

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 задаче разработки термостойких лакокрасочных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами для защиты металлоконструкций, работающих в условиях повышенных температур и механических нагрузок. Существующие лакокрасочные материалы на основе полиметилфенилсилоксановой смолы обладают ограниченной эластичностью, адгезией и прочностью, что снижает их эффективность. Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения характеристик таких материалов путем химической модификации полиметилфенилсилоксановой смолы с использованием алкоксисиланов, акрилатов и диизоцианатов, а также синтеза силилуретановых олигомеров, позволяющих создавать одноупаковочные лакокрасочные материалы воздушной сушки. Решение данной задачи имеет важное значение для повышения долговечности и надёжности защитных покрытий в различных отраслях промышленности.

Научная новизна работы заключается в установлении оптимальных условий синтеза полиметилфенилсилоксановой смолы, при которых минимизировано образование побочных гелеобразных продуктов. Проведён сравнительный анализ реакционной способности метокси- и этоксигрупп алкоксисиланов при модификации полиметилфенилсилоксановой смолы, что позволило варьировать физико-механические характеристики покрытий. Разработан способ физической модификации полиметилфенилсилоксановой смолы акриловыми сополимерами, обеспечивающий повышение эластичности и прочности лакокрасочных покрытий. Синтезированы и исследованы структура и свойства силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных диизоцианатов.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых составов термостойких лакокрасочных материалов, обеспечивающих надёжную защиту металлических конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред и физических нагрузок. В рамках исследования предложены технологические решения, направленные на улучшение эксплуатационных характеристик покрытий за счёт целенаправленной химической модификации полиметилфенилсилоксановой смолы с применением алкоксисиланов, акриловых сополимеров и промышленных диизоцианатов. Разработана технология получения силилуретановых олигомеров с заданными физико-химическими свойствами, которые использованы в качестве пленкообразующих компонентов в одноупаковочных лакокрасочных материалах, не требующих добавления отвердителей и пригодных для высыхания при комнатной температуре. Установлена эффективность применения силилуретановых олигомеров в составе лакокрасочных материалов, обеспечивающих формирование покрытий с высокими показателями твердости, эластичности, прочности, адгезии и термостойкости. Разработаны оптимальные рецептуры лакокрасочных материалов с подбором функциональных добавок и наполнителей, обеспечивающих однородную дисперсию пигментов, устойчивость к агрегации и стабильность при хранении. Проведён синтез опытной партии силилуретанового олигомера

в объеме 600 кг на предприятии ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск). Разработанный лакокрасочный материал марки СУОИ-868 прошел опытно-промышленные испытания и рекомендован к внедрению в серийное производство на НПФ «Эмаль» (г. Канаш). Лакокрасочный материал СУОИ-868 превосходит промышленный аналог КО-868 по ряду эксплуатационных характеристик, включая эластичность и адгезию, при сохранении требуемой термостойкости до 700°C. Полученные результаты представляют практический интерес для химической промышленности, в частности для предприятий, выпускающих специальные лакокрасочные покрытия, применяемые в энергетике, машиностроении, строительстве и других отраслях, где требуется надёжная защита конструкций от термического и химического воздействия.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждаются комплексным характером проведённых теоретических и экспериментальных исследований, последовательностью в постановке и решении научных задач, а также применением современных физико-химических и физико-механических методов анализа. Теоретические положения, положенные в основу диссертационной работы, основываются на актуальных научных представлениях в области технологии синтетических полимеров и композиционных материалов, что обеспечило обоснованный выбор объектов исследования, реагентов, условий синтеза и направлений модификации. Синтез полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров осуществлялся с контролем ключевых параметров реакций, что позволило установить влияние состава и строения исходных веществ на свойства получаемых соединений. Химическая структура синтезированных продуктов и полнота протекания реакций подтверждены данными инфракрасной спектроскопии, гель-проникающей ^1H ЯМР -спектроскопией, газовой хроматографией. Совместное применение этих методов позволило обеспечить точную идентификацию продуктов, контроль молекулярно-массового распределения и подтверждение достоверности механизмов модификации. Физико-химические и физико-механические свойства лакокрасочных материалов и покрытий определялись с использованием сертифицированных методик, регламентированных государственными стандартами, что обеспечило достоверность и воспроизводимость результатов. Повторяемость экспериментов, согласованность полученных данных при варьировании условий синтеза и состава подтверждают высокую степень достоверности и устойчивости экспериментальных результатов. Таким образом, обоснованность и достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе, подтверждаются логической непротиворечивостью полученных данных, использованием современных исследовательских методик, надёжной экспериментальной базой и согласованностью результатов с известными научными фактами.

Структура и содержание работы

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

Во **введении** обоснована актуальность выбранной научной проблемы, обусловленная необходимостью разработки термостойких лакокрасочных материалов с улучшенными физико-механическими и защитными свойствами для эксплуатации в условиях высоких температур и агрессивных сред. Отмечено, что традиционные силилорганические лакокрасочные материалы обладают рядом недостатков, таких как низкая эластичность, адгезия и прочность, что ограничивает их применение. Также во введении сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость

полученных результатов, представлены объекты и методы исследования. Кроме того, указаны сведения об апробации результатов на научных конференциях и в публикациях, а также изложена структура диссертационной работы.

В **первой** главе приведен подробный аналитический обзор современных научных и технических разработок, направленных на создание термостойких лакокрасочных материалов, применяемых для защиты металлических конструкций, эксплуатируемых условиях повышенных температур, агрессивных сред и механических нагрузок. Рассмотрены существующие типы лакокрасочных покрытий, их назначение, механизмы защитного действия и особенности эксплуатации в различных отраслях промышленности. Особое внимание уделено силилорганическим связующим, в частности полиметилфенилсилоксановой смоле, которая на сегодняшний день широко применяется в качестве пленкообразующего компонента термостойких лакокрасочных материалов, благодаря высокотемпературной стабильности и стойкости к внешним воздействиям. Однако, как показано в литературе, покрытия на основе немодифицированных силилорганических соединений обладают рядом недостатков - ограниченной эластичностью, низкой адгезией и сравнительно невысокими прочностными характеристиками. Анализ научных публикаций свидетельствует о целесообразности модификации силилорганических смол с целью устранения указанных недостатков. Рассматриваются подходы по модификации полиметилфенилсилоксановой смолы низкомолекулярными алкоксисиланами, позволяющими ускорить процессы отверждения и повысить прочность пленки, а также высокомолекулярными акриловыми сополимерами, способствующими повышению эластичности покрытий. Кроме того, подчеркивается перспективность синтеза силилуретановых олигомеров путем химического взаимодействия полиметилфенилсилоксановой смолы с промышленными диизоцианатами различного строения. Такие олигомеры могут выступать в роли самостоятельных пленкообразующих веществ в составе одноупаковочных лакокрасочных материалов воздушной сушки, формирующих покрытия с улучшенными физико-механическими и термостойкими свойствами без использования дополнительных отвердителей. Обобщение результатов литературного анализа позволяет сделать вывод о недостаточной проработанности вопроса комплексной модификации силилорганических связующих с целью повышения эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий. Это, в свою очередь, обосновывает выбор научного направления диссертационной работы, ее цели и задач.

Вторая глава содержит описание экспериментальной базы исследования, включая научно обоснованный выбор исходных веществ и реакционных условий, а также обширный арсенал аналитических методов, применённых для получения, контроля и оценки свойств новых композиционных материалов. В ней описаны объекты, материалы и методы исследования, использованные для реализации поставленных научных задач. Приведена характеристика исходных веществ, включая полиметилфенилсилоксановую смолу, низкомолекулярные алкоксисиланы, акриловые сополимеры, диизоцианаты различного строения, а также синтезированные силилуретановые олигомеры и лакокрасочные материалы на их основе. Уточнены составы и параметры использованных модифицирующих добавок, пленкообразующих и наполнителей. Подробно изложены методики синтеза полиметилфенилсилоксановой смолы, включая этапы этерификации, гидролиза и удаления растворителя. Представлены условия получения силилуретановых олигомеров с варьированием мольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп. Описаны методы исследования физико-химических и физико-механических свойств лакокрасочных материалов и покрытий: определение вязкости, плотности, массовой доли нелетучих веществ, времени высыхания, адгезии, твердости, эластичности, прочности при ударе и растяжении, а также модуля упругости. Приведен перечень использованного аналитического оборудования и стандартов (ГОСТ), в соответствии с которыми выполнялись испытания. Отдельное внимание уделено методам структурного анализа: инфракрасной

спектроскопии, гель-проникающей и ^1H ЯМР-спектроскопии, газовой хроматографии, которые использовались для подтверждения состава и структуры синтезированных соединений.

Третья глава содержит основные экспериментальные результаты, подтверждающие эффективность разработанных подходов к модификации полиметилфенилсилоксановой смолы демонстрирующие возможность получения термостойких лакокрасочных покрытий с улучшенными физико-механическими характеристиками. В ней представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на синтез, модификацию и изучение свойств полиметилфенилсилоксановой смолы, а также на разработку лакокрасочных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Подробно рассмотрены этапы синтеза полиметилфенилсилоксановой смолы, включая варьирование мольного соотношения метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана, а также соотношения изобутилового спирта и воды в этерифицирующей смеси. На основе анализа влияния этих параметров определены условия, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта, минимальное содержание побочных гелеобразных соединений и оптимальные технологические свойства смолы (вязкость, массовая доля нелетучих веществ, плотность, жизнеспособность). Во второй части главы представлено исследование модификации полиметилфенилсилоксановой смолы низкомолекулярными алкоксисиланами различного строения (3-APTES, 3-APTMS, TEOS). Показано, что добавление алкоксисиланов позволяет ускорить отверждение смолы при комнатной температуре и получить покрытия с повышенной прочностью, адгезией и эластичностью. Определены оптимальные составы смесей, обеспечивающие наилучшее сочетание физико-механических свойств. Значительная часть главы посвящена физической модификации полиметилфенилсилоксановой акриловыми сополимерами, включающими сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата. Установлено, что введение акрилатов способствует увеличению эластичности и прочности покрытий, однако сопровождается умеренным снижением термостойкости. Ключевым этапом работы, изложенным в третьей главе, является синтез силилуретановых олигомеров. Подробно исследованы условия синтеза, структурные особенности полученных олигомеров (подтвержденные данными ИК- и ^1H ЯМР -спектроскопии), а также их молекулярно-массовые характеристики. Показано, что силилуретановые олигомеры обладают высокой пленкообразующей способностью, хорошими реологическими характеристиками и обеспечивают формирование термостойких покрытий без использования дополнительных отвердителей. Для всех полученных лакокрасочных материалов проведена оценка эксплуатационных свойств покрытий: измерены прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, твердость, адгезия, эластичность и устойчивость к температурным воздействиям. Установлены зависимости между составом, структурой модифицированных смол и свойствами сформированных покрытий. Определены оптимальные соотношения компонентов, обеспечивающие наилучшие показатели по совокупности свойств.

В **четвертой** главе представлены результаты разработки и оптимизации рецептур термостойких лакокрасочных материалов на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров с использованием различных функциональных добавок, наполнителей и пигментов. Описаны подходы к подбору компонентов, обеспечивающих формирование покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками, включая термостойкость, укрывистость, адгезию, прочность и эластичность. Особое внимание уделено влиянию состава наполнителей на структуру и свойства сформированных покрытий при различных толщинах пленки покрытий. Установлено, что равномерное распределение компонентов и сбалансированное соотношение минеральных наполнителей способствуют улучшению термостойких и адгезионных свойств лакокрасочных покрытий. Рассмотрены процессы агрегации частиц пигментов и наполнителей при хране-

нии лакокрасочных материалов, а также влияние времени выдержки на степень дисперсности. Установлено, что со временем происходит укрупнение частиц, что ухудшает стабильность состава. Для устранения данного эффекта обосновано применение смачивающих и диспергирующих добавок, обеспечивающих разрушение агломератов и повышение однородности системы. Приведены результаты микроскопического анализа, подтверждающие улучшение распределения компонентов в материале при использовании диспергаторов. Также в главе приведены данные по разработке нового лакокрасочного материала, созданного на основе силилуретанового олигомера СУО-И без применения акриловых сополимеров, используемых в традиционных термостойких лакокрасочных материалах. Показано, что полученные покрытия обладают сопоставимыми или улучшенными физико-механическими и защитными свойствами по сравнению с промышленными аналогами. Практическое применение разработанных лакокрасочных материалов заключается в их использовании для защитной окраски металлических конструкций, эксплуатируемых в условиях повышенных температур и агрессивных факторов внешней среды. Разработанные составы обладают технологической универсальностью, стабильностью при хранении и пригодны для промышленного внедрения в качестве альтернативы существующим термостойким лакокрасочным материалам. Разработанная рецептура лакокрасочного материала на основе силилуретанового олигомера СУО-И внедрена в производственный процесс на лакокрасочном предприятии ООО НПФ «Эмаль» (г. Канаш). На предприятии ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) осуществлён синтез силилуретанового олигомера СУО-И с получением опытно-промышленной партии. Изготовленная партия лакокрасочного материала марки СУОИ-868 прошла опытные испытания и признана пригодной к использованию в промышленной практике, как аналог термостойкой эмали КО-868 с улучшенными физико-механическими и эластичными свойствами.

В заключении подведены итоги проведенных исследований и сформулированы основные научные и практические выводы. Установлены оптимальные условия синтеза полиметилфенилсилоксановой смолы и показана эффективность ее модификации алкоксисиланами и акриловыми сополимерами для повышения эксплуатационных свойств покрытий. Впервые синтезированные силилуретановые олигомеры использованы в составе одноупаковочных термостойких лакокрасочных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками. Подтверждена практическая значимость полученных результатов, которые положены в основу разработки технологии производства лакокрасочного материала СУОИ-868 успешно реализованной в условиях промышленного производства.

Замечания по диссертационной работе.

1. Недостаточная проработка теоретических основ взаимодействия полиметилфенилсилоксановой смолы с диизоцианатами. Несмотря на успешный практический результат синтеза силилуретановых олигомеров, в работе не в полной мере раскрыты механизмы уретанообразования и возможные побочные реакции, что ограничивает глубину теоретического анализа структур полученных олигомеров.

2. В работе практически отсутствует подробное сопоставление полученных лакокрасочных материалов с зарубежными термостойкими покрытиями на силиконовой основе, что повысило бы общий уровень обоснования конкурентоспособности разработанных материалов.

3. Недостаточно раскрыт выбор конкретных типов наполнителей и их влияние на характеристики лакокрасочных материалов. В четвертой главе указаны используемые наполнители и их содержание, однако не приведен анализ причин выбора именно этих наполнителей и не дана количественная оценка их вклада в свойства полученных покрытий.

4. Не представлены данные по адгезии покрытий к различным типам подложек. Исследования адгезии проводились преимущественно на стали марки Ст3, в то время как термостойкие покрытия часто применяются на алюминиевых, титановых и других сплавах. Отсутствие данных по адгезионным характеристикам на различных подложках ограничивает обоснование универсальности применения разработанных материалов.

5. Для подтверждения структуры синтезированных силилуретановых олигомеров использовались ИК- и ^1H ЯМР спектроскопия, однако не приведены данные элементного анализа или масс-спектрометрии, которые могли бы дополнительно подтвердить молекулярный состав и структуру полученных соединений.

6. Недостаточно рассмотрены механизмы старения и деградации покрытий. Для практического применения важно понимать поведение лакокрасочных покрытий в условиях длительной эксплуатации.

7. В промышленности термостойкие покрытия нередко применяются в составе многослойных систем. В работе не рассмотрена возможность нанесения новых лакокрасочных материалов на грунты или подложки с другими покрытиями, а также их совместимость с финишными слоями.

Указанные замечания имеют частный характер и не отражаются на сути защищаемых положений и выводов, а также не влияют на общую высокую оценку диссертации.

Оформление диссертации. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Материал диссертации изложен последовательно и логично грамотным техническим языком. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Публикации по работе. Результаты исследований полностью отражены в 12 публикациях автора, среди которых 3 статьи в рекомендованных ВАК РФ изданиях для размещения материалов диссертаций, 1 патент Российской Федерации на изобретение и 8 тезисов докладов. Результаты работы обсуждены и апробированы на российских и международных конференциях.

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров композитов (пункты 1, 2, и 3).

Заключение

Диссертационная работа представляет собой комплексное исследование, направленное на решение актуальной задачи разработки термостойких лакокрасочных материалов и покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированной различными химическими компонентами. Полученные материалы демонстрируют улучшенные физико-механические и эксплуатационные характеристики, включая высокую термостойкость, эластичность и адгезию, что обеспечивает их преимущество по сравнению с традиционными аналогами. Работа выполнена на высоком научном уровне и её результаты могут быть рекомендованы для внедрения на предприятиях лакокрасочной промышленности. Основные её результаты опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК и защищены патентом Российской Федерации.

Таким образом, диссертация Кириллова Александра Анатольевича является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно - обоснованные технологические и технические решения по разработке новых силилорганических лакокрасочных материалов для лакокрасочной промышленности, что имеет существенное значение для развития страны. Она соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 26.09.2022), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной

степени кандидата наук, а её автор Кириллов А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

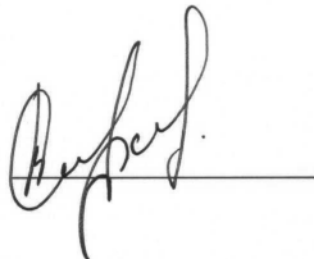
На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент,

доктор технических наук, профессор

Чухланов Владимир Юрьевич

26.05.2025



Чухланов Владимир Юрьевич, учёная степень: доктор технических наук, шифр научной специальности: 05.23.05 Строительные материалы и изделия

Учёное звание: профессор по кафедре полимерных материалов.

Должность: Профессор кафедры химии Института биологии и экологии ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

адрес: 600000, г. Владимир, ул. ул. Горького, 87

телефон: +79040398691

E-mail: krypton0@mail.ru

Подпись В.Ю. Чухланова заверяю Учёный секретарь ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»,

Т.Г. Коннова



Вход. № 05-8448
« 28 » 05 2025 г.
подпись 