

ОТЗЫВ

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

Актуальность избранной темы. Диссертационная работа Кириллова Александра Анатольевича посвящена актуальной научно-технической задаче, а именно созданию и исследованию новых высокоэффективных термостойких лакокрасочных материалов и лакокрасочных покрытий на основе модифицированной различными химическими добавками полиметилфенилсилоксановой смолы, сочетающих повышенные эксплуатационные характеристики для защиты металлоконструкций в экстремальных условиях.

Научная новизна и научная значимость работы заключается в следующем:

- определено влияние при синтезе полиметилфенилсилоксановой смолы 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 полиметилфенилсилоксановой смолы;

- проведен сравнительный анализ влияния реакционноспособных метокси- и этокси- групп низкомолекулярными алкоксисиланами при высушивании полиметилфенилсилоксановой смолы, показавший, что функциональность и активность алкоксисиланов позволяет в широких

пределах варьировать технологические и физико-механические свойства полиметилфенилсилоксановой смолы;

- впервые синтезированы силилуретановые олигомеры взаимодействием полиметилфенилсилоксановой смолы с диизоцианатами различного строения с установлением взаимосвязи свойств полученных олигомеров со строением диизоцианатов.

Практическая значимость работы.

Показана эффективность применения ряда алкоксисиланов и акриловых сополимеров при формировании лакокрасочных покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы. На основе полиметилфенилсилоксановой смолы и промышленных диизоцианатов синтезированы силилуретановые олигомеры (СУО-И, СУО-Г, СУО-Т), которые апробированы в качестве пленкообразующих в составе лакокрасочных материалов. Установлено, что лакокрасочные покрытия 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 лакокрасочных материалов на лакокрасочных предприятиях НПФ «Эмаль» (г. Канаш), АО «Морозовский химический завод» (г. С-Петербург) и ООО «Элкон» (г. Новочебоксарск).

Обоснованность и достоверность полученных результатов.

Достоверность исследования не вызывает сомнений и обеспечена применением современных методов исследования. В ходе выполнения исследований использовались современные методы: инфракрасная спектроскопия, гель-проникающая и газовая хроматографии, ^1H ЯМР – спектроскопия, стандартизированные методы анализа лакокрасочных материалов и лакокрасочных покрытий. Для полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированного алкоксисиланами и акриловыми сополимерами,

и лакокрасочных материалов исследовались физико-химические свойства: вязкость, массовая доля нелетучих веществ, плотность и время высыхания. Контроль за ходом реакций синтеза силилуретановых олигомеров осуществляли методом инфракрасной спектроскопии и газовой хроматографии. Для подтверждения химической структуры силилуретановых олигомеров использовалась ^1H ЯМР-спектроскопия. Молекулярно-массовое распределение полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров исследовалось методом гель-проникающей хроматографии. Для лакокрасочных покрытий изучались физико-механические свойства: твердость, прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, адгезия, прочность при ударе, эластичность.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа содержит введение, четыре главы, заключение, список литературы и приложения. Она изложена на 152 страницах машинописного текста, включает 67 рисунков и 39 таблиц, список литературы включает 198 источников.

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 приведён обзор литературных источников, в котором изложены 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 полиметилфенилсилоксановой смолы низкомолекулярными алкоксисиланами и высокомолекулярными акриловыми сополимерами, и

получения силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных диизоцианатов.

Вторая глава является методической. В ней описаны характеристики объектов и методики исследований, технологии синтеза полиметилфенилсилоксановой смолы, модификации полиметилфенилсилоксановой смолы низкомолекулярными алкоксисиланами и высокомолекулярными акриловыми сополимерами, силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных диизоцианатов. Описаны методы определения физико-механических, адгезионных и эксплуатационных свойств полученных лакокрасочных материалов и лакокрасочных покрытий, условия испытаний.

В **третьей** главе представлены результаты исследований, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик лакокрасочных материалов и покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы. Основное внимание уделено модификации полиметилфенилсилоксановой смолы различными химическими добавками для достижения оптимальных свойств покрытий.

Показано, что использование алкоксисиланов в качестве отвердителей позволяет сократить время высыхания лакокрасочных покрытий и улучшить их физико-механические свойства, включая адгезию и эластичность. Наилучшие результаты получены при применении 3-APTMS в соотношении ПМФС:3-APTMS = 100:2,5. Однако такие составы обладают ограниченной жизнеспособностью и требуют точного дозирования компонентов.

Альтернативным подходом стала физическая модификация полиметилфенилсилоксановой смолы акриловыми сополимерами, которая позволила повысить эластичность покрытий и сократить время их высыхания. Однако введение акриловых компонентов привело к снижению термостойкости ЛКП с 600°C до 400°C, что ограничило их применение в высокотемпературных условиях.

Для решения этой проблемы проведена химическая модификация полиметилфенилсилоксановой смолы диизоцианатами с получением силилуретановых олигомеров. Наибольшую эффективность показал олигомер СУО-И на основе изофорондиизоцианата, который обеспечил высокую жизнеспособность составов (более 12 месяцев), отличную адгезию (1 балл) и хорошую эластичность покрытий (1 мм при изгибе).

На основе СУО-И разработаны лакокрасочные материалы с термостойкостью до 700°C, содержащие оптимальные комбинации наполнителей и функциональных добавок. Промышленные испытания подтвердили, что новые материалы превосходят традиционные лакокрасочные материалы по комплексу эксплуатационных характеристик, включая термостойкость и механические свойства.

Таким образом, глава 3 демонстрирует эффективные подходы к модификации полиметилфенилсилоксановой смолы, позволяющие создавать лакокрасочные материалы с улучшенными свойствами для промышленного применения. Полученные результаты имеют важное практическое значение для разработки новых термостойких лакокрасочных материалов

В **четвертой** главе представлены результаты практического внедрения разработанных лакокрасочных материалов на основе силилуретановых олигомеров. Основное внимание уделено промышленной апробации технологии и оптимизации состава для массового производства. Была разработана и испытана рецептура термостойкого покрытия СУОИ-868, содержащего 8% раствора СУО-И вместо акрилового сополимера. В ходе исследований определены оптимальные пропорции наполнителей и функциональных добавок, обеспечивающие стабильность композиции. Промышленные испытания подтвердили преимущества нового материала: термостойкость до 700°C, повышенную эластичность и адгезионную прочность покрытий. На предприятии ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) успешно произведена опытно-промышленная партия силилуретанового олигомера СУО-И объемом 600 кг, а на ООО НПФ «Эмаль» - 400 кг

готового лакокрасочного материала марки СУОИ-868. Испытания на нескольких промышленных предприятиях показали, что новые материалы полностью соответствуют требованиям к термостойким покрытиям и превосходят традиционные аналоги по ряду эксплуатационных характеристик. Полученные результаты позволили рекомендовать технологию к внедрению в серийное производство.

В **заключении** приведены основные выводы, полученные в результате выполнения диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

1. Раздел литературного обзора «1.3 Физическая модификация силилорганических смол» на мой взгляд было правильным назвать «Гибридизация силилорганических смол введением различных сополимеров или органических пленкообразующих компонентов».
2. В литературном обзоре упоминаются четыре работы по созданию модифицированных полиуретан-силиконовых полимерных материалов с использованием олигоэфиров, низкомолекулярных гликолей и аминов, но не обосновывается возможность получения материалов с невысокой жесткостью на основе только полиметилфенилсилоксана и диизоцианатов. И хотя направление, выбранное диссертантом для работы, вполне себя оправдало в виде получения положительного результата с очевидной научной новизной, однако указанный выше пробел в обосновании использования диизоцианатов вызывает вопросы уже по механизму формирования улучшенных свойств ЛКМ на основе силилуретановых олигомеров.
3. В работе использованы только три промышленных диизоцианата: 2,4-толуилендиизоцианат, изофорондиизоцианат и гексаметилендиизоцианат. Целесообразно было бы расширить исследование за счет использования других доступных диизоцианатов для более полного понимания связи «структура-свойства» лакокрасочных материалов на основе силилуретановых олигомеров.

4. В работе отсутствуют данные по температурам стеклования полученных лакокрасочных материалов. Однако известно, что эластомеры уретанового типа с высокими механическими характеристиками имеют, как правило, двухфазную структуру. Наличие таких структур проще всего оценить по проявлению двух температур стеклования материала.

5. В диссертации практически отсутствуют данные об устойчивости покрытий к длительному термостарению, что важно для практического применения.

Данные замечания не снижают ценности проведенных исследований и полученных результатов и не влияют на общую оценку исследования.

Оформление диссертации. Диссертация написана грамотно и изложена на доступном техническом языке. Она оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми ВАК к кандидатским диссертациям. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Публикации. Соискателем опубликованы 3 статьи в рекомендованных ВАК для кандидатских диссертаций изданиях, 1 патент Российской Федерации и 8 тезисов докладов. Результаты диссертации докладывались на ряде российских и международных конференциях.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа Кириллова А.А. соответствует пунктам 1, 2 и 3 паспорта специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров композитов.

Заключение.

В целом диссертация представляет комплексный подход к решению важной практической задачи по разработке лакокрасочных материалов и термостойких лакокрасочных покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированной различными химическими добавками. Работа выполнена на высоком научном уровне. В ней разработаны новые лакокрасочные материалы и покрытия, которые

