

На правах рукописи



Борисов Кирилл Михайлович

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С ЭФФЕКТОМ
САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».

Научный руководитель: **Бокова Елена Сергеевна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Официальные оппоненты: **Кондратов Александр Петрович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационные материалы принтмедиаиндустрии ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

Лахтин Валентин Георгиевич, доктор химических наук, начальник лаборатории «Германийорганические соединения» ГНЦ РФ АО «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» г. Москва

Защита состоится «24» июня 2021 года в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и сайте университета <https://kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.144.07, канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Полимеры и материалы на их основе подвержены повреждениям, вызванным механическими, термическими, химическими воздействиями, ультрафиолетовым излучением или комбинацией этих факторов. Это может провоцировать формирование микротрещин внутри структуры полимерного изделия, где их обнаружение и устранение затруднено или невозможно. В ответ на это в 1969 г. была выдвинута идея создания самозалечивающихся полимерных материалов, которая содержала подробный анализ залечивания трещин в образцах поливинилового спирта (ПВС). В настоящее время концепция самозалечивания является привлекательной активно развивающейся научной тематикой, которая сфокусирована на поиске новых подходов и оптимальных методов ответных реакций на повреждение полимеров. Среди перспективных методов самозалечивания отмечают наполнение полимерных материалов микрокапсулами, содержащими залечивающий агент, а также введение компонентов с повышенными диффузионными параметрами.

Цель работы – разработка и создание материалов с эффектом самозалечивания на основе кремнийорганических полимеров.

В работе решались следующие научные **задачи**:

- 1) Анализ литературных данных и выявление современных тенденций по самозалечиванию полимеров и композитов на их основе.
- 2) Синтез модификаторов и наполнителей для получения самозалечивающихся материалов.
- 3) Установление взаимосвязи между способностью к самозалечиванию и составом полимерной композиции.
- 4) Изучение комплекса физико-химических свойств полученных материалов.

Научная новизна работы:

- впервые методом поликонденсации в активной среде синтезирован ряд фенолсодержащих MQ сополимеров с различным соотношением М и Q звеньев, и метилфенильными или дифенильными М звеньями, для использования в качестве компонентов самозалечивающихся кремнийорганических материалов;
- выявлено, что повышение доли Q звена приводит к увеличению ММ и значительному изменению температуры стеклования полученных соединений;
- впервые получены самозалечивающиеся кремнийорганические покрытия на основе СКТН-Д и ПМФС, вулканизированных фенолсодержащими металлосилоксанами, установлены составы полимерных композиций, приводящие к получению материалов с самозалечивающимися свойствами;
- установлено, что содержание неблокированной MQ смолы, приводит к ухудшению самозалечивающих свойств, вследствие образования ковалентных связей с полимерным связующими; введение MQ смолы с блокированными ОН группами, напротив, способствует самозалечиванию повреждений;

- предложен механизм, согласно которому самозалечивание происходит с участием гидроксильных групп путем формирования водородных связей, которые постепенно переходят в ковалентные. Установлено, что введение добавок MQ смол усиливает этот процесс за счет пластифицирующего эффекта и увеличения подвижности структурных фрагментов эластичной сетки;

- разработан новый способ получения микрокапсул с использованием силиказоля в качестве прекурсора для образования оболочки, установлена зависимость между наполнением микрокапсул и методом их выделения из суспензии.

Теоретическая значимость работы

Изучена способность к самозалечиванию покрытий на основе полиорганосилсесквиоксанных и полидиметилсилоксановых олигомеров. Разработаны и применены научно-обоснованные подходы к наполнению микрокапсул полидиметилсилоксаном, с использованием в качестве прекурсоров смеси силанов, золь кремнезёмных частиц и кремнийорганических олигомеров. Установлены факторы повышения модуля Юнга оболочки микрокапсул путём варьирования смеси силановых прекурсоров. Впервые разработан и применен новый метод получения микрокапсул с использованием кремнезема в качестве прекурсора оболочки микрокапсул.

Практическая значимость работы

Предложены технические решения получения самозалечивающихся термостойких полимерных покрытий на основе полидиметилсилоксанового и полиметилфенилсилоксанового каучуков, которые могут быть использованы в пищевой промышленности для изготовления покрытий пекарных форм, при производстве резинометаллических пластин и профилей, а также в качестве изоляции систем и узлов различной техники.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Результаты анализа методов самозалечивания для устранения повреждений в полимерных материалах, и способы получения микрокапсул, оболочка которых имеет кремнийорганическую природу.

2) Результаты использования частиц кремнезема в качестве прекурсора для получения оболочки микрокапсул.

3) Результаты использования сверхразветлённого кремнийорганического олигомера в качестве прекурсора для получения оболочки микрокапсул.

4) Результаты исследования свойств самозалечивающихся полисилоксановых эластичных покрытий.

Апробация и реализация результатов работы.

Основные научные и практические результаты работы представлены на 2-х международных и 4-х Всероссийских конференциях.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 11 печатных работах, 3 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 включена в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов конференций, 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырёх глав, выводов по каждой главе, общих выводов по работе, списка литературы. Работа изложена на 108 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 13 таблиц. Список литературы включает 147 библиографических и электронных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, обозначены цели и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором освещены проблемы, возникающие при повреждении полимерных материалов, и описаны способы устранения подобных повреждений.

Во второй главе содержится описание объектов и методов исследования, а также методик проведения синтеза и получения плёнок.

Исходные вещества: - тетраэтоксисилан (ТЭОС), метилтриэтоксисилан (МТЭОС), фенилтриэтоксисилан (ФТЭОС), диметилдиэтоксисилан (ДМДЭС), диметилфенилэтоксисилан, дифенилметилэтоксисилан, винилдиметилхлорсилан, октаметилциклотетрасилоксан (D 4) (ядро), толуол (вспомогательное вещество), каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный диметилсилоксановый, марки Д (СКТН-Д) (основа полимерной матрицы), каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный диметилсилоксановый, полиметилсилоксановая жидкость марки (ПМС 50), гидроксид натрия (вспомогательное вещество), тетрагидрофуран (вспомогательное вещество).

Методы исследования: спектроскопия ЯМР ^1H (спектрометр "Bruker WP250 SY"); спектроскопия ЯМР ^{29}Si (спектрометр «Bruker Avance II - 300» (59.6 MHz)); гель-проникающая хроматография (прибор "GTSP" (Чехия)); детектор - рефрактометр RIDK - 102, колонки – фирмы "Phenomenex" (США) 250 7,8 мм; сканирующая электронная микроскопия (микроскоп Carl Zeiss NVision 40); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) LEO912 AB OMEGA; конфокальная микроскопия (микроскоп Nikon TE-2000); конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния на базе измерительного комплекса Интегра Спектра; динамическое светорассеивание (спектрометр динамического рассеяния света (ДРС) Zetatrac); ИК-спектроскопия (прибор Bruker Equinox 55/S); измерение внутренней удельной поверхности методом тепловой десорбции аргона (прибор Цвет 211); ГЖХ-анализ (хроматограф «Хроматэк Аналитик 5000»); термо-гравиметрический анализ (прибор PerkinElmer Pyris TGA).

Синтез и характеристика компонентов композиций

В работе исследовали способность к самозалечиванию материалов на основе жестких силесеквиоксановых связующих и силоксановых эластомерных композиций на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиметилфенилсилоксана (ПМФС), вулканизированных фенилсодержащими металлосилоксанами.

Одним из вариантов модификации композиций с целью придания способности к самозалечиванию является введение микрокапсул с лечащим агентом. Для получения таких материалов необходимо было: осуществить выбор прекурсоров для получения микрокапсул; разработать технологию микрокапсулирования; исследовать

состав и структуру микрокапсул в зависимости от условий получения; оценить характер распределения микрокапсул в объёме полимерной матрицы и их влияние на самозалечивание материала.

В качестве второго варианта получения самозалечивающихся композиций представлялось целесообразным введение жидких наполнителей, сохраняющих своё агрегатное состояние после отверждения композиций. Для этой цели были выбраны MQ смолы, которые играли бы роль пластификатора, увеличивая подвижность полимерных макромолекул. В этом случае необходимо было: получить полимерные связующие; изучить их свойства и состав; подобрать мономеры для синтеза MQ смол с разным соотношением М:Q; изучить их молекулярную массу, состав, термомеханические свойства; проверить совместимость полимерных связующих с MQ смолами; исследовать самозалечивающие свойства плёнок;; оценить термостойкость полученных материалов.

Синтез связующих и каучуков

На первом этапе поликонденсацией алкоксисиланов в активной среде были получены силсесквиоксановых связующие, аналогичные по составу промышленным, используемым для получения лаков К9 и К2105, представляющие собой продукты конденсации метилтриэтоксисилана и фенилтриэтоксисилана в соотношении 2:1 в случае К9 и метилтриэтоксисилана, диметилдиэтоксисилана и фенилтриэтоксисилана в соотношении 4:2:1 в случае К2105. Полученные связующие имели широкое ММР (рис. 1), и состав, определенный из данных ¹H ЯМР спектроскопии, соответствующий заданному (табл.1).

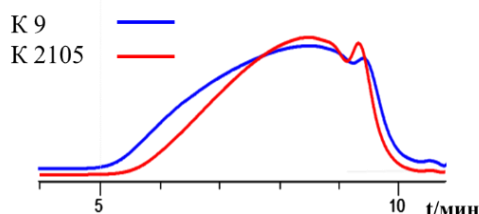


Рисунок 1 - Кривые ГПХ полученных связующих

Таблица - 1 Характеристики синтезированных связующих

	H(Ph:Me) (теор./найд.)	ОН группы, мас. %	M _w	Вых од, %
К2105	10:3/10:3.2	2.9	2400	86.5
К9	5:24/5:20.6	2.7	2400	89.0

В качестве линейной матрицы для получения термостойких кремнийорганических эластомерных покрытий использовали коммерчески доступный полидиметилсилоксан, марки СКТН-Д с ММ~90000. В качестве объекта сравнения синтезировали ПФМС в ходе поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана в избытке уксусной кислоты с последующей конденсацией продукта гидролиза при 150 °С и 1 мм.рт.ст., и ацетата калия в качестве катализатора. В результате был получен полимер с M_w=17000 и широким ММР не содержащий остаточных алкокси-групп.

Таким образом, с использованием современной технологии – поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, которая обуславливает композиционную однородность получаемых продуктов, универсальность и экологичность процесса, в

качестве объектов дальнейшего исследования были синтезированы: силсесквиоксанные связующие, аналогичные К9 и К2105 с ММ =2400 (г/моль) в обоих случаях, содержащие 2.7 и 2.9 % ОН групп соответственно, и полиметилфенилсилоксановый каучук с ММ = 17000.

Синтез и исследование свойств фенилсодержащих MQ сополимеров

MQ смолы - известный и широко используемый модификатор кремнийорганических композиций для улучшения их механических, термических и адгезионных свойств. Имеющиеся в литературе единичные упоминания о фенилсодержащих MQ-сополимерах отрывочны, поэтому целью данной части исследования был синтез фенилсодержащих MQ-сополимеров поликонденсацией в активной среде с различным соотношением М и Q звеньев, исследование структуры и свойств сополимеров, и выбор объектов для исследования их влияния на самозалечивание кремнийорганических покрытий.

Методом гидролитической поликонденсации в активной среде, был синтезирован ряд MQ-сополимеров с фенилдиметилсилоксановыми (*Ph*) и с дифенилметилсилоксановыми (*Ph*₂) М-звеньями (рис.2).

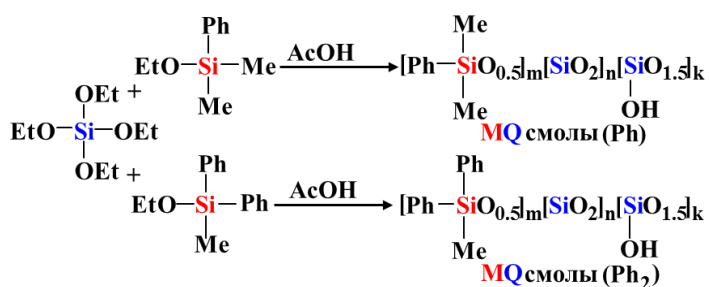


Рисунок 2 - Схема реакции получения MQ смол

Как MQ-смолы (*Ph*), так и MQ-смолы (*Ph*₂) при соотношении Q:M=1:1 и 1.5:1 представляют собой вязкие жидкости; при дальнейшем увеличении доли кремнеземной составляющей до Q:M=2:1 в случае MQ (*Ph*) – это порошок; в случае MQ (*Ph*₂) – это не текучая жидкость. При соотношении Q:M=3:1 и 4:1 - это белые стеклообразные порошки в обоих случаях. Данные ²⁹Si ЯМР спектроскопии показали, что во всех случаях отношение интенсивности сигналов атомов кремния, соответствующих звеньям SiO₂ и X₃SiO_{0.5}, достаточно хорошо соответствует количеству введенных исходных соединений. Строение соединений подтверждалось и данными элементного анализа (таблица 2).

Результаты ГПХ образцов MQ-смол (*Ph*) и MQ-смол (*Ph*₂) показали, что при увеличении доли Q-звена молекулярная масса сополимеров увеличивается, и при этом растет ММР продукта. Однако при дальнейшем анализе образцов были обнаружены заметные различия в сополимерах, полученных с различным содержанием фенильных групп. В случае ряда MQ-смол (*Ph*₂) увеличение доли Q звена приводит к росту ММ, но не так существенно, как в случае моно-фенильного ряда (таблица 2). Увеличение низкомолекулярной фракции в случае MQ-смол (*Ph*₂) на кривых ГПХ может являться следствием повышения показателя преломления, что приводит к повышению интенсивности сигнала.

Таблица - 2 Характеристики синтезированных MQ смол

Образец №	M:Q [*] теор	Данные элем. анализа (теор./найд.)			M:Q найд **	ОН группы, мас.% ***	M _w	Выход, %	T _g , °C
		Si, %	C, %	H, %					
MQ смолы (Ph)									
1	1:1	27.5/27.3	47.3/47.1	5.4/5.5	1:1.0	3.3	1500	90	-50
2	1:1.5	30.0/29.6	41.2/41.3	4.7/4.7	1:1.25	4.3	2000	87	0
3	1:2	31.9/31.6	36.5/36.2	4.2/4.3	1:2.0	4.3	2800	77	100
4	1:3	34.6/34.2	29.7/29.2	3.4/3.6	1:2.8	6.1	10000	70	> T _d ****
5	1:4	36.5/32.3	25.0/25.2	2.8/3.5	1:4.4	8.4	53000	51	> T _d
MQ смолы (Ph₂)									
6	1:1	21.1/21.1	58.9/58.4	4.9/5.1	1:1.3	3.6	2000	86	-20
7	1:1.5	23.7/23.2	52.8/52.2	4.4/4.6	1:1.5	8.2	3300	80	-5
8	1:2	25.8/25.4	48.0/47.9	4.0/4.2	1:1.8	4.3	4400	85	0
9	1:3	29.1/25.3	40.5/41.2	3.4/4.6	1:3.6	7.3	7000	65	> T _d
10	1:4	32.5/29.3	33.0/33.3	2.3/3.4	1:4.0	13.2	25000	55	> T _d

Результаты ТМА образцов MQ-смол показали, что как MQ-смолы (*Ph*), так и (*Ph*₂) при соотношениях 1:1 и 1:1.5 ведут себя как низкомолекулярные продукты, увеличение количества Q звеньев приводит к росту T_{ст} и переходу образцов из жидкого состояние в твёрдое.

На основе результатов исследования MQ сополимеров различных типов, для дальнейших исследований были выбраны образцы, обладающие низкими температурами размягчения, и узким ММР, не содержащие остаточных гидроксильных групп, с соотношением звеньев от 1 к 1 до 1 к 1.5, как наиболее однородные.

Получение микрокапсул с оболочкой из частиц силиказоля

Для получения композиционных материалов, содержащих микрокапсулы, необходимо было решить следующие задачи: осуществить выбор прекурсоров для получения микрокапсул; разработать технологию микрокапсулирования; исследовать состав и структуру микрокапсул в зависимости от условий получения; оценить характер распределения микрокапсул в объёме полимерной матрицы.

В качестве прекурсора для получения оболочки микрокапсул была использована органорастворимая форма кремнезёма – силиказоль, полученная из сверхразветлённого полиэтоксисилоксана (ПЭОС) (рис. 3). Выбор прекурсора для получения оболочки обусловлен тем, что частицы силиказоля занимают промежуточное положение между ПЭОС и кремнезёмными частицами, совмещая такие их свойства как способность образовывать коллоидный раствор, небольшой размер частиц, за счёт которого возможно получение плотной оболочки капсул, а также функциональность таких частиц, обеспечивающая их ковалентную связку, во время образования оболочки.

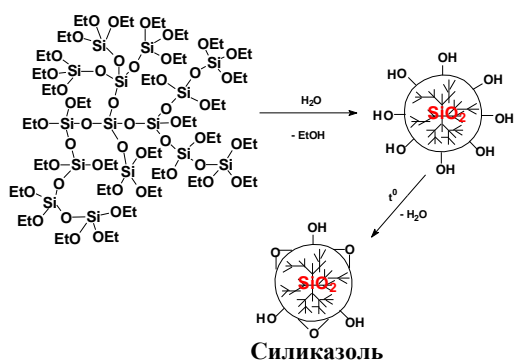


Рисунок 3 – Схема синтеза силиказоля

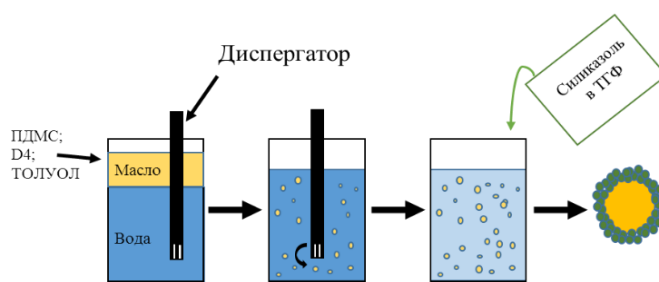


Рисунок 4 - Схема получения микрокапсул с оболочкой из частиц силиказоля

На рис. 4 представлена схема получения микрокапсул с оболочкой из частиц силиказоля. Процесс образования микрокапсул связан с особенностями взаимодействия частиц силиказоля со смесью вода – ТГФ, которая является для них осадителем. В таких условиях частицы силиказоля, стремясь к минимизации избыточной поверхностной энергии, мгновенно концентрируются на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда. Это подтверждено дополнительными исследованиями, где вместо ТГФ был использован этанол, смесь которого с водой не является осадителем для частиц силиказоля, и образование микрокапсул не происходит.

Результаты сканирующей электронной и просвечивающей микроскопии, а также динамического светорассеивания позволяют констатировать различный результат в зависимости от состава применяемой смеси и скорости эмульгирования: при использовании смеси вода – толуол, а также вода– октаметилциклотетрасилоксан (D₄), при скорости эмульгирования 2×10^3 об/ мин образуются микрокапсулы со средним размером 440 и 250 нм соответственно. Увеличение скорости эмульгирования до $5-10 \times 10^3$ об/ мин позволило получить микрокапсулы со средним размером 300-310 нм и 280-270 нм в случае толуола и D₄ соответственно (рис.5).

Обнаружено, что выделение образцов методом центрифугирования приводит к выдавливанию инкапсулированного агента из микрокапсул, о чем свидетельствуют результаты ПЭМ (рис. 5).

При выделении полученных микрокапсул методом испарения растворителя, полости отсутствуют, о чем свидетельствуют результаты ПЭМ, конфокальной микроскопии, а также анализ ИК – спектров микрокапсул по наличию пиков, отвечающих за колебания метильной группы при атоме кремния в районе $1350-1450 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 12).

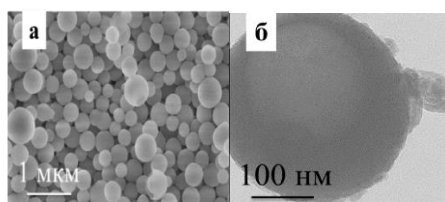


Рисунок 5 - Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) образцов, полученных при инкапсулировании D₄ (№5, табл. 3

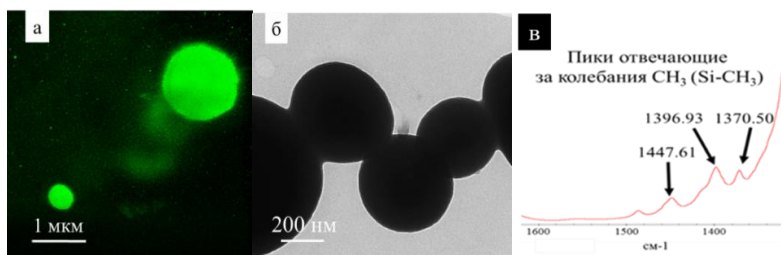


Рисунок 6 - Микрофотографии конфокальной микроскопии (а), ПЭМ (би ИК-спектр капсул с инкапсулированным D₄, выделенных методом испарения растворителя

С точки зрения поверхностных свойств D₄ и ПДМС очень близки, их поверхностное натяжение ≈ 20 мДж/м². Однако при попытках инкапсулирования ПДМС марки (ПМС 50) были получены частицы без внутренних полостей. Причины подобного поведения до конца не ясны и требуют дополнительных исследований. В связи с этим, их использование для получения самозалечивающихся покрытий представляется неперспективным.

Таким образом, разработан новый метод получения микрокапсул, оболочка которых образуется в ходе осаждения частиц силиказоля на границе раздела фаз. Показано, что по сравнению с известными подходами к капсулированию с использованием кремнезема через образование эмульсий Пиккеринга или ПЭОСа, который является прекурсором силиказоля, такой способ формирования капсул характеризуется высокой скоростью их получения. Установлены размеры полученных микрокапсул, показана возможность получения наполненных микрокапсул в зависимости от метода их выделения из суспензии. Показано, что образование микрокапсул возможно при использовании в роли дисперсной фазы как толуола, так и D₄.

Исследование самозалечивающих свойств плёнок на основе фенилсилсесквиоксановых связующих

Одной из основных задач при создании кремнийорганических покрытий с эффектом самозалечивания является исследование совместимости синтезированных компонентов.

Для проверки совместимости неблокированных MQ смол, силсесквиоксановых связующих и ПМФС были отлиты плёнки толщиной 0.1 мм с соотношением компонентов 1:1, в случае 2х-компонентных систем на основе MQ смол, и 6:5:1, и 2:1:1, в случае 3х-компонентных систем, соответственно. О совмещении судили по отсутствию рассеяния вызванного разделением компонентов на отдельные фазы.

Установлено, что связующее К9 совмещается с MQ смолой, имеющей в своём составе диметилфенильное М звено (*Ph*), в то время как связующее К 2105 совмещается с MQ смолой, имеющей в своём составе метилдифенильное М звено (*Ph*₂). Данный эффект объясняется тем, что в связующем К9 соотношение фенилсодержащих к метилсодержащим звеньям равняется 1:6, в то время, как в связующем К 2105 это соотношение 1:1. ПМФС не совмещался ни с одним из связующих в случае 2-х компонентных систем. При исследовании 3х-компонентных композиций выявлена совместимость системы, включающей К 2105, дифенильную

MQ смолу и ПМФС, которая обеспечивается по-видимому взаимодействием фенильных фрагментов.

Исходя из полученных данных по совместимости, отлиты плёнки из композиций толщиной 500 ± 20 мкм для проверки их способности к самозалечиванию за счет высокой подвижности MQ-смола при повышенной температуре. В случае 2-х компонентных систем использовали соотношения силсесквиоксановое связующее K9(2105):MQ-смола = 4:1 и 1:1, в случае 3-х компонентных систем связующее K9(2105):MQ:ПМФС = 2:1:1 и 6:5:1. Исследование процесса залечивания проводили при температуре 200 °С в течение 2ч. Мониторинг залечивания осуществляли с использованием оптической микроскопии.

Плёнки на основе 2-х компонентных систем были хрупкими и не проявляли способности к самозалечиванию после прогрева. Композиты на основе 3-х компонентных систем были липкими, что говорит о неполном отверждении ПМФС, такие плёнки также не самозалечивались. Вероятно, это связано с плотностью полисилсесквиоксановой сетки и затруднениями для движения MQ сополимеров в таких материалах. В случае использования заблокированных MQ смол, совместимости не наблюдается ни в одном случае.

В работе показано, что свойства синтезированных фенилсодержащих MQ смол сильно зависят от количества введенных фенильных заместителей: при равном соотношении M и Q звеньев $T_{ст}$ различается на 100 °С при увеличении вдвое фенильных заместителей в звене M. Изучена совместимость синтезированных соединений и созданы 2-ух и 3-х компонентных кремнийорганические составы. Показано, что в исследуемых условиях для появления эффекта самозалечивания недостаточно подвижности силоксановых звеньев в композициях. Для достижения положительного результата в системах, не содержащих дополнительных реакционно способных компонент, необходим комплекс дальнейших исследований.

Таким образом, установлено, что густосшитые полимерные сетки органосилсесквиоксановых связующих можно модифицировать MQ сополимерами и первого, и второго типа, но выраженного пластифицирующего действия на композицию при нагревании они не оказывают. Т.е. они предотвращают самопроизвольное формирование трещин при отливке пленок, но не стимулируют их залечивание.

Исследование свойств полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиметилфенилсилоксана (ПМФС), вулканизированных фенилсодержащими металлосилоксанами, и их способности к самозалечиванию

В качестве основных связующих для получения пленок были использованы ПДМС марки СКТН–Д и ПМФС.

Для вулканизации каучуков были выбраны частично фенилсилоксанзамещенные алюминий Al (рисунок 7 а), цирконий Zr (рисунок 7 б), и железо Fe(1) (рисунок 7 в) силоксаны, и полностью фенилсилоксанзамещенный железосилоксан Fe(2) (рисунок 7 г)

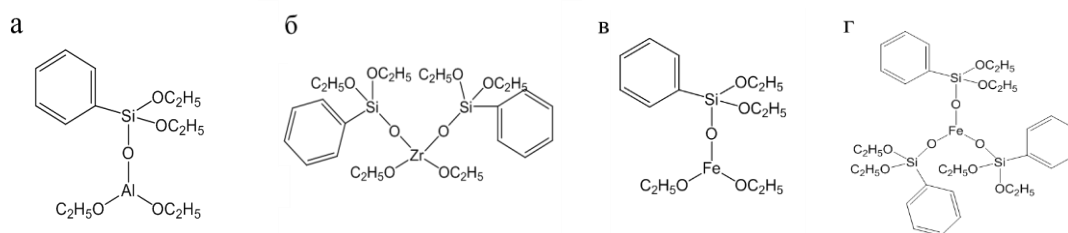


Рисунок 7 – Функциональные металлосилоксаны для вулканизации силоксановых каучуков.

Для изучения совместимости между каучуками и вулканизирующими агентами и последующего изучения самозалечивающих свойств готовых материалов, в работе получены плёнки толщиной 500 ± 30 мкм. Пленки получали в чашках Петри из толуольных растворов СКТН–Д или ПМФС и вулканизирующих агентов, их количество варьировали в следующих соотношениях 10, 20, 100 мас.ч вулканизирующего агента на 100 мас.ч. полимера.

Визуальная оценка полученных пленок, а именно их однородность и прозрачность, показала, что СКТН–Д совместим только с цирконийсилоксаном *Zr* и железосилоксаном *Fe(1)*. В то время как ПМФС совместим только с железосилоксаном *Fe(2)*

Поскольку термостойкость кремнийорганического материала является важнейшим параметром, все плёнки, среди компонентов которых присутствовала совместимость друг к другу, и плёнки на основе СКТН–Д, вулканизованного ТЭОС, были исследованы методом ТГА. В случае классической вулканизации с помощью ТЭОС, образцы теряли 10% своей массы при 380 °С независимо от атмосферы. Коксовый остаток в случае проведения исследований в атмосфере воздуха в обоих случаях находился в районе 37-40 %. В случае проведения опыта в атмосфере азота образец разлагался без образования кокса.

В случае вулканизации СКТН–Д металлосилоксаном *Fe(1)* в количестве 10, 20 и 100 мас.ч. и отжиге в атмосфере воздуха, 10 % потеря массы для этих 3-х образцов лежит в пределах 400-425 °С, коксовый остаток равен 16, 29 и 60% соответственно. При проведении аналогичных испытаний в атмосфере азота, 10 % потеря массы наблюдается в интервале 465-470 °С для всех трёх образцов, а коксовый остаток равен 8, 13 и 45%.

Плёнки, полученные в результате вулканизации СКТН–Д *Zr*-силоксаном, обладают большей термостойкостью, чем в случае вулканизации *Fe*-силоксаном. В атмосфере воздуха, 10 % своей массы они теряют при 425 °С в независимости от количества вулканизирующего агента, а коксовый остаток равнялся 32,34 и 60 %. При замене воздуха на азот температура 10% потери массы повышается до 490 °С для всех образцов, а количество коксового остатка уменьшается до 10,11 и 45 %.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что образцы на основе СКТН–Д, вулканизованного *Fe(1)* и *Zr*, обладают более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, чем образцы, вулканизированные ТЭОС. Такой эффект можно отнести к наличию внутри материала структур на основе оксидов

металлов. Металл - содержащие добавки способны сильно менять такие характеристики материала, как теплопроводность и теплоёмкость. Вероятно, на эти две характеристики наибольшее влияние оказывают продукты конденсации *Zr*, в результате чего образцы, вулканизированные *Zr*, обладают большей термостойкостью.

Во всех исследованных образцах на основе СКТН-Д, при отжиге в атмосфере азота, потери массы оказываются больше, чем при отжиге на воздухе. Данный эффект связан с тем, что при отжиге в атмосфере азота образуется большое количество летучих циклических соединений. В то время как при отжиге в атмосфере воздуха в результате окисления образуется нелетучий диоксид кремния.

При исследовании самозалечивающих свойств рассматривали пленки на основе систем СКТН-Д – 10 мас.ч *Fe(1)* (рисунок 8 а и б), 20 мас.ч *Fe(1)* (рисунок 8 в и г), соответственно и 10 мас.ч *Zr* (рисунок 9 а и б), 20 мас.ч (рисунок 9 в и г), соответственно. Во всех случаях была выявлена способность залечивать трещины шириной до 100 мкм.

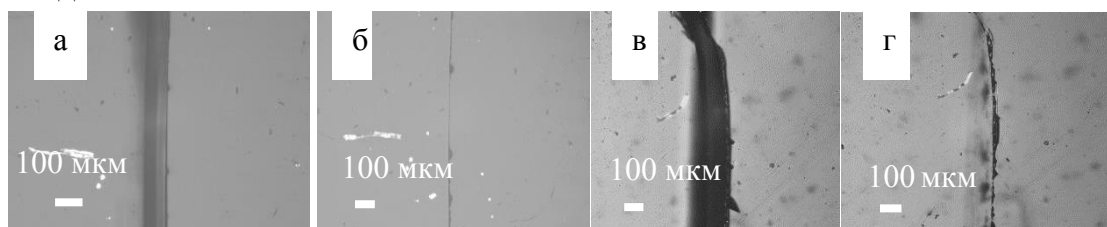


Рисунок 8 - Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного *Fe(1)* до (а, б) и после самозалечивания (в, г). Образцы №2(а, б) №3(в, г).

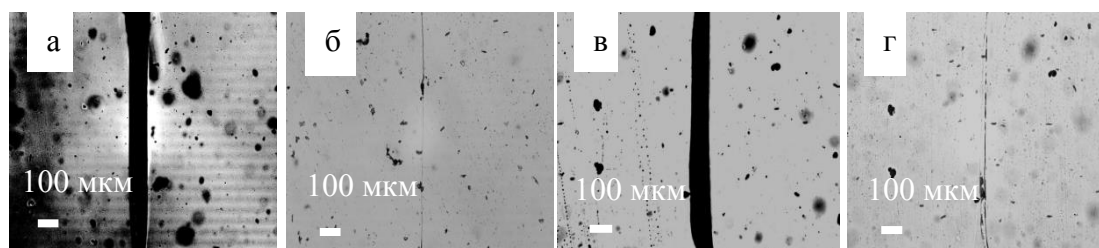


Рисунок 9 – Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного (*Zr*) до (а, б) и после самозалечивания (в, г). Образцы №4 (а, б) и №5 (в, г).

В случае увеличения количества вулканизирующих агентов до 100 мас. ч на 100 мас. ч полимера, эффект самозалечивания отсутствовал как при вулканизации *Fe*-силоксаном, так и *Zr*-силоксаном. При использовании в качестве основного связующего ПМФС наблюдаются те же тенденции, что для СКТН-Д. Образцы, содержащие 10 и 20 мас.ч *Fe(2)*, проявляли способность к залечиванию трещины шириной до 100 мкм, а при содержании вулканизирующих агентов 100 мас. ч на 100 мас. ч полимера, эффект самозалечивания, как и в случае СКТН-Д не проявлялся.

При снижении температуры воздействия на поврежденную пленку с 200 до 100 °С, способность к самозалечиванию проявляла только система СКТН-Д – 10 мас.ч *Fe(1)*, пленки на основе остальных композиций, которые проявляли эффект

самозалечивания при 200 °С, при снижении температуры до 100 °С, его полностью утратили.

Изучение физико-механических характеристик образцов на основе СКТН-Д, вулканизированного *Zr* и *Fe* (1), показало, что они проявляют классическое поведение. При увеличении доли вулканизирующего агента в составе композитов, увеличивается напряжение при деформации от 0.77 до 3.16 МПа в случае вулканизации *Zr* и от 0.31 до 2.76 МПа в случае вулканизации *Fe* (1), деформация в тоже время уменьшается с 327% до 192% и 288% до 180% соответственно.

На примере состава СКТН-Д – 20 мас.ч *Fe*(1) была исследована возможность самозалечивания плёнки толщиной 800 ± 30 мкм. Максимальная ширина залечиваемой трещины при такой толщине плёнки равна 200 ± 20 мкм.

Было проведено 2 серии испытаний: при постепенном повышении температуры до 200 °С и сразу при 200 °С. В первом случае установлено, что уже при 150 °С заметно сужение повреждений на плёнке, при 170 °С повреждения практически исчезли, а при 190 °С они не видны на плёнке. Исследование самозалечивания при 200 °С показало, что повреждения исчезают уже через минуту. Однако при быстром охлаждении такого образца, трещины появляются снова, при этом если материал прогреть в течение часа при 200 °С, то при охлаждении трещины не образуются, что говорит о необходимости времени для прохождения процесса самозалечивания.

В качестве примера были получены композиции на основе СКТН-Д, отвержденные по традиционной схеме – с использованием ТЭОС под действием оловянного катализатора. Количество ТЭОС составляло 10 мас.ч. на 100 мас.ч. СКТН-Д. При нанесении повреждения толщиной около 100 мкм и последующим прогревом до 200 °С в течение 2 часов, самозалечивание не происходит. Данный эффект демонстрирует, что материалы, полученные при использовании метилсиликоксанов в качестве вулканизирующего агента, обладают выраженными свойствами - самозалечивания при термическом воздействии.

Для объяснения механизма воздействия и идентификации возможных химических перегруппировок связей Fe-O-Si, материал на основе СКТН-Д и 20 мас.ч. *Fe*(1), исследовали методом ИК спектроскопии (рисунок 10) в исходном виде, после нанесения повреждения, прогретый при 200 °С в течение 1 часа и 2 часов. Результаты исследования показали, что интенсивность полос 784 и 1001 см⁻¹ значительно отличаются для разных образцов. Полоса 784 см⁻¹ это совмещенное колебание с большим вкладом связей Si-C, полосы 1001 см⁻¹ отвечает за антисимметричные валентные колебания связей Si-O-Si. При повреждении плёнки интенсивность этих пиков значительно снижается, а после прогрева возвращается к показателям исходного материала. Подобные изменения в интенсивности говорят об изменениях конформации основной цепи, что может косвенно говорить о внутренних перегруппировках внутри материала, способствующих залечиванию (рисунок 10). Стоит отметить, что пики, отвечающие за колебания связей Fe-O-Si и Fe-O-Fe в области 930-1150 см⁻¹ невозможно идентифицировать на спектрах из-за слишком высокой интенсивности пиков Si-O-Si.

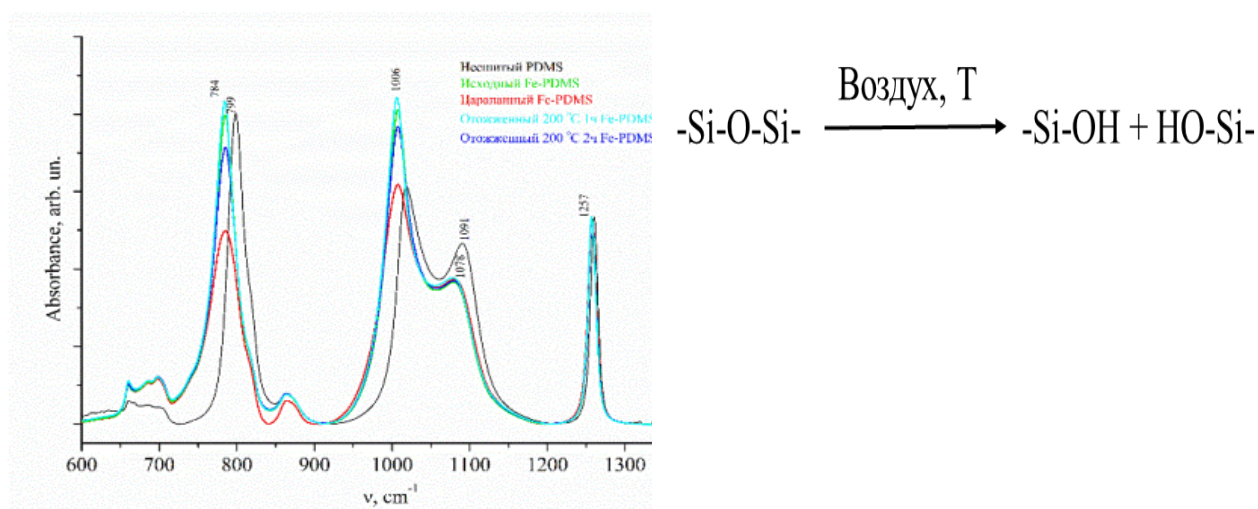


Рисунок 10 - ИК спектры образцов и схема перегруппировок силоксановых связей.

Далее, исследовали влияние блокированных MQ смол (Ph) и (Ph_2) с соотношением $M:Q=1:1$ и $1:1.5$ для каждого вида смол, на совместимость и залечивание композиций на основе каучуков и металлосилоксанов.

Установлено, что все полученные плёнки на основе СКТН-Д непрозрачны, что говорит о не полной совместимости компонентов композиций. В то же время, ПМФС, вулканизированный $Fe(2)$, совмещается с MQ смолами (Ph) с соотношением звеньев $M:Q=1:1$ и $1:1.5$. Показано, что при содержании 10 мас.ч. MQ(Ph) с соотношением звеньев $M:Q=1:1$, ширина залечивающейся трещины может быть увеличена до 150 мкм. В случае содержания 10 мас.ч. MQ(Ph) с соотношением звеньев $M:Q=1:1.5$, то ширина залечивающейся трещины остаётся 100 мкм.

Из данных по изучению кинетики процесса залечивания трещины следует, что залечивание происходит с участием гидроксильных групп путем формирования водородных связей, которые постепенно переходят в ковалентные. Введение добавок MQ смол усиливает этот процесс за счет пластифицирующего эффекта и увеличения подвижности структурных фрагментов эластичной сетки.

Исследование свойств полидиметилсилоксана (ПДМС) и вулканизированного метилсодержащими металлосилоксаном и их способности к самозалечиванию

В работе исследована способность к залечиванию материалов на основе СКТН-Д, вулканизированного железосилоксаном $Fe(3)$ (рисунок 11). Изучены совместимость таких композиций и залечивающая способность материалов на их основе. Способность к самозалечиванию проявляют материалы, в которых каучук, вулканизирован 10 и 20 мас.ч. $Fe(3)$, в этом случае возможно залечивание трещины с шириной до 50 мкм (рисунок 12 а и б). В случае содержания 100 мас.ч. $Fe(3)$ самозалечивание не происходит (таблица 3).

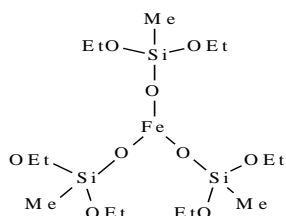


Рисунок 11 - Металлосилоксан Fe (3)

Таблица 3- Исследование совместимости и самозалечивающих свойств, плёнок на основе СКТН-Д, вулканизированного Fe (3).

Номер образца	Основное связующее	Вулк. агент	Связующее: вулк. агент (мас.ч на 100 мас.ч полимера)	Совместимость связующего с вулк. агентом	Наличие эффекта самозалечивания
1	СКТН-Д	Fe (3)	10	+	+
2	СКТН-Д	Fe (3)	20	+	+
3	СКТН-Д	Fe (3)	100	+	-

На примере композиции СКТН-Д + 10 мас.ч. Fe (3) изучена совместимость с MQ смолой с полностью метилированным М звеном с соотношением М:Q = 1:1. Установлено, что совместимость наблюдается как при использовании MQ смолы с незаблокированными ОН группами, так и заблокированными. Для изучения самозалечивающих свойств, получены плёнки толщиной 500 ± 30 мкм с разным содержанием MQ смол. В случае использования MQ смолы с незаблокированными ОН группами, полученные материалы утрачивают способность к самозалечиванию, что связано с образовавшимися ковалентными связями между MQ смолами и вулканизированным каучуком, что подтверждается результатами экстракции смолы толуолом. Установлено, что в таком случае, количество экстракта составляет всего 30 % от массы добавленной смолы. В случае использования MQ смолы с заблокированными ОН группами, проявляется усиление самозалечивающих свойств. При содержании MQ смолы равном 10 мас.ч ширина залечивающегося повреждения лежит в пределах 70-80 мкм (рисунок 12 в и г), при увеличении содержания до 20 мас.ч, ширина залечивающейся повреждения достигает 120-130 мкм. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что содержание заблокированных MQ смол способствует залечиванию более крупных повреждений, что связано с пластифицирующим действием этих смол и как следствие усиленной подвижности макромолекул в материале при его нагреве. Это подтверждено количеством экстракта при экстракции толуолом, который составляет 99% от массы добавленной смолы.

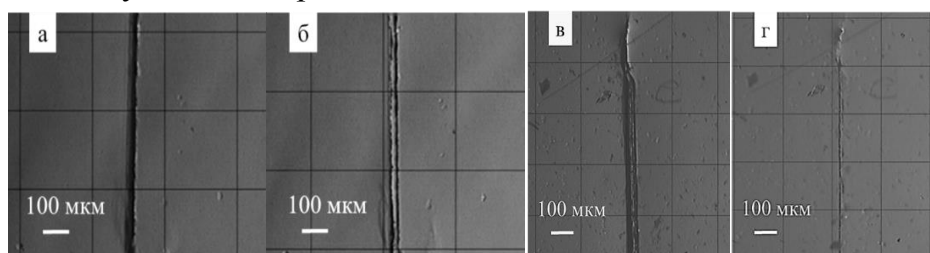


Рисунок. 12 - Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного (Fe(3)), без MQ смолы (а и б) и содержащей MQ смолу (в и г).

Таким образом, в настоящем разделе изучена способность вулканизированных полидиметилсилоксановых каучуков к самозалечиванию. Найдено 8 композиций, на основе которых могут быть получены материалы, проявляющие самозалечивающие свойства. В этот перечень входят 4 материала на основе СКТН-Д, вулканизированного $Fe(1)$ и Zr в количестве 10 и 20 мас.ч и 4 материала на основе ПМФС вулканизированного $Fe(2)$ в количестве 10 и 20 мас.ч. Установлено, что способность к самозалечиванию в малой степени зависит от вида металлосилоксанового вулканизирующего агента, а в большей степени определяется его содержанием в композиции и температурой воздействия на поврежденный образец. При низком содержании вулканизирующего агента (до 20 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера) и при достаточно высокой температуре 200 °С пленки способны залечивать трещины шириной до 100 мкм. Увеличение содержания вулканизирующего агента до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, снижает эффективность самозалечивания. Такое же влияние оказывает снижение температуры воздействия на поврежденный образец. Исходя из результатов, полученных методом ИК спектроскопии, можно сделать вывод, что самозалечивание происходит благодаря перегруппировкам связей, вызванных наличием металлоксидных групп в материале.

Введение MQ смол (Ph) с соотношением звеньев $M:Q = 1:1$, в композиции на основе ПМФС приводит к увеличению масштабов залечивающейся трещины в полтора раза и достигает 150 мкм.

Исследовано самозалечивания материалов на основе СКТН-Д, вулканизированных метилсодержащим металлосилоксаном $Fe(3)$. Изучено поведение материалов, наполненных метилсодержащими MQ смолами. Установлено, что содержание неблокированной MQ смола приводит к ухудшению самозалечивающих свойств, вследствие образования ковалентных связей с полимерным связующим. В тоже время увеличение содержания MQ смолы с блокированными ОН группами, способствует самозалечиванию повреждений больших размеров.

Выводы

- 1) Впервые синтезирован ряд фенилсодержащих MQ сополимеров с различным соотношением M и Q звеньев, и диметилфенильными или метилдифенильными M звеньями, используемых в качестве компонентов потенциальных самозалечивающихся кремнийорганических материалов. Методами ЯМР, ГПХ, ТМА и элементного анализа показано, что изменение доли Q звена приводит к увеличению ММ и значительному изменению температуры стеклования полученных соединений.
- 2) Разработан новый метод получения микрокапсул с размерами до 500 нм с использованием силиказоля, отличающийся высокой скоростью получения микрокапсул и простотой их выделения из суспензии.
- 3) Синтезированы метилфенилсилсесквиоксановые связующие, аналогичные по составу коммерчески доступным образцам К-9 и К 2105, формирующие в процессе отверждения густосшитые сетки, и линейные полидиметил- и полиметилфенилсилоксановые олигомеры, формирующие после отверждения

разветвленными функциональными металлосилоксановыми олигомерами, эластомерные сетки с различными параметрами, использованные в работе в качестве полимерных матриц для композиций с эффектом самозалечивания.

4) Впервые получены самозалечивающиеся кремнийорганические покрытия на основе полидиметил- (СКТН-Д) и полиметилфенилсилоксановых (ПФМС) олигомеров, вулканизированных фенилсодержащими металлосилоксанами, изучены их термостойкость и физико-механические характеристики. Установлено, что наилучшими самозалечивающимися свойствами обладают материалы на основе СКТН-Д, вулканизированного диэтокси(фенил)- силоксидиэтоксижелезом и диэтокси(фенил) - дисилоксидиэтоксицирконием в количестве 10 и 20 мас. ч., и материалы на основе ПФМС, вулканизированного диэтокси(фенил) - трисилоксижелезом в количестве 10 и 20 мас. ч.

5) Показано, что введение фенилсодержащих М:Q смол в состав композиций оказывает заметное влияние на процессы самозалечивания. Наилучшие результаты достигнуты в случае использования 10-20 массовых частей MQ-сополимеров с соотношением М- и Q-звеньев, равным 1:1, не содержащих остаточных гидроксильных групп.

6) На основании изучения кинетики процесса, использования блокированных и неблокированных MQ-сополимеров, а также сопоставления густосшитых и эластомерных образцов, предложен механизм самозалечивания, согласно которому залечивание происходит с участием гидроксильных групп путем формирования водородных связей, которые постепенно переходят в ковалентные. Введение добавок MQ смол усиливает этот процесс за счет пластифицирующего эффекта и увеличения подвижности структурных фрагментов эластичной сетки.

7) Исходя из высокой термостойкости, хороших механических свойств и способности к самозалечиванию полученные самозалечивающиеся покрытия могут быть рекомендованы для использования в пищевой промышленности и в быту для изготовления покрытий выпечных форм и сковород.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах и изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Борисов К.М., Бокова Е.С., Калинина А.А., Тебенёва Н.А., Серенко О.А., Музафаров А.М. Полидиметилсилоксановые покрытия с эффектом самозалечивания // Пластические массы. -2017. –№. 11-12, -С. 43-48
2. Борисов К.М., Бокова Е.С., Серенко О.А. Сшитый полидиметилсилоксан для получения покрытий с эффектом самозалечивания // Дизайн и технологии. -2017. - №60 (102). -С.52-60
3. Борисов К.М., Бокова Е.С., Калинина А.А., Тарасенков А.Н., Паршина М.С. Самозалечивание пленок на основе полидиметилсилоксана сшитого частично фенилсилоксизамещенными металлосилоксанами // Вестник технологического университета. - 2020. -Т.23. №5. – С. 49-52.
4. Borisov K. M., Bokova E. S., Kalinina A. A., Svidchenko, E. A., Bystrova A. V., Sumina, A. M., Moeller M. and Muzafarov A. M. Formation of hollow silica spheres from molecular silica sols // Mendeleev Commun.-2020. -Vol. 30. -P. 809–811.

Патент РФ

1. Пат. 2701030 Российская Федерация, МПК В01J 13/16 (2006.01), В01J 13/18 (2006.01). Способ получения полых кремнеземных микрокапсул / Музафаров А. М., Калинина А. А., Казакова В. В., Быстрова А. В., Борисов К. М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. -№2018147588; заявл. 29. 12. 2018; опубл. 24.09.2019, Бюл. № 27 – 7 с.

Другие статьи и материалы конференций:

1. Борисов К. М., Бокова Е. С., Калинина А. А., Казакова В. В., Оболонкова Е. С., Музафаров А. М. Кремнийорганические покрытия с эффектом самозалечивания. // Сборник тезисов участников форума «Наука будущего — наука молодых» — Казань, - 2016. - Т. 2. –С.384-386
2. Борисов К. М., Бокова Е. С., Калинина А. А., Казакова В. В., Оболонкова Е. С., Музафаров А. М. Формирование эластичных микрокапсул. // Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017», Москва, Июнь 13-17, -2017. -С. 613.
3. Borisov K.M., Vokova E.S., Kalinina A.A., Muzafarov A.M. Preparation of microcapsules with a polydimethylsiloxane core. // Poster presentations XIV Andrianov Conference "Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications" June 3-6, 2018, Moscow, Russia. –P. 101.
4. Борисов К.М., Бокова Е.С., Калинина А.А., Япрынцев А.Д., Стрельцов Д.Р., Музафаров А.М. Инкапсулирование полидиметилсилоксана. // VII Bakeevская всероссийская с международным участием конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» Москва, октябрь 7-12, -2018. -С. 136.
5. Борисов К.М., Бокова Е.С., Музафаров А.М. Исследование процесса инкапсулирования с применением функциональных силанов. // Международная научная студенческая конференция «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» (ИНТЕКС-2018) Москва, -2018. - С. 232-235
6. Borisov K.M., Vokova E.S., Tarasenkov A.N., Parshina M.S., Kalinina A.A., Muzafarov A.M. Self-healed organosilicon coatings. // 8th International Bakeev conference “Macromolecular nanoobjects and polymer nanocomposites“ (Bakeev Conference-2020), 2020 Moscow, Russia, December 21-22, -2020. -P. 45