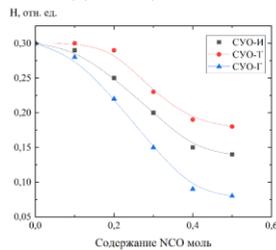


Рисунок 20 – Зависимости твердости ЛКП на основе СУО от содержания диизоцианата

Как видно из рис. 17 - 20 химическая модификация ПМФС различными диизоцианатами приводит к образованию СУО с улучшенными физико-механическими свойствами. Введение диизоцианатов приводит к резкому увеличению упруго-прочностных свойств ЛКП. При этом чем больше содержание диизоцианата, тем выше значения прочности при равномерном растяжении, относительного удлинения. Введение диизоцианатов приводит к образованию ЛКП с большим содержанием аморфной структуры, что

подтверждается незначительным уменьшением величин модуля упругости и твердости. Оптимальные физико-механические свойства ЛКП достигаются при соотношении реагирующих групп NCO:OH = 0,3:1 для ИФДИ, NCO:OH = 0,2:1 для ТДИ, NCO:OH = 0,2:1 для ГМДИ. Исследована также жизнеспособность лаковых составов и определено время их высыхания до степени 3, значения которого приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Время высыхания, жизнеспособность и физико-механические показатели лаковых покрытий на основе ПМФС при оптимальном содержании реагирующих групп NCO:OH

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. 5 видно, что СУО различной природы позволяют получать ЛКП без использования отвердителей и акриловых пленкообразующих. При этом наиболее предпочтительным является использование СУО на основе ИФДИ, который является наиболее жизнеспособным по сравнению с другими СУО, а ЛКП на его основе более эластичны и адгезионно прочны. Поэтому для дальнейшей работы при получении ЛКМ в качестве термостойкого связующего использовали СУО-И состава № 4.

В четвертой главе представлены результаты разработки ЛКМ на основе ПМФС и СУО в качестве пленкообразующих и технологических добавок. Определена оптимальная степень наполнения ЛКМ подбором различных наполнителей и функциональных добавок, при которой достигаются максимальные значения укрывистости, физико-механический свойств, стойкости ЛКП воздействию высоких температур и различных химических сред. Синтезирована опытная партия СУО-И и проведены промышленные испытания по получению ЛКМ СУОИ-868 согласно техническому регламенту производства эмали КО-868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-029-24358611-2014).

ЛКМ получали на основе синтезированного ПМФС (состав №9) с использованием в качестве наполнителей микроталька марки МИТАЛ серии «Стандарт» (ГОСТ 19284-79), слюды ФРАМИКА марки МС 30-80 (ТУ 5725-005-40705684-2001), микробарита МИБАРИ серии «Супер» марки 10-96 (ТУ 1769-002-40705684-2001). В качестве пигментов применяли черный пигмент Вауфергох марки 303Т и черный пигментный порошок сажи марки Lamp Black 101. При составлении рецептуры в качестве прототипа использовали термостойкую эмаль КО-868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-001-49248846-2000). 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 – Вауфергох марки 303Т - 12 %; ПМФС - 30 %; акриловый сополимер Degalan 65/12 - 4%; наполнители – 18-36 %, растворитель о-ксилол – остальное. Содержание наполнителей приведено в табл. 6.

Таблица 6 – Содержание наполнителей в рецептуре ЛКМ

Номер образца	Толщина пленки, 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. 21.



образец 1



образец 5



образец 8

Рисунок 21 – Тест на адгезию ЛКП на металлических пластинах Ст3

Как видно из рис. 21, 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 продолжение работы была изучена зависимость развития процессов агрегации частиц пигментов и минеральных наполнителей от времени выдержки ЛКМ. Эксперимент проводили в течении 30 дней. Исследования показателя дисперсности по времени выдержки в течение 30 дней показали, что происходит обратный процесс образования агломератов. Зависимость стабильности хранения ЛКМ от времени представлена на рис. 22.

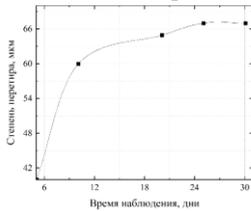


Рисунок 22 – Влияние времени выдержки образцов ЛКМ на среднестатистический размер частиц

Исходя из рис. 22 видно, что в течение 30 дней степень перетирания увеличивается с 40 мкм до 60 мкм в первые 7-8 дней. Это означает, что по мере увеличения времени выдержки происходит развитие процессов агрегации частиц пигмента. Далее по мере увеличения времени выдержки перетир остается на уровне 65 мкм. Поэтому в рецептуре 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 %. В данном случае при диспергировании составов в течение 60 мин удалось достичь степень перетирания 30 мкм, которая контролировалась на гриндометре, а средний размер частиц дополнительно анализировали с помощью анализатора Malvern, см. рис. 23.

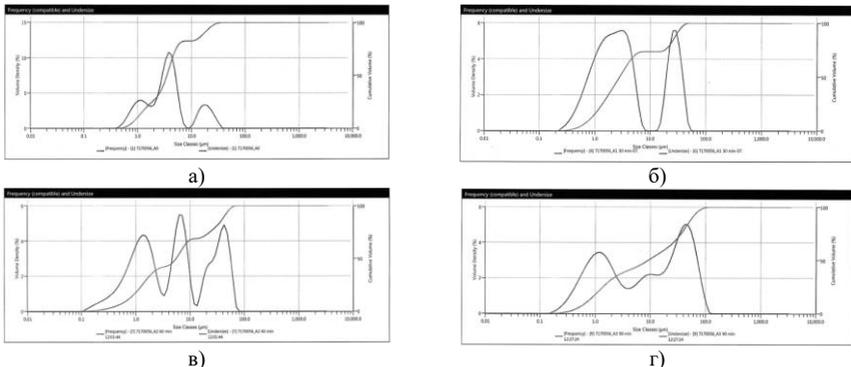


Рисунок 23 – Анализ размера частиц: а – до начала диспергирования, б – через 30 минут, в – через 60 мин, г – через 90 минут

Далее была изучена зависимость развития процессов агрегации частиц пигментов и минеральных наполнителей от времени выдержки ЛКМ с добавлением диспергатора, рис 24.

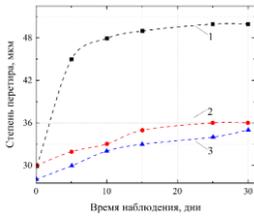


Рисунок 24 – Влияние времени выдержки образцов ЛКМ на среднестатистический размер частиц с различным содержанием диспергатора: 1 - 0,25%, 2 – 0,5%, 3 – 0,75%

Вышеизложенные закономерности развития процессов дезагрегации в ЛКМ с различным содержанием диспергатора иллюстрируют микроизображения, представленные на рис. 25.

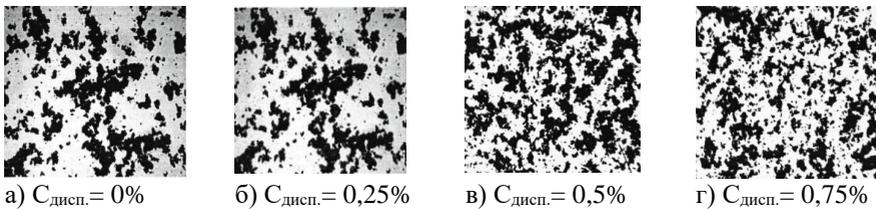


Рисунок 25 – Микрофотографии ЛКМ с различным содержанием диспергатора

Из рис. 25 следует, что с увеличением содержания диспергатора наблюдается увеличение однородности распределения наполнителей и пигментов в ЛКМ. Это обеспечивается за счёт разрушения первичных средних и крупных агрегатов наполнителей и пигментов. При этом диспергатор увеличивает сегментационную устойчивость и оптимизирует реологические свойства композиции.

С учетом установленных физико-химических закономерностей диспергирования пигментов и наполнителей в дальнейшем представлялось целесообразным выполнить комплекс прикладных исследований, направленных на установление физико-механических, защитных и декоративных характеристик покрытий ЛКМ КО-868 и СУОИ-868 с использованием полученных ПМФС и СУО-И в качестве пленкообразующих. Отличительным фактором при приготовлении ЛКМ СУОИ-868 являлось то, что из рецептуры ЛКМ КО-868 был исключен акриловый сополимер Degalan 65/12, который был использован в качестве модификатора ПМФС для увеличения физико-механических свойств ЛКМ КО-868. В рецептуре ЛКМ СУОИ-868 4% акрилового сополимера было заменено на 8% 50 %-го раствора СУО-И в о-ксилоле, который использован в качестве пленкообразующего вместо ПМФС при изготовлении новых

термостойких ЛКМ. Из результатов проведенных испытаний следует, что разработанный СУОИ-868 имеет высокие показатели по защитным и физико-механическим свойствам и не уступают промышленно выпускаемой эмали КО-868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-001-49248846-2000).

Промышленный синтез ПМФС, СУО-И и ЛКМ СУОИ-868

На ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) апробирован и внедрен СУО-И с получением опытно-промышленной партии в количестве 600 кг. Технологический процесс изготовления ЛКМ СУОИ-868 с использованием полученного СУО-И был реализован на ООО НПФ «Эмаль» согласно техническому регламенту производства эмали КО-868 черного цвета по RAL 9004 с термостойкостью до 700 °С (ТУ 2312-029-24358611-2014), который заключается на последовательном смешении пленкообразующих, пигментов, наполнителей и органических растворителей (получение пигментной суспензии) с последующим диспергированием пигментной суспензии на бисерной мельнице при нормальных условиях. По окончании диспергирования отбирается проба ЛКМ для определения её соответствия показателям ТУ. Была выпущена опытная партия ЛКМ марки СУОИ-868 в количестве 400 кг, на основе которой было изготовлено покрытие, не уступающее по физико-механическим свойствам и термостойкости покрытию на основе промышленно выпускаемого ЛКМ КО-868, а по эластичности превосходящее его.

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:ОН 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.

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

Статьи в научных изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Кириллов, А.А. Разработка кремнийорганического декоративного покрытия с кракелюр эффектом / А.А. Кириллов, С.П. Михеев, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 64. – №10. – С. 85-89.
2. Кириллов, А.А. Влияние акриловых пленкообразующих на свойства кремнийорганических лаковых покрытий // А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Лакокрасочные материалы и их применение – 2023. – № 10(558). – С. 18-23. (К2).

3. Кириллов, А.А. Синтез и характеристика кремнийуретансодержащих олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы / А.А. Кириллов, А.Б. Васильев, М.С. Илларионова, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 76. – №12. – С. 159-166. (К2).

Патенты

1. Патент RU 2794094 Российская Федерация, МПК C08G 77/06 (2006.01), C09D 183/08 (2006.01). Способ получения полиорганосилоксанового лака: № 2022110000, заявлено 12.04.2022; опубликовано 11.04.2023 / Кириллов А.А., Кузьмин М. В., Рогожина Л. Г., Кольцов Н.И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова». - 6 с.

Тезисы докладов в сборниках трудов научных конференций

1. Кириллов, А.А. Разработка и исследование термостойкого декоративно - защитного покрытия / А.А. Кириллов, С.П. Михеев, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Кирпичниковские чтения – пятнадцатая международная конференция молодых ученых и аспирантов. – Казань, 2021. – С. 21.

2. Кириллов, А.А. Синтез и исследование кремнийуретансодержащих олигомеров на основе полиметилфенилсилоксана и диизоцианатов / А.А. Кириллов, Д.Ю. Елисеев, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Семьдесят четвертая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль, 2021. – С. 122-124.

3. Кириллов, А.А. Лакокрасочные покрытия на основе кремнийуретансодержащих олигомеров / А.А. Кириллов, Д.Ю. Елисеев, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Актуальные проблемы науки о полимерах: Сборник трудов II Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. – Казань, 2021. – С. 9.

4. Кириллов, А.А. Модификация полиметилфенилсилоксановой смолы изофорондиизоцианатом / А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» МОСМ. – Екатеринбург, 2021. – С. 285.

5. Кириллов, А.А. Исследование реологических свойств ПМФС, модифицированной изофорондиизоцианатом / А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Семьдесят пятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль, 2022. – С.113-115.

6. Кириллов, А.А. Свойства, модифицированных акрилатами кремнийорганических лаковых покрытий / А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Семьдесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль, 2023. – С.130-131.

7. Кириллов, А.А. Семьдесят седьмая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием / А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Семьдесят седьмая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль, 2024. – С.231-233.
8. Макарова, С.Ю. Кремнийуретансодержащие олигомеры на основе ПМФС / С.Ю. Макарова, А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // XIX Международная молодежная научная конференция по естественно-научным и техническим дисциплинам. – Йошкар-Ола, 2024. – С. 146-147.