

МИНИСТЕРСТВО
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный
исследовательский технический
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»
(КНИТУ-КАИ)

К. Маркса ул., д. 10, Казань, 420111
Тел.: (843) 238-41-10 Факс: (843) 236-60-32
E-mail: kai@kai.ru, http://www.kai.ru
ОКПО 02069616, ОГРН 1021602835275
ИНН/КПП 1654003114/165501001
13.05.2025 № 0612.1-26-7-2883
На № _____ от _____

Первый проректор – проректор по научной
и инновационной деятельности ФГБОУ ВО
«Казанский национальный
исследовательский технический
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»
доктор технических наук, доцент
Виталий Михайлович Бабушкин
«13» мая 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию
Кириллова Александра Анатольевича на тему «Лакокрасочные материалы на
основе полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых
олигомеров», представленную на соискание учёной степени кандидата
технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка
синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертационная работа Кириллова Александра Анатольевича выполнена, безусловно, на чрезвычайно актуальную научную тему. Её актуальность заключается, прежде всего в разработке термостойких лакокрасочных материалов и покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированной алcoxисиланами, акриловыми сополимерами и диизоцианатами, с целью улучшения их эксплуатационных свойств, таких как эластичность, адгезия и физико-механические характеристики. Несмотря на то, что традиционные силилорганические лакокрасочные материалы, имеют высокую термостойкость, они обладают недостаточной эластичностью и адгезией, что ограничивает их применение для защиты металлоконструкций, подвергающихся значительным физико-механическим и температурным нагрузкам. Автором проведена направленная модификации полиметилфенилсилоксана химически активными добавками позволившая создать материалы с повышенными защитными и эксплуатационными свойствами, что имеет важное значение для промышленности. Кроме того, разработка новых силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксана и диизоцианатов открывает перспективы для создания одноупаковочных лакокрасочных материалов с улучшенными

характеристиками, что способствует расширению ассортимента термостойких покрытий и их внедрению в производство. Это соответствует современным требованиям к материалам для защиты оборудования в энергетической, химической и других отраслях промышленности.

Диссертационная работа выполнена в рамках поддержанного Министерством науки и высшего образования Российской Федерации проекта «Разработка основ получения наноструктурированных композитов на основе комбинации эластомерных эпоксидных матриц и дисперсных наноразмерных частиц» (проект № FEGR-2023-0012). В связи с вышеизложенным диссертационная работа Кириллова Александра Анатольевича является актуальным исследованием.

Содержание диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы и четырех приложений. Материалы диссертации изложены на 152 страницах машинописного текста, включают 67 рисунка и 39 таблиц, список литературы содержит 198 наименований.

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 (литературный обзор) представлен анализ литературных источников, в котором приведены сведения о преимуществах известных способов защиты изделий лакокрасочных материалов, их классификация и разновидности силилорганических связующих. Рассмотрены различные способы модификации традиционных силилорганических пленкообразующих и обоснована актуальность решения проблемы улучшения эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов путем модификации полиметилфенилсилоксана низкомолекулярными аллоксисиланами и высокомолекулярными акриловыми сополимерами, а также получения силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксана и различных дизоцианатов.

В второй главе изложены характеристики объектов исследования, описаны условия и методы синтеза силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксана и дизоцианатов, описаны условия получения полученных олигомеров, лаковых составов, лакокрасочных материалов и полученных покрытий, методики их исследований.

В третьей главе представлены результаты исследований, посвященных синтезу и модификации полиметилфенилсилоксановой смолы с целью создания термостойких лакокрасочных материалов с улучшенными

эксплуатационными свойствами. Оптимальные условия синтеза полиметилфенилсилоксановой смолы были установлены путем гидролитической этерификации смеси метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана изобутиловым спиртом в среде орто-ксилола, где ключевыми факторами стали соотношение компонентов и минимизация образования побочного продукта - кремнийгеля. Для сокращения времени высыхания и повышения физико-механических характеристик покрытий проведена модификация полиметилфенилсилоксановой смолы аллоксисиланами и акриловыми сополимерами, что позволило улучшить эластичность, хотя и снизило термостойкость лакокрасочных покрытий. Далее был проведен синтез силилуретановых олигомеров путем химического взаимодействия ПМФС с диизоцианатами, структура которых подтверждена методами ИК- и ^1H ЯМР - спектроскопии. Исследования показали, что силилуретановый олигомер на основе изофорондиизоцианата (СУО-И) демонстрирует наилучшие свойства, включая высокую адгезию, эластичность и жизнеспособность.

В четвертой главе представлены результаты разработки и исследования лакокрасочных материалов на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров. Основное внимание удалено подбору оптимального содержания наполнителей и функциональных добавок для достижения максимальных эксплуатационных характеристик покрытий, включая укрывистость, физико-механические свойства, термостойкость до 700°C и устойчивость к химическим воздействиям. Проведён комплекс исследований по диспергированию пигментов и наполнителей, выявлено влияние диспергаторов на стабильность лакокрасочных материалов при хранении, а также установлены оптимальные концентрации добавок, обеспечивающие однородность состава и улучшенные реологические свойства. На основе синтезированного силилуретанового олигомера СУО-И разработана промышленная рецептура материала марки СУОИ-868, которая прошла успешные испытания и показала улучшенные показатели по эластичности и адгезии по сравнению с известным лакокрасочным материалом КО-868. Технология производства внедрена на предприятиях ПАО «Химпром» и НПФ «Эмаль» с выпуском опытных партий, что подтверждает практическую значимость работы. Полученные результаты демонстрируют возможность создания высокоэффективных термостойких покрытий для защиты металлоконструкций в экстремальных условиях эксплуатации. Таким образом, в данной работе разработаны лакокрасочные материалы с оптимальным содержанием наполнителей и функциональных

добавок, обеспечивающих укрывистость, стойкость к высоким температурам и химическим агрессивным средам.

В **Заключении** проведено обобщение полученных в ходе исследования данных, сформулированы основные научные результаты работы, указана их практическая ценность, перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Диссертационная работа Кириллова Александра Анатольевича выполнена на достаточно высоком теоретическом и экспериментальном уровне, оформлена по установленным требованиям. Работа написана ясным, лаконичным и орфографически грамотным языком. Иллюстрации и таблицы отражают необходимую информацию об исследуемых процессах.

Научная новизна заключается в том что, в диссертации определено влияние мольного соотношения мономеров в смеси фенилтрихлорсилана с метилтрихлорсиланом и изобутанола с водой на синтез полиметилфенилсилоксановой смолы. Показано, что повышение мольной доли изобутилового спирта приводит к образованию силанола с меньшим содержанием OH-групп, что минимизирует протекание побочных реакций, а увеличение содержания фенилтрихлорсилана в смеси с метилтрихлорсиланом способствует уменьшению реакционной способности образующихся эфиров с водой и понижению вероятности образования высокосшитого кремнийгеля при синтезе полиметилфенилсилоксановой смолы. Варьирование функциональности и активности аллоксисиланов позволяет регулировать технологические и физико-механические свойства лакокрасочных материалов на основе полиметилфенилсилоксановой смолы. Взаимодействием полиметилфенилсилоксановой смолы с диизоцианатами впервые синтезированы силилуретановые олигомеры с идентификацией их свойств со строением диизоцианатов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Положения, выносимые автором на защиту, выводы и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и аргументированы, их достоверность не вызывает сомнений. Это обеспечено использованием общепризнанного методологического подхода к решению научно-технических задач в рассматриваемой области применением современных методов и средств исследований, взаимной согласованностью результатов диссертационного исследования, полученных различными методами, а также согласованностью результатов, представленных в диссертации, с общепризнанными положениями в области технологии и переработки

полимеров и композитов. Материал в диссертации излагается логично и последовательно с необходимой степенью аргументации, что также обеспечивает обоснованность положений, выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Практическая значимость результатов работы

Практическая значимость диссертационной работы Кириллова Александра Анатольевича не вызывает никаких сомнений и заключается в разработке и внедрении новых термостойких лакокрасочных материалов на основе модифицированной полиметилфенилсилоксановой смолы и силиуретановых олигомеров, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками. Полученные материалы демонстрируют повышенную термостойкость (до 700°C), эластичность, адгезию и физико-механические свойства по сравнению с существующими аналогами. Разработанная технология синтеза силиуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и промышленных диизоцианатов, в частности изофорондиизоцианата (СУО-И), позволила создать одноупаковочные лакокрасочные материалы воздушной сушки, что упрощает их применение в промышленных условиях. Опытно-промышленные партии СУО-И (600 кг) и лакокрасочный материал марки СУОИ-868 (400 кг) успешно апробированы на предприятиях ПАО «Химпром», НПФ «Эмаль», АО «Морозовский химический завод» и ООО «Элкон», подтвердив их соответствие техническим требованиям. Результаты работы позволяют расширить ассортимент термостойких покрытий для защиты металлоконструкций, работающих в условиях высоких температур и механических нагрузок, а также сократить энергозатраты при их нанесении за счет отверждения при комнатной температуре.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертации научно-технические результаты, разработанные материалы и технологии могут быть использованы в энергетике, нефтехимической промышленности, машиностроении и других отраслях, где требуются долговечные и надежные защитные покрытия.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В диссертации желательно было бы более детально провести сравнение характеристик разработанных лакокрасочных материалов с существующими аналогами, чтобы подчеркнуть их конкурентные преимущества.

2. Желательно было бы изучить влияние реальных эксплуатационных условий, например, циклических термических и механических нагрузок на свойства полученных покрытий.
3. Полезно было бы провести длительные испытания покрытий в условиях воздействия агрессивных сред (например, при повышенной влажности, воздействии УФ-излучения, химических реагентов) для оценки их долговечности и устойчивости к старению.
4. В работе основное внимание уделено черным термостойким покрытиям. Перспективным направлением могло бы стать создание цветных или декоративных покрытий на основе тех же силиуретановых олигомеров, что расширило бы область их применения.
5. В работе упоминается опытное производство, но не обсуждаются возможные трудности при масштабировании (например, неравномерность смешения, контроль качества больших партий). Рекомендуется обратить внимание на эти аспекты в дальнейших исследованиях.

Указанные выше недостатки и замечания носят частный характер и не относятся к сути основных выводов и защищаемых положений, а также не оказывают существенного влияния на достоверность результатов диссертационного исследования.

Заключение

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, пунктам:

- пункт 1, в части: Физико-химические основы технологии синтетических полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза, характеристика готового продукта;
- пункту 2, в части: Полимерные материалы и изделия: покрытия, клеи, компаунды и прочие композиционные материалы, свойства синтетических полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состава свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; отверждение олигомеров;
- пункту 3, в части: Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий.

Таким образом диссертация Кириллова А.А. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной практической задачи - разработке термостойких лакокрасочных материалов на

основе модифицированной полиметилфенилсилоксановой смолы и силиуретановых олигомеров с повышенными физико-механическими и адгезионными свойствами, имеющей существенное значение для развития страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева - КАИ». (Протокол № 6 от 13 мая 2025 г.)

Отзыв составил:

Зав. кафедрой материаловедения, сварки
и производственной безопасности
ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технический университет
имени А.Н. Туполева - КАИ»,
д-р. техн. наук

Подпись Галимова Энгеля
Рафиковича заверяю,
Учёный секретарь учёного совета
ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технический университет
имени А.Н. Туполева - КАИ»

Галимов Энгель Рафикович

Фарида Жестовская Фарида Ахатовна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ»,
почтовый адрес:

420111, Республика Татарстан
тел.: 8(843)231-97-60
e-mail: kstu-material@mail.ru

Вход. № 05-8438
«21» 05 2025 г.
подпись Р.С.

Подпись Ганимова Г.Р.
заверяю. Начальник управления
делопроизводства и контроля

