

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А.Н. КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»



На правах рукописи

Борисов Кирилл Михайлович

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С ЭФФЕКТОМ
САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ**

Специальность 05.17.06

«Технология и переработка полимеров и композитов»

Д и с с е р т а ц и я
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Бокова Е.С.

Москва-2021

Оглавление

Введение.....	3
ГЛАВА 1. Современные представления о самозалечивающихся полимерных материалах.....	6
1.1. Дефекты полимерных материалов и способы их устранения	6
1.2 Методы самозалечивания, основанные на свойствах полимерных материалов	10
1.3 Механизмы самозалечивания, основанные на высвобождении лечащего агента	16
1.4 Самозалечивание кремнийорганических полимерных материалов	22
1.5 Термостойкость кремнийорганических полимеров	35
Глава 2. Объекты и методы исследований	41
2.1.Объекты исследования	41
2.2. Методы исследования.....	42
2.3 Методики проведения синтеза и получения пленок	46
Глава 3. Синтез и характеристика компонентов композиций	50
3.1.Синтез связующих и каучуков.....	51
3.2. Синтез и исследование свойств фенилсодержащих MQ сополимеров.....	54
3.3 Получение микрокапсул с оболочкой из частиц силиказоля.	58
Глава 4. Исследование самозалечивающих свойств	66
4.1 Исследование самозалечивающих свойств плёнок на основе фенилсилсесквиоксановых связующих.	66
4.2 Исследование свойств полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиметилфенилсилоксана (ПМФС) вулканизированных фенилсодержащими металлосилоксанами и их способности к самозалечиванию.....	70
4.3 Исследование свойств полидиметилсилоксана (ПДМС) и вулканизированного метилсодержащими металлосилоксаном и их способности к самозалечиванию.....	88
Выводы.....	93
Список литература	95

Введение

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 фенилсодержащих 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 фенилсодержащими метилсилилоксанами, 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 научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы в 4 печатных работах, 3 из которых – в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК и 1 включенная в международные базы цитирования Web of Science и SCOPUS при Минобрнауки России и 1 патент.

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.

ГЛАВА 1. Современные представления о самозалечивающихся полимерных материалах

1.1. Дефекты полимерных материалов и способы их устранения

Полимеры и композиционные материалы на основе полисилоксанов находят широкое применение в качестве конструкционных материалов различного назначения, применяемых в строительстве, космической и автомобильной промышленности, авиастроении, медицине и др. Этому во многом способствуют их уникальные свойства, такие как устойчивость к воздействию как низких до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и высоких до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ температур, устойчивость к влиянию атмосферных факторов, УФ излучению, агрессивных химических сред, а также их негорючесть и нетоксичность [5].

Определяющими функциональными параметрами конструкционных материалов являются их механические характеристики такие как прочность, надёжность, долговечность и др. [6], которые в процессе эксплуатации могут ухудшаться вследствие воздействия на материал внешних факторов [7-10].

Среди внешних факторов химических, термических и др., в случае конструкционных полимерных материалов наибольшее внимание уделяется разрушениям, связанным с ударными воздействиями и циклическими нагрузками [10], вследствие которых возникают дефекты в виде трещин (рисунок 1.1).

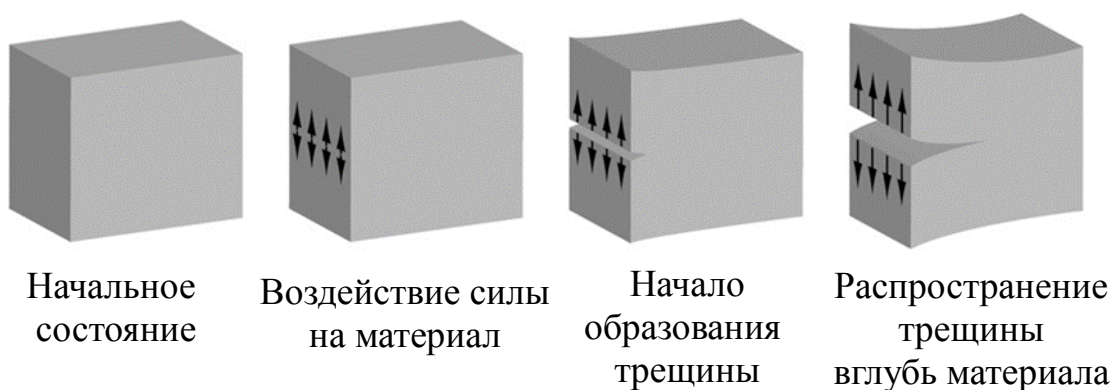


Рисунок 1.1 Схема образования трещины [11].

Механизмы распространения трещин [12-15] и процессы, протекающие в ходе разрушения материалов [16,17], к настоящему моменту достаточно хорошо

исследованы и смоделированы. И, несмотря на появление новых моделей распространения трещин [18,19], наиболее адекватные из них основаны на так называемом параметре K_{Ic} [20,21], который связывает величину разрушающих напряжений, воздействующих на образец, и длину трещины:

$$K_{Ic} = 2 \cdot \sigma_p \cdot \sqrt{\pi \cdot l} \quad (1),$$

где σ_p — разрушающие напряжения, которые следует учитывать в прочностных расчетах, при известной длине трещины.

На начальном этапе эксплуатации этот коэффициент зависит только от свойств материала, т.е. является его характеристикой:

$$K_{Ic} = [2E(\gamma + P)/(1-\mu)^2]^{0.5} \quad (2),$$

где E — модуль упругости; μ — коэффициент Пуассона; P — относительная (отнесенная к площади) работа пластического деформирования при распространении трещины, γ — относительная энергия поверхностного натяжения.

В процессе увеличения размеров трещины (рис. 1) коэффициент K_{Ic} будет меняться в зависимости от ее глубины, геометрии и материала, в котором она развивается. Глубина трещины и её геометрия изменяется в процессе нагружения материала, коэффициент интенсивности критического напряжения (K_{IQ}) увеличивается и в это же время происходит развитие трещины. В случае ударного повреждения (порождаемого равномерной нагрузкой) развитие трещины связано с максимальной интенсивностью нагрузки $K_{I\max}$. [22].

В большинстве случаев условия эксплуатации конструкционных материалов требуют устранения образовавшихся повреждений с целью обеспечения работоспособности и долговечности механизмов. Для этих целей существуют давно известные методы устранения дефектов, такие как сплавление, склеивание и отверждение смолы на месте повреждения.

Метод сплавления дает возможность многократно восстанавливать поврежденную поверхность или сплавлять новый материал с полимерной

композицией. При этом в процессе сплавления две полимерные поверхности проходят через серию переходов, включающих их перестройку, сближение, смачивание и, затем, диффузию [21,24] (рисунок 1.2).

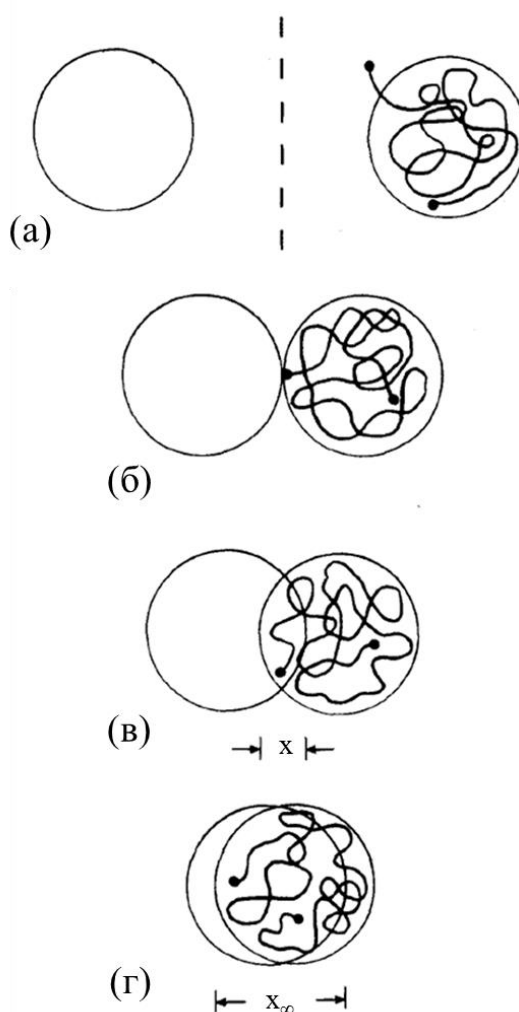


Рисунок 1.2 - Схема залечивания трещины посредством сплавления, где а - заживление трещин; б- перегруппировка; в - сближение поверхностей, смачивание и диффузия на расстояние x ; г- диффузия до равновесного состояния на расстояние x_{∞} . Пунктирная линия - плоскость трещины. [24]

Предполагается, что при этом происходит формирование разветвленной сетки между двумя полимерными поверхностями [24] и восстановление физических свойств в поврежденной области [24]. В определенный момент эти процессы заканчиваются и залечивание завершается. На эффективность залечивания влияют такие факторы, как температура сплавления [25,26], шероховатость поверхности [27,28], химическое связывание между поверхностями [29].

Сплавление чаще всего используется для восстановления термопластичных материалов, однако этот метод применим и для термореактивных матриц. Так, например, Чен в своих работах [30,32] исследовал циклоалифатические эпоксиды, содержащие третичные эфирные связи, которые могут быть термически разложены, а затем восстановлены для получения смол. Наличие эфирных связей дает возможность перерабатывать такие полимеры при относительно низких температурах [30]. Стабблфилдом [33] разработан способ соединения композитных труб с использованием эпоксидных препрегов.

В отличие от восстановления склеиванием, восстановление сплавлением заключается в замене поврежденного материала новым. Залечивание материала может быть достигнуто путём прямого прикрепления заплаты на повреждённую область [34] или удалением повреждённой области и установкой на её место заплаты [35,36]. Степень восстановления свойств залеченного материала зависит от таких факторов как поверхность раздела между материалом заплаты и залечиваемым материалом [37], присутствие в залечиваемом материале наполнителей [38,39], а также толщины заплаты [35,40].

Третий способ залечивания полимеров и полимерных композитов - это метод отверждения смолы на месте повреждения. Фактически, некоторые методы склеивания включают в себя прямое добавление неотвержденной смолы на определённый участок исходного полимера [37-39]. Несшитая смола диффундирует в поврежденную область и в дальнейшем удерживает заплатку на месте [41]. Этому методу залечивания уделено относительно мало внимания и результаты большинства публикаций носят противоречивый характер [42-44].

Во всех рассмотренных случаях восстановления материалов место залечивания обычно становится самым слабым. Кроме этого для всех перечисленных методов проблематичной является ситуация, когда повреждения не доступны для таких видов залечивания. По этой причине актуальным является создание материалов, которые могли бы подвергаться самозалечиванию на микро- и наноуровнях, тем самым предотвращать разрушения и восстанавливать физико-механические характеристики материала.

Существует ряд подходов к разработке современных самозалечивающихся материалов. Однако все их можно разделить на те, в которых процесс восстановления происходит благодаря повторному образованию связей (ковалентных, ионных, водородных), и тех, где самозалечивание обеспечивается высвобождением предварительно добавленного лечащего агента. Независимо от типа залечивания система должна инициировать этот процесс в ответ на внешнее воздействие - оптическое, [45-51] тепловое [52-55] электрическое [56,57], химическое [58,59] и др. При этом чаще всего таким триггером выступает механическое повреждение материала. Во всех случаях микроскопическая трещина в материале устраняется до начала её распространения и, следовательно, происходит предотвращение образования потенциального дефекта.

1.2 Методы самозалечивания, основанные на свойствах полимерных материалов

Методы самозалечивания, основанные на специфических свойствах полимеров или композиционных материалов на их основе, это методы, которые обуславливают восстановление повреждений при воздействии определённых внешних факторов (солнечного света, воздействие температуры, изменение значения pH и др.).

Одним из таких методов является самозалечивание в полимерах, содержащих ионные группы. Согласно современным представлениям в области химии, иономеры – это полимеры, содержащие не менее 15 мольных процентов ионных групп вдоль полимерной цепи [60]. Несмотря на то, что эти полимеры существуют с 1960-х гг, изучение процессов их самозалечивания началось относительно недавно. В частности, в работах [61,62] была рассмотрена способность к самозалечиванию иономеров, представляющих собой сополимеры этилена с метакриловой кислотой (ЭМК) (рисунок 1.3) после высокоскоростного удара.

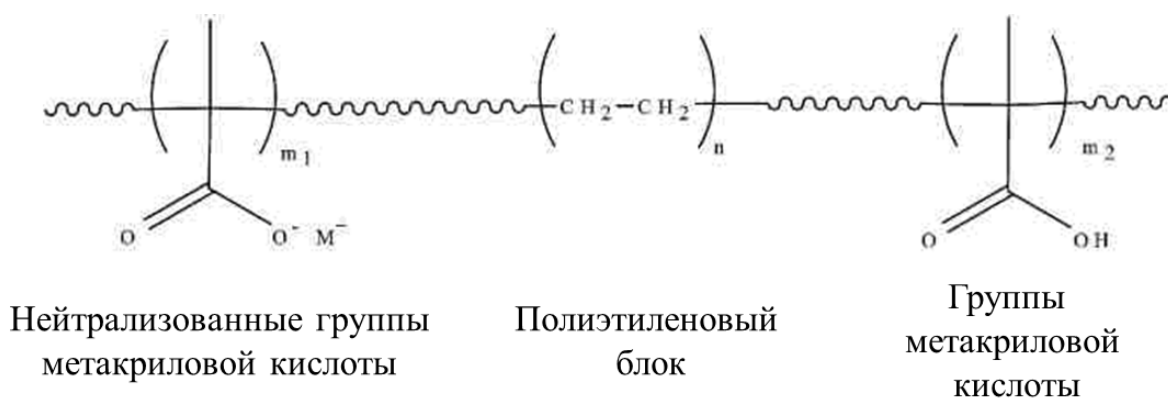


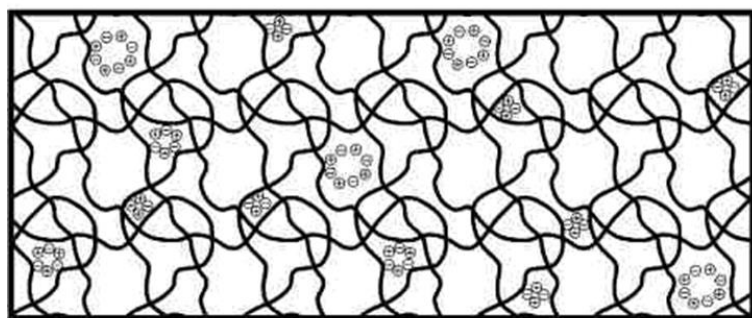
Рисунок 1.3 Структура частично нейтрализованного иономера ЭМК. Где M^+ - катион натрия, калия, цинка, меди или железа [61,62]

В 2001 Фолл [61] рассмотрел процесс самозалечивания в ответ на сверхскоростной удар для образцов, не содержащих ни одного, либо содержащих различный объем ионных компонентов: Nucrel[®] 925: ЭМК статистический сополимер, содержащий 5,4 мол. % групп метакриловой кислоты; Surlyn[®] ЭМК статистический сополимер, содержащий 5,4 мол. % групп метакриловой кислоты с нейтрализованными катионами натрия метакрильными группами; Surlyn[®] 8940 содержит 30 % нейтрализованных катионами натрия метакрильных групп; Surlyn[®] 8920 содержит 60 % нейтрализованных катионами натрия метакрильных групп; React-A-Seal[®] иономер, основанный на Surlyn[®] 8940 и закупленный из-за его способности к самозалечиванию после сверхскоростного удара.

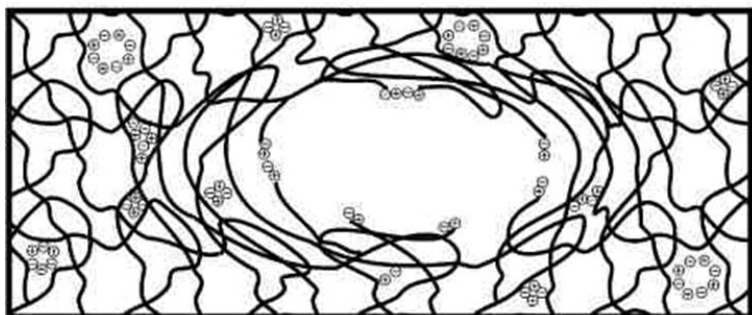
Все вышеперечисленные образцы показали одинаковую эффективность самозалечивания, несмотря на то, что Nucrel[®] 925 не содержал каких-либо ионных групп. Самозалечивание происходило почти мгновенно после появления отверстия. Важно, что эффект самозалечивания проявлялся у материалов ЭМК не только в маленьких трещинах, но и в круглых отверстиях с диаметрами в несколько миллиметров. Автор пояснял: «Даже когда рептационные движения молекул могут преобладать над взаимной диффузией полимерных поверхностей, они не должны вызывать широкомасштабные движения, необходимые для приведения поверхности в исходное состояние в случае самозалечивания пробитых отверстий в ЭМК материалах» Фолл предполагает, что: «.....ионные компоненты и их упорядоченное/неупорядоченное движение являются движущей

силой процесса самозалечивания» [61]. Им была высказана гипотеза о том, что самозалечивающий ответ связан с ионной агрегацией и оплавления этих полимеров. Самозалечивание происходит, если достаточное количество энергии переходит в полимер самим ударом или нагреванием и, как было указано выше, упорядоченное/неупорядоченное движение приводит к разрушению агрегатов. После образования отверстия ионные агрегаты имеют тенденцию разупорядочиваться и перекрывать отверстие. Однако гипотеза не в состоянии объяснить наблюдаемое самозалечивание в Nucrel® 925, в образце которого явный недостаток ионных агрегатов. Несмотря на это, авторы утверждают о присутствии в образце слабой агрегации. По этой причине некоторые вопросы остаются без ответов в случае самозалечивания Nucrel® 925.

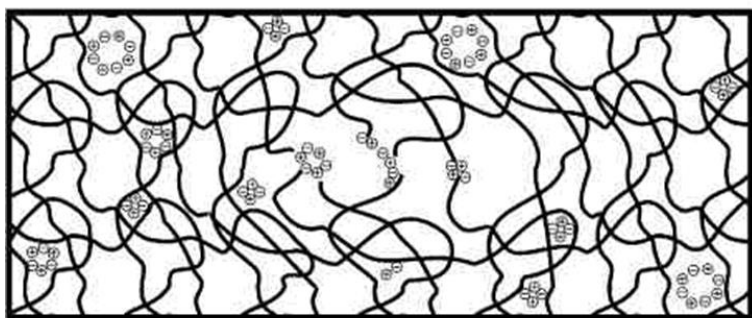
Также интерес представляет исследование, в котором при нагревании образцов до 70 °C становилось понятно, что такая температура скорее блокирует процесс самозалечивания, чем способствует ему [62]. Этот необычный феномен был объяснен следующим образом, что при повышенной температуре, энергия удара рассеивается быстрее и на заполнение отверстия, расплавленным в месте удара полимером не хватает времени. Самозалечивание повреждений в иономерах ограничено еще и нижним пределом температуры (—25 °C), при которой наблюдается крайне низкая степень расплавления полимера в районе повреждения [63]. Два главных требования, необходимых для достижения самозалечивания в иономерных полимерах, это необходимость подплавления полимера по краям образовавшегося отверстия и достаточный уровень эластичности полимерного материала для устранения образовавшегося отверстия (рисунок 1.4).



Неповреждённая
полимерная сетка



Образование
повреждения



Самозалечивание повреждения
при помощи
агрегации ионных групп

Рис. 1.4 Механизм заживания иономеров [61-63]

Несмотря на неосуществимость самозалечивания при повышенных температурах, эти иономеры представляют класс самозалечивающихся материалов, которые могут подвергаться многократному восстановлению без введения дополнительных заживающих агентов.

Следующим методом самозалечивания является метод, в основу которого положена реакция Дильса Альдера. В этом методе самозалечивания полимер содержит ковалентные сшивки, которые предназначены для проведения четко определенных и полностью обратимых реакций разрыва связи и образования новых связей в ходе реакции $[4+2]$ - циклоприсоединения Дильса – Альдера (рисунок 1.5). Как следствие, материал в восстановленной зоне может быть химически идентичен материалу в объеме полимера.

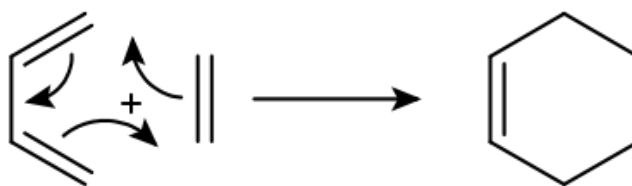


Рисунок 1.5 Схема реакция [4+2]-циклоприсоединения между диеном и сопряженным диенофилом [64]

В работе [64] авторы Стивенс и Дженкинс сообщили о разработке прозрачного полимерного материала, который получается в ходе реакции Дильса – Альдера между диеном (фуран) и диенофилом (малеимид).

Обратимость реакции Дильса-Альдера [65] была успешно использована группой Вудла при создании самозалечивающихся полимеров. Они выдвинули гипотезу, согласно которой распространение трещины приводит к разрыву ковалентных связей внутри аддукта Дильса-Альдера. Далее, используя обратимость реакции, повторное нагревание образца до температур более 120 °С в инертной атмосфере в течение 2 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры, позволило образовывать новые ковалентные связи и тем самым залечивать полимерный материал. Согласно данным, полученных после испытаний на разрыв, эта методика привела к созданию материала, который показал 57% эффективность самозалечивания.

Эффективность залечивания материалов, полученных с использованием этого подхода, впоследствии была увеличена до 87% путем включения в систему бис-диенофила для получения сшитого полимера [66]. Существенно, что эффективность залечивания такого оптимизированного материала оставалась выше 80%, после неоднократно повреждения на одном и том же участке.

Залечивающие системы, которые используют обратимость реакции Дильса-Альдера, были описаны Лиу и соавторами [67]. Они использовали систему из трисамалимида и трисфурана для получения гидроксифункциональной смолы. Как указывают авторы: «Полимер получали путем осаждения мономеров из раствора ацетона на алюминиевую пластину. После выпаривания растворителя, мономеры сшивали при нагревании до 50 °С в течение 12 часов.

Самозалечивающие свойства полученной пленки исследовали с помощью микроскопического анализа. Было выявлено, что разрез, образованный лезвием ножа на поверхности пленки, можно устранить путем термической обработки при 50°C в течение 12 часов или при 120°C в течение 20 минут, что приводит к образованию ковалентных связей в ходе реакции циклоприсоединения».

В 2009 году в исследовании Броукхуса [68] сообщалось о полимере, имеющем кетонную группу и о его способности вступать в реакцию циклоприсоединения Дильса-Альдера с бис-малеимидом, с получением новой сшитой сетки. Самозалечивающая способность, такого сшитого полимера была проверена путем измельчения образца с последующим прессованием порошка при 120°C в течение 20 минут для получения нового материала. Трехточечные испытания на изгиб продемонстрировали способность восстанавливать свою первоначальную микроструктуру даже после нескольких циклов залечивания (рисунок 1.6).

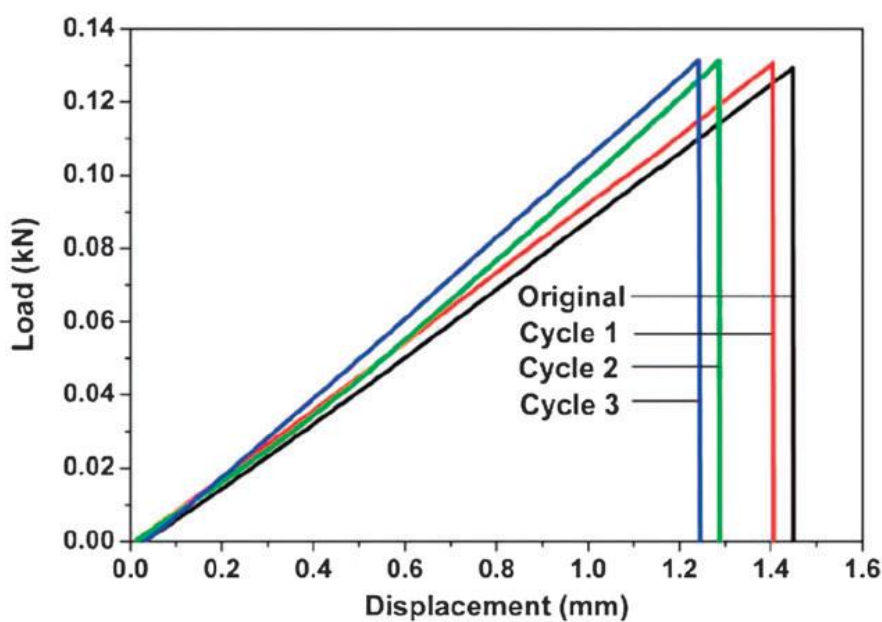


Рисунок 1.6 графики зависимости изгиба от приложенной нагрузки после трёх циклов залечивания [68]

Очевидно, что любая обратимая реакция образования ковалентной связи может быть использована для получения залечивающегося материала. Один из примеров был описан Чунгом и его коллегами, которые синтезировали ПММА с циклобутандиальными сшивками [69]. Согласно данным, сшивание

индуцировалось обратимым $[2 + 2]$ циклоприсоединением между циннамоильными группами, для получения фотохимически залечивающегося полимера». Было высказано предположение, что внешнее напряжение может вызвать раскрытие высоко напряженных циклобутандиальных поперечных связей (энергия деформации $26,4 \text{ ккал. Моль}^{-1}$) [70] и привести к образованию соответствующего прекурсора циннамоила. Облучение поврежденного материала ультрафиолетовым излучением (с длиной волны около 280 нм) способствует протеканию реакции $[2 + 2]$ циклоприсоединения. Анализ крекингованных и залеченных образцов, показал эффективность самозалечивания равную 20%, когда материал одновременно нагревался до 100°C и подвергался фотооблучению в течение 10 минут.

Кардинально отличающимися методами самозалечивания, являются методы, в которых происходит наполнение полимерной матрицы компонентами, содержащими залечивающие агенты, высвобождаемые в результате повреждения материала.

1.3 Механизмы самозалечивания, основанные на высвобождении лечащего агента

Рассмотрим два механизма самозалечивания полимерных материалов с использованием наполненных трубок и микрокапсул.

Первый механизм является ближайшим аналогом биологических систем, согласно ему, в материале «организована» сеть каналов, подобная сосудистой сети растений и животных, по которой требуемые химические вещества могут циркулировать до места повреждения. Здесь для переноса лечащего агента используются полые трубки или системы с волокноподобной структурой (рисунок 1.7).

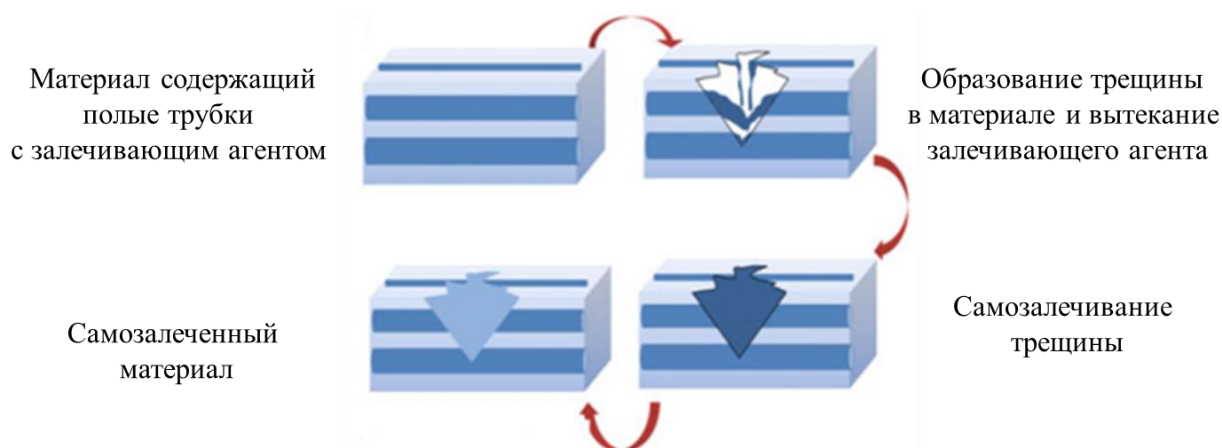


Рисунок 1.7 Схема самозалечивания с помощью васкулярных структур [71].

Изначально данная концепция была применена для восстановления характеристик бетона. Далее она распространилась и на полимерные материалы.

В 1999 Мотуку [72] изучал отклик на слабые удары самозалечивающихся покрытий на основе эпоксидной или винилэфирной матриц (виниловый эфир 411-C50 или эпоксидная смола EPON-862), содержащих полые наполненные трубки, армированные твердым промышленным стеклом S-2. Покрытия, содержащие одну, две или три трубки были изготовлены с помощью литья под вакуумом. Авторы в своей публикации отмечали, что: «Среди используемых материалов, стеклянные трубки (т.е. боросиликатное стекло или флинтглас - сорт оптического стекла, обладающего большим показателем преломления) более предпочтительны, чем медные или алюминиевые, поскольку их объединение не влияло на тип ударного разрушения полученного материала, и они разрушались при малых уровнях нагрузки, когда происходило только видимое повреждение. Из результатов можно сделать вывод, что число и пространственное расположение трубок влияет на структуру и ответ на удар самозалечивающихся покрытий. Увеличение расстояния между трубками и использование трубок с более маленьким диаметром устраняет проблему пор, проявляющуюся в процессе изготовления. Сравнивая используемые для хранения химических агентов трубки с относительно большим диаметром (более 1,15 мм) и трубки (с диаметром 12 мкм), установлено, что первые являются причиной нежелательного

концентрирования нагрузки, что приводит к возникновению разрушений внутри структуры композиции».

В целом преимуществами метода использования нанотрубок является возможность непрерывной подачи лечащего агента к повреждению, использование большого объема лечащего вещества, а также принцип многократного применения. К недостаткам относится трудность интегрирования нанокапсул в полимерную матрицу.

Механизм самозалечивания с использованием наполненных микрокапсул (метод микроинкапсулирования) является одним из самых распространенных и исследуемых методов для придания материалу свойства самозалечивания. Этот метод объединяет инкапсуляцию лечящих агентов и распределение катализатора, если это необходимо, внутри полимерной матрицы. Суть метода состоит в том, что образовавшаяся в материале трещина по ходу своего роста разрушает микрокапсулы, что приводит к высвобождению из них лечащего агента, который под действием капиллярных сил заполняет полость трещины (рисунок 1.8). Процесс самозалечивания происходит в 4 этапа: хранение лечащего агента; его высвобождение; распределение лечащего агента в повреждении; устранение повреждения. Последующая химическая реакция с участием залечивающего агента, устраняет повреждение и предотвращает его дальнейший рост.

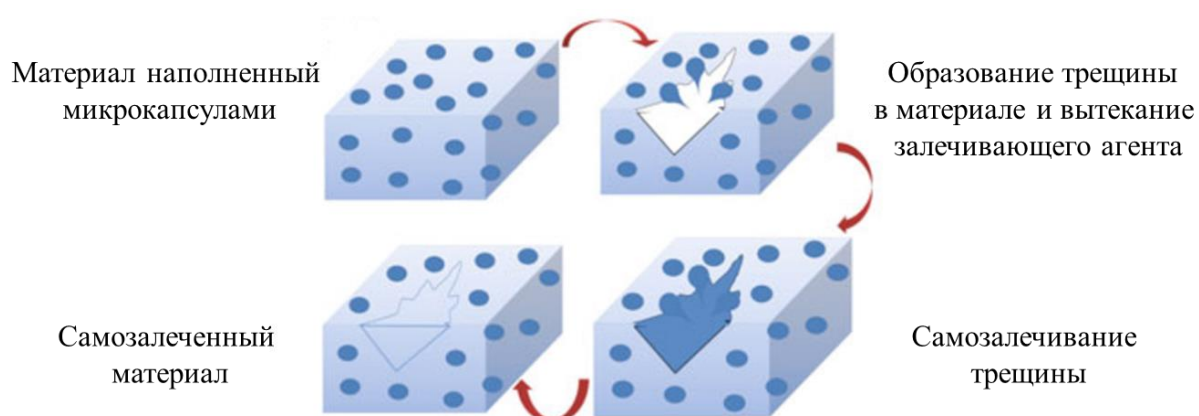


Рисунок 1.8 - Схема самозалечивания с помощью микрокапсул [71]

Для успешной реализации этой концепции на первом этапе требуется защиты либо лечащего агента, либо катализатора, либо их обоих, а также подбор

подходящего прекурсора для получения микрокапсул. Залечивающий агент и (или) катализатор должны быть: легко инкапсулируемыми; оставаться стабильными и реакционно способными длительное время в различных условиях; быстро реагировать на повреждение.

В итоге микрокапсулы должны обладать достаточной прочностью, оставаясь невредимыми в процессе переработки полимера, разрушаться только при возникновении трещины, быть способными высвободить залечивающий агент или катализатор в область трещины и иметь минимальное негативное влияние на свойства полимерной матрицы в которой они распределены.

Значительный прогресс в области самозалечивания полимерных материалов был достигнут после работы Уайта в 2001 году. В этом исследовании был изготовлен материал из эпоксидной смолы, который содержал распределённый в матрице катализатор Граббса и микрокапсулы, наполненные дициклопентадиеном (ДЦПД) (рисунок 1.9) [4].

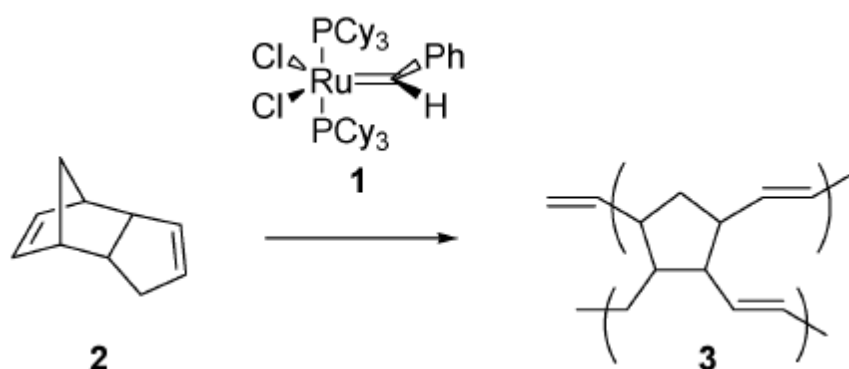


Рисунок 1.9 - Реакция каталитического раскрытия цикла и последующей полимеризации дициклопентадиена (2) под действием катализатора Граббса (1) [4]

В этой системе процесс самозалечивания инициируется, когда фронт трещины повреждает микрокапсулу, высвобождая тем самым залечивающий агент. Залечивающий агент под действием капиллярных эффектов попадает в трещину, где происходит его полимеризация. В результате в пределах трещины образуется новый сшитый полимер (3), который предотвращает дальнейшее разрушение материала.

Однако залеченный таким образом материал восстанавливал свои физико-механические характеристики только на 75%. В связи с этим такой материал был предрасположен к дальнейшему разрушению в более слабой восстановленной зоне, а не в неповрежденных областях. Также проблемой являлась высокая стоимость катализатора и его стабильность в эпоксидной матрице.

Чтобы преодолеть эти два недостатка, Уайт и его сотрудники разработали самозалечивающийся материал второго поколения, основанный на принципе пространственного разделения лечащего агента и катализатора. [73]. Эта система использует легкодоступные и относительно недорогие компоненты - полидиметилсилоксан и линейный полиэтоксисилоксан, между которыми проходит реакция поликонденсации в присутствии оловянного катализатора. Трещина, распространяющаяся через материал, высвобождает катализатор из полиуретановых микрокапсул, что приводит к быстрой поликонденсации силоксановых прекурсоров с образованием сшитого полимера в поврежденной зоне. Гидрофобная природа лечащих агентов на силоксановой основе позволяет материалу оставаться стабильным во влажных средах. Однако эффективность восстановления такой системы составляла всего 24%.

Системы ДЦПД/катализатор с содержанием инкапсулированного ДЦПД 10-25 масс. % и катализатора Граббса – 2,5-5 масс. % исследовались в большом количестве работ, где применялись микрокапсулы с диаметрами от 50 до 460 мкм [74-80]. Катализатор Граббса представляет собой пурпурный порошок склонный к агломерации. Возможность его применения и эффективность для залечивания трещин зависит от типа полимерной матрицы, вида лечащего агента, размера частиц катализатора и его количества [81]. В работе [81] предполагают, что наибольшая эффективность залечивания достигается при размере частиц катализатора, равном 180-335 мкм. Джонс [82] показал, что морфология катализатора Граббса зависит от кинетики его растворения, термической стабильности и стойкости к дезактивации под действием аминных отвердителей, содержащихся в эпоксидной матрице. Уменьшение размеров частиц катализатора способствует ускорению его растворения в ДЦПД мономере. Однако мелкие

частицы не обеспечивают увеличения эффективности отверждения, так как более подвержены дезактивации под действием аминных отвердителей, таких как диэтилентриамин (ДЭТА), содержащихся в эпоксидной матрице [83-86]. Таким образом, для достижения оптимальной эффективности залечивания необходим баланс между конкурирующими факторами - защитой катализатора от дезактивации путём увеличения размеров его кристаллов и увеличением скорости его растворения в залечивающем агенте за счет уменьшения размеров кристаллов.

Рул и др. [87] предложили для устранения проблемы дезактивации, вводить катализатор Граббса в эпоксидную матрицу в оболочке из полимерного воска. Этот метод заимствован из фармацевтики [88]. Средний диаметр катализатора, инкапсулированного в восковую оболочку колеблется от 50 до 150 мкм. ^1H ЯМР анализ доказал, что инкапсулирование катализатора Граббса защищает его от дезактивации ДЭТА отвердителем с сохранением его активности на уровне 69%. Авторы также заявили: «... что инкапсулированный катализатор более равномерно распределяется внутри эпоксидной матрицы, несмотря на трудность объяснения того, как гидрофобный воск совмещается с более гидрофильной эпоксидной матрицей».

Другой вид микроинкапсулирования был запатентован Скипором [89], описавшим принцип присоединения молекул катализатора к внешней стороне микрокапсул, заполненных залечивающим агентом. Расположение катализатора вблизи высвобождающегося агента повышает эффективность самозалечивания. Второй патент был опубликован годом спустя [90]. В нем Шейфер модернизировал процесс самозалечивания, устранив необходимость использования катализатора путём прямого сшивания лечашего агента с полимерной матрицей.

В ещё одной разновидности метода микроинкапсулирования вместо катализатора Граббса используется фото-активируемый катализатор. Принцип фотоинициирования процесса самозалечивания является потенциально крайне привлекательным, поскольку реакция является высокоскоростной и протекает при обычных условиях. В 2003 Шрирам [91] предложил самозалечивающуюся

систему на основе фотоинициируемой обменной полимеризации с раскрытием цикла (ФОПРЦ) норборнена (НБЕ) или ДЦПД. Эта работа послужила примером усовершенствования классического метода свободнорадикальной обменной полимеризации с раскрытием цикла (ОПРЦ), где катализатор может быть легко синтезирован в больших количествах, а ФОПРЦ протекает с очень высокой скоростью (<5 мин) и минимальным изменением объема.

Подобный механизм применяется и в исследовании [92], в котором в микрокапсулы из диоксида кремния инкапсулирована смесь мономеров и фотоинициатор реакции полимеризации. Авторы предполагают, что такие материалы имеют большие перспективы для применения в аэрокосмической отрасли, учитывая высокие показатели термостабильности диоксида кремния.

1.4 Самозалечивание кремнийорганических полимерных материалов

Кремнийорганические полимеры относятся к соединениям, способным проявлять самозалечивающие свойства. При этом механизм самозалечивания может быть реализован как за счёт собственных свойств полимера, так и путем наполнения полимерной матрицы заранее инкапсулированным залечивающим агентом. Однако количество публикаций по этой тематике заметно меньше, чем по самозалечиванию полимеров на основе углерода, особенно в части применения метода инкапсулирования.

В работе [93] описано самозалечивание полидиметилсилоксанового (ПДМС) материала, наполненного микрокапсулами, содержащими ПДМС с винильными и гидридными группами, а также платиновый катализатор. В ходе высвобождения этих агентов происходит реакция гидросилилирования, полимер сшивается, образуя «клин» в объёме трещины.

В исследовании [94] показано фотоинициируемое самозалечивание полисилоксанового полимера, полученного поликонденсацией тетраэтоксисилана (ТЭОС) и сополимера полидиметил- и метилфенилсилоксана, содержащего мочевиноформальдегидные микрокапсулы, наполненные полидиметилсилоксаном (ПДМС) с метакрилоксипропильными концевыми группами и фотоинициатором реакции полимеризации. При повреждении

материала происходит разрушение капсулы и высвобождение залечивающей системы, которая под действием УФ излучения способна полимеризоваться в объёме повреждения. Эта система использовалась авторами как защитное покрытие для бетона, её преимуществами является экологичность и отказ от применения катализатора для инициирования реакции полимеризации лечащего агента.

Также с целью придания материалам самозалечивающих свойств могут использоваться наполненные микротрубки. В работе [95] сообщается о эластомером композите, содержащем полые стеклянные микротрубки, наполненные залечивающей системой, включающей алкин, тиол и фотоинициатор (рисунок 1.10). При повреждении такого материала из трубки высвобождаются фотоактивные лечащие агенты и под воздействием ультрафиолетового излучения происходит сшивка полимера в месте повреждения.

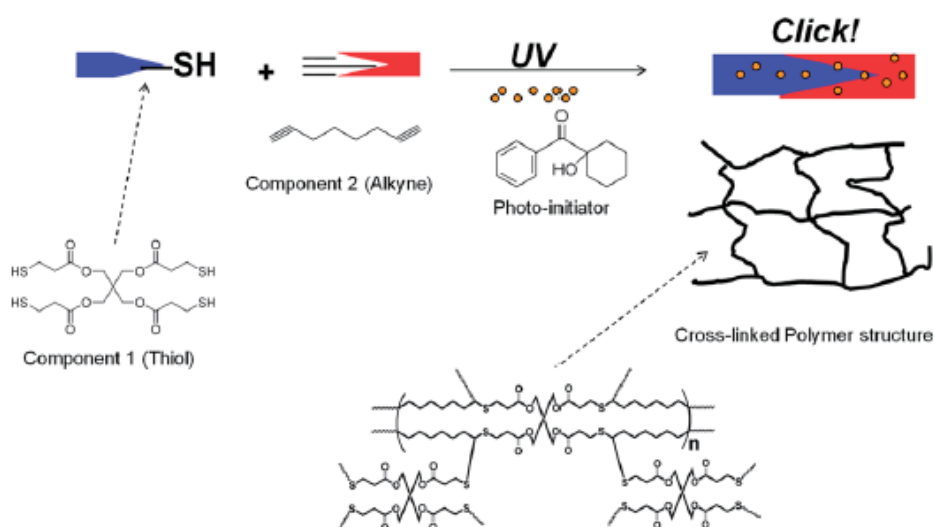


Рисунок 1.10 - Схема реакции между тиолом и алкином с получением сшитого полимера [94]

Авторы отмечают, что в образцах, хранящихся в отсутствие воздействия ультрафиолетового излучения не наблюдается разложения реагентов или преждевременной химической реакции между ними и процесс самозалечивания возможен даже через месяц после наполнения системы.

Тот же принцип, но с применением двух видов, наполненных нанотрубок, используют в работе [96]. Одни из них наполнены гидрид содержащим ПДМС

другие, винил содержащий ПДМС в смеси с платиновым катализатором. Оба вида нанотрубок получают с помощью электроспиннинга. Оболочка формируется из раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде. При повреждении трубок их содержимое попадает в объём повреждения, смешивается, что приводит к протеканию реакции гидросилилирования, в результате которой происходит сшивание полимера в области повреждения. Авторы заявляют, что в таком материале эффективно самозалечиваются даже сквозные повреждения, что актуально для защиты металлов.

К методам с применением инкапсулированных агентов можно отнести такие, где происходит распределение макрокапель жидкостей в полимерной матрице, которые перетекают в объём повреждения в случае его появления. В исследовании [97] было изучено поведение супрамолекулярного геля на основе сополимера ПДМС и мочевины. В результате его получения образуется полимерная сетка, сшитая водородными связями (рисунок 1.11), играющая роль каркаса геля. В качестве инкапсулируемой в гель жидкости было использовано силиконовое масло.

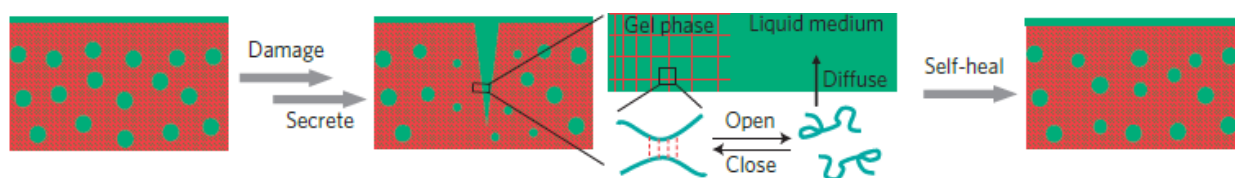


Рисунок 1.11 - Схема самозалечивания геля [96]

Концепция, использованная авторами, позиционируется как весьма перспективная из-за возможного использования широкого круга полимеров и виде жидкостей, способных к миграции и к сшиванию с образованием водородных связей.

Аналогичная идея самозалечивания рассмотрена в работе [98], где в качестве диэлектрического актюатора использовалась силиконовая губка, содержащая силиконовое масло. При электрическом пробое силиконовое масло вытекало в образовавшееся повреждение, восстанавливая диэлектрические свойства материала (рисунок 1.12).

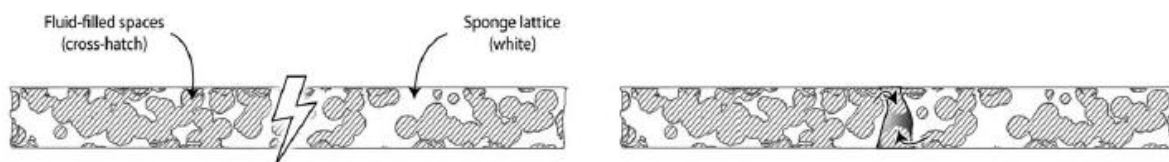


Рисунок 1.12 - Схема самозалечивания геля после пробоя [97]

Самозалечивание силиконовых актюаторов также было исследовано в работе [99]. В качестве объекта исследования выступала ПДМС матрица, на поверхности которой находился слой графитового электрода. Количество графита варьировалось от 5 до 20 %. При подводе напряжения к такому композиту повреждения исчезали в течение нескольких секунд.

Переходя от методов самозалечивания с использованием инкапсулированного агента к методам, задействующим собственные возможности материала, стоит упомянуть необычный метод [100], в котором описано самозалечивание тонких плёнок с ламеллярной структурой на основе диоксида кремния и катионного ПАВ, содержащего четвертичные аммониевые группы (рисунок 1.13). Сам материал имел слоистую структуру, в которой между слоями диоксида кремния располагались молекулы ПАВ. Структура такого нанокompозита обуславливает возможность перегруппировки силоксановых слоёв во влажной среде. Авторы заявляют, что такой материал способен залечивать трещины до 1.5 мкм шириной.

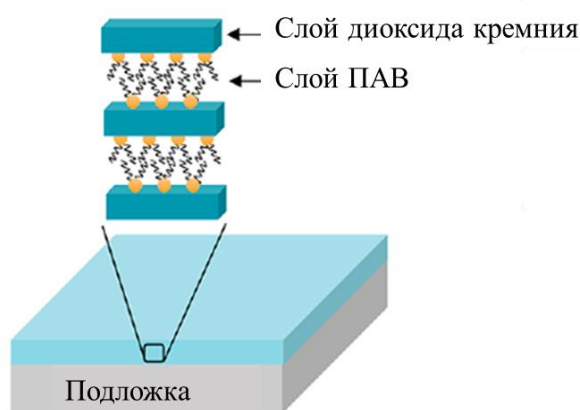


Рисунок 1.13 - Схема ламеллярной структуры полимерного покрытия [99]

Исследователи [101] заявляют об обнаружении самозалечивающих свойств полимеров, синтезированных путём сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана (Д4) и бис гептаметилциклотетрасилоксанилэтана

(бис-Д4). Эти «живые» реакционноспособные полимеры не нейтрализуются под воздействием внешних факторов таких как вода, кислород, CO_2 . При нагревании до $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов материал из такого полимера способен восстанавливать свою прочность на уровень сравнимый с неповреждённым материалом. Плотность поперечных связей таких «живых» полимеров можно регулировать соотношением D4 - бис-D4, а плотность активных концов цепей определяется соотношением инициатор-мономер.

Другим подходом для реализации самозалечивания кремнийорганических полимерных материалов, является использование возможности перегруппировки водородных связей. Так, например, в работе [102] был получен гидрогель на основе полигидроксиэтилакрилата и продукта конденсации метилтриэтоксисилана (МТЭС). В результате воздействия ультрафиолета начиналась реакция полимеризации гидроксиэтилакрилата, далее протекал золь-гель процесс, в результате которого полученный полигидроксиэтилакрилат частично сшивался с кремнийорганической матрицей, с образованием ковалентных и более частых водородных связей между ними. При повреждении такого материала и последующем воздействии высоких значений давления, водородные связи перегруппировывались и происходил процесс самозалечивания (рисунок 1.14).

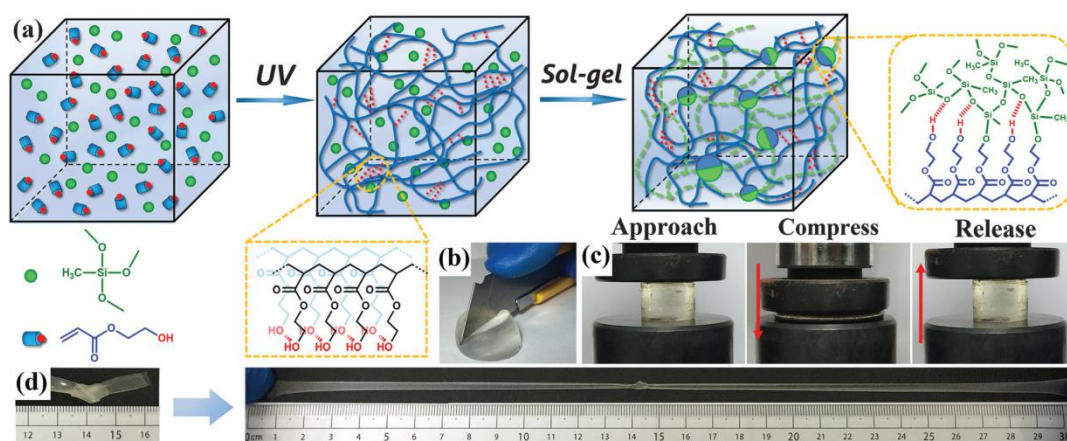


Рисунок 1.14 - Схема самозалечивания гидрогеля [101]

В работе [103] для самозалечивания также использовался принцип перегруппировки водородных связей. Изначально использовался низкомолекулярный ПДМС с концевыми гидроксильными связями, далее он был

модифицирован диэтилентриамином, а затем мочевиной. В результате был получен полимер с большим количеством функциональных групп, способных к образованию водородных связей.

Авторы [104] использовали ПДМС с аминопропильными заместителями. В итоге, полученный полимер имел группы, способные к образованию водородных связей, и проявлял самозалечивающие свойства (рисунок 1.15). Восстановление физико-механических характеристик происходило в течение 48 часов при комнатной температуре. Авторы показали, что при введении в такой полимер модификатора 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотиазолин-3, материалы на его основе являются перспективными в роли антиобрастающих покрытий в среде морской воды.

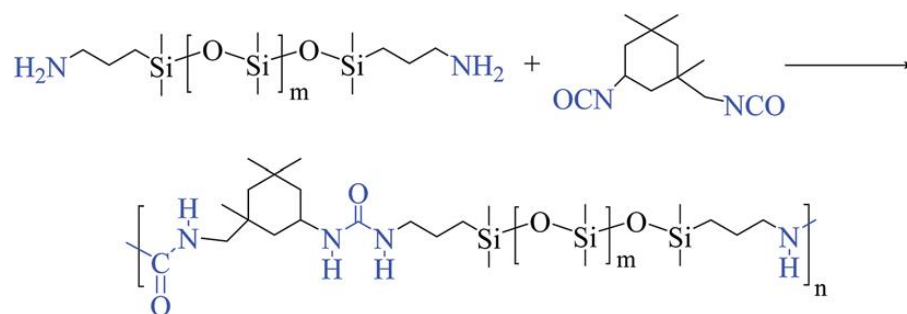


Рисунок 1.15 - Схема реакции получения модифицированного ПДМС [103]

В работе [105] рассмотрен способ модифицирования ПДМС компонентами, способными придать полимерной матрице самозалечивающие свойства за счёт образования водородных связей. В качестве модификатора для ПДМС был использован сополимер 6-метил-2-уреидо-4-пиримидона и метакрилата. Было обнаружено, что деформация при растяжении и напряжение при деформации в результате залечивания материала при температуре 55 °С меньше чем у неповреждённого материала, в то время как у материала, залеченного при температуре 70 °С, эти показатели выше. В работе были изготовлены композитные материалы на основе данного полимера и частиц оксида железа (Fe_3O_4). В результате действия переменного магнитного поля на частицы Fe_3O_4 материал нагревался и происходило залечивание повреждений, однако такой метод был не столь эффективным как при обычном нагреве, деформация при

растяжении и напряжении при деформации у залеченных образцов были ниже чем у неповреждённого образца.

В работе [106] описан гель на основе ПДМС с концевыми ацилгидразиновыми группами. Эластомер обладает высокими показателями самозалечивания. Реологические исследования показали, что при температуре порядка 80 °С в системе происходит обратимый переход. Посредством сравнительного изучения процесса гелеобразования не эквимольной системы и температурного отклика эластомера, было высказано предположение, что этот обратимый переход соответствует диссоциации и восстановлению водородных связей между ацилгидразиновыми группами. При повреждении и последующим нагревании, такой эластомер способен заново образовывать водородные связи и тем самым залечивать повреждения.

Еще одним способом самозалечивания является процесс, вызванный реакцией Дильса–Альдера. Эта реакция хорошо изучена на примере широкого круга полимеров [64-69]. Данный подход мало исследован на силоксановых матрицах, при этом существует ряд отдельных статей посвященных данной проблематике.

В работе [107] описано получение самозалечивающегося материала на основании реакции Дильса–Альдера. Для получения материала цепи ПДМС были модифицированы малеимидными соединениями, а роль сшивающего агента играл тетраметилдисилоксан с фурановыми концевыми группами. В конечном итоге между малеимидными группами (диенофил) и фурановыми группами (диен) проходила реакция Дильса–Альдера с получением сшитого материала. При воздействии повышенных температуры давления на повреждённый материал происходила повторная реакция Дильса–Альдера с образованием ковалентных связей, приводящая к устранению повреждения. Аналогичный подход использовался в работе [108].

Существуют примеры использования этого метода, когда частицы модифицированы одной из функциональных групп, участвующих в реакции Дильса–Альдера [109]. В данном случае ПДМС модифицирован

малеимидпропильными функциональными группами, а в качестве сшивающего агента используются частицы диоксида кремния, модифицированные 2-фурил-(ундеценил)-11-триэтоксисилан (рисунок 1.16)

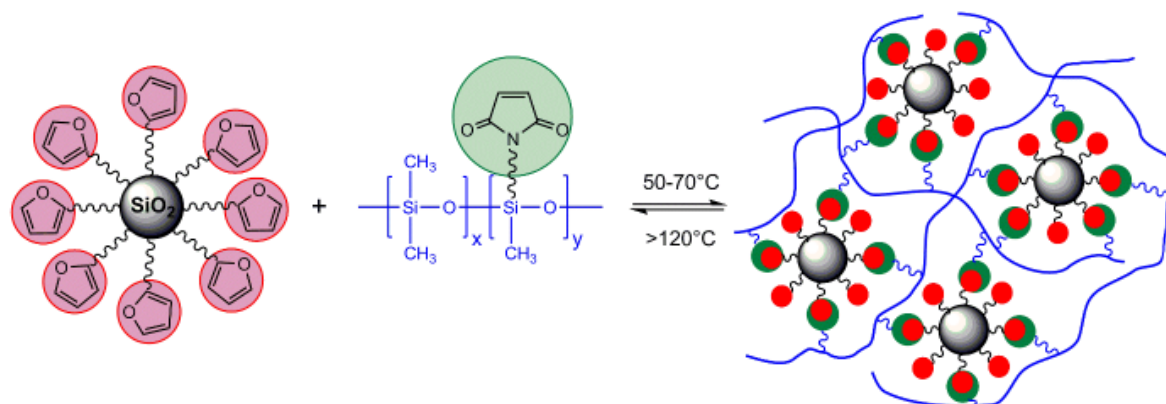


Рисунок 1.16 - Схема самозалечивания в ходе реакции Дильса-Альдера с использованием модифицированных частиц диоксида кремния [108]

На поверхность такого материала был нанесен разрез (имитация трещины), который после нагревания образца при температуре 60 °С в течение 1 часа и 120 °С в течение 15 минут практически не изменился. Также в область разреза была добавлена капля хлороформа и после нагревания материала при температуре 60 °С в течение 1 часа трещина полностью исчезла. По-видимому, в первом случае материал был слишком жёстким и цепям не хватало подвижности для залечивания. При добавлении хлороформа материал набухал, что вероятно приводило к процессу самозалечивания.

Существуют и другие механизмы самозалечивания, основанные на перегруппировках химических связей, в том числе и координационных.

Так, один из таких методов использовали в работе [110]. В ней полидиметилсилоксановая цепь была модифицирована бороксиновыми группами, которые в дальнейшем участвовали в сшивании полимера. Такой полимер проявлял самозалечивающие свойства при контакте с водой. При появлении повреждения и его последующего контакта с водой образовывались диссоциированные группы борной кислоты, которые в дальнейшем конденсировались в бороксиновые сшивки. Нагрев до 70 °С ускорял процесс самозалечивания, и он достигал 95% в течение 5 часов (рисунок 1.17).

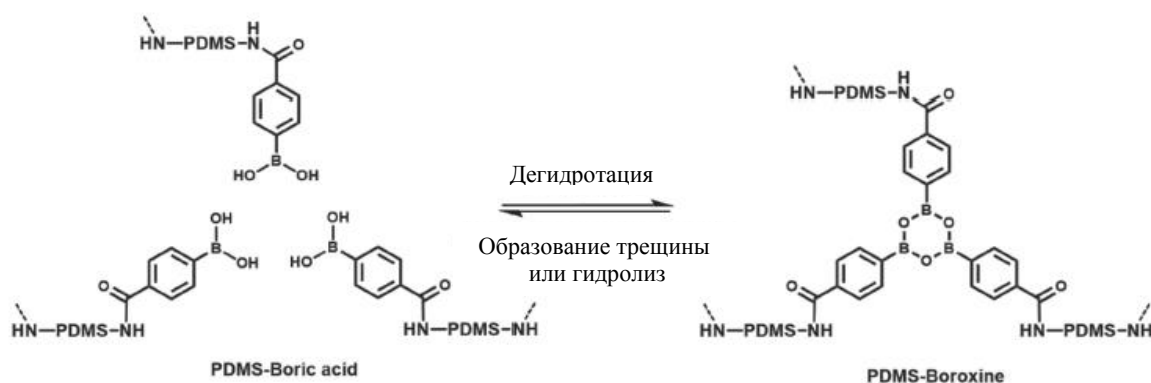


Рисунок 1.17 - Схема разрыва и образования боросиловых связей [109]

Для заживления силиконовых материалов возможно использование сшивок на основе координационных связей с атомами металлов. [111 - 113].

Так в работе [111] для придания материалам самозалечивающих свойств использовалась способность атомов кобальта образовывать координационные комплексы с триазольными фрагментами (рисунок 1.18). После повреждения полимерная пленка из такого сшитого полимера может самозалечиваться при нагревании. Кроме того, цвет пленки изменялся от голубого до светло-розового при погружении в воду или метанол из-за изменения координационного числа кобальта с 4 на 6. В работе было установлено, что такие плёнки способны самозалечиваться и при комнатной температуре если повреждённый участок предварительно обработать метанолом.

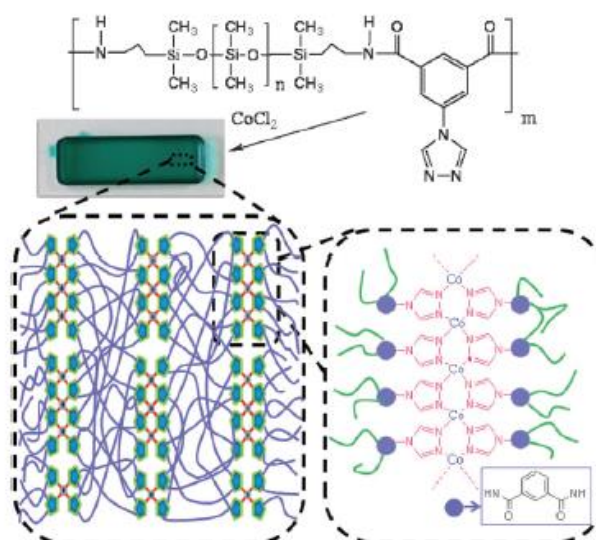


Рисунок 1.18 - Схема координационно связанных атомами кобальта, молекул ПДМС [110]

В работе [112] используется аналогичный метод, но ПДМС цепь модифицирована пиридиновыми фрагментами, с которыми ионы кобальта способны образовывать комплексные соединения. Полученные образцы также проявляли самозалечивающие свойства и эффективность процесса достигала 90 % при комнатной температуре (рисунок 1.19).

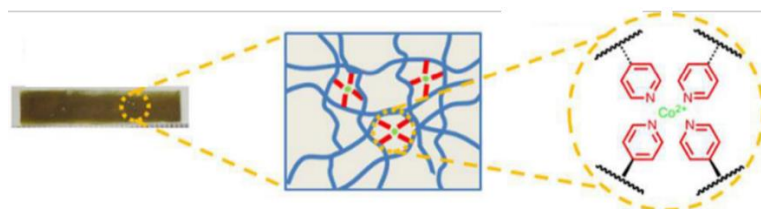


Рисунок 1.19 - Модель образования координационного комплекса атома кобальта с пиридиновыми лигандами [112]

В другом случае [113] была применено сшивание с применением атомов железа в роли комплексообразователя. Атом железа способен образовывать комплексы с 2,6-бутилпиридиндикарбоксиамидным лигандом с образованием координационного соединения с шестью разно энергетическими связями. Энергии связей $\text{Fe(III)}-\text{N}_{\text{пиридил}}$, $\text{Fe(III)}-\text{N}_{\text{амидо}}$, $\text{Fe(III)}-\text{O}_{\text{амидо}}$ соответственно равны 145, 82, 40 ккал/моль. Авторы пишут: «...первая из них сравнима по своей энергии с ковалентной связью, в то время как две оставшиеся с водородной. Оба взаимодействия стабилизируются за счет хелатирующего эффекта. Тем не менее, как только слабые связи разрушаются, прочность сильных связей также ослабевает, что делает координационную структуру более хрупкой. В результате слабые связи могут легко разрушаться и перегруппировываться, в то время как атом комплексообразователя, все еще остаются связанными с лигандами, благодаря более сильному взаимодействию с пиридиной группой». Авторы предполагают, что такое поведение обуславливает высокую способность материала к растяжению и самозалечиванию. При комнатной температуре при длительности залечивания в течение 48 часов, такой материал восстанавливает до 90 % своих физико-механических свойств. Процесс залечивания может происходить и при низкой температуре порядка $+20^{\circ}\text{C}$. В таких условиях физико-механические свойства восстанавливаются только на 68 % (рисунок 1.20)

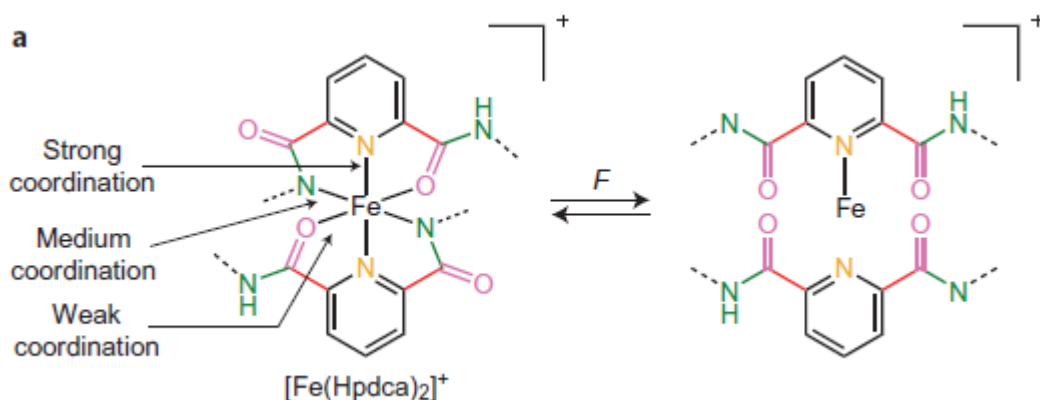


Рисунок 1.20 - Схема перегруппировки координационных связей с атомом железа [113]

В качестве сшивающих агентов для силиконовой матрицы могут выступать не только атомы, но и целые частицы металлов. В работе [114] для образования такой сшивки был использован ПДМС, модифицированный тиольными группами и наночастицами серебра с размерами около 5 нм. В итоге был получен самозалечивающийся материал, в котором атомы серы и частицы серебра образуют супрамолекулярное соединение со способностью к перегруппировке таких связей. При контакте повреждённых областей друг с другом и оказании давления на них такой материал способен самозалечиваться даже при комнатной температуре (рисунок 1.21).

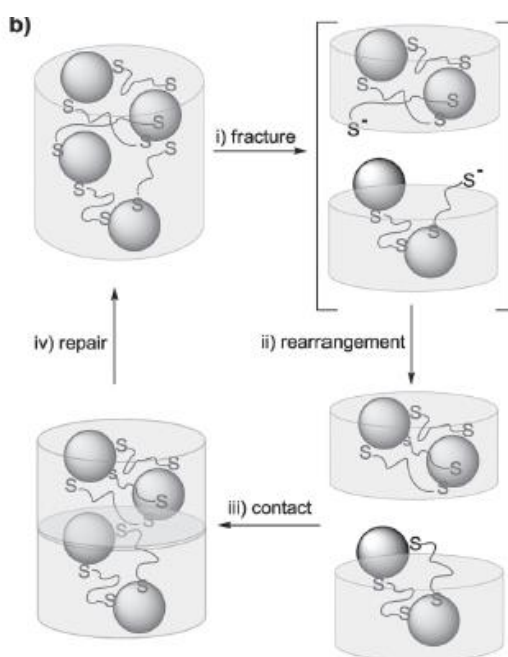


Рисунок 1.21 - Механизм самозалечивания с помощью использования модифицированных частиц диоксида кремния [113]

Для залечивания силоксановых материалов также возможно использование энергии солнечного света. В работе, [115] полидиметилсилоксан сшивали бис(триэтоксисилилпропил)дисульфидом и сополимером моно, три и тетрафункциональных силанов (MTQ смола). Благодаря наличию в структуре дисульфидных фрагментов, такие материалы способны проявлять эффект самозалечивания при воздействии солнечного света. Авторы показали, что в некоторых случаях материал способен восстанавливать до 75 % своих первичных физико-механических свойств (рисунок 1.22).



Рисунок 1.22 - Самозалечивания образца под действием УФ излучения [114]

Нестандартный подход к самозалечиванию представлен в работе [116]. В основе материалов, полученных в этой работе, лежат графеновые скаффолды, которые были смешаны со смесью ПДМС и оксида бора (III). После прогрева такого композита при температуре 200 °С атомы бора встраивались в силоксановую цепь и сшивали её. В результате был получен боросилоксановый полимер на графеновом каркасе (рисунок 1.23).

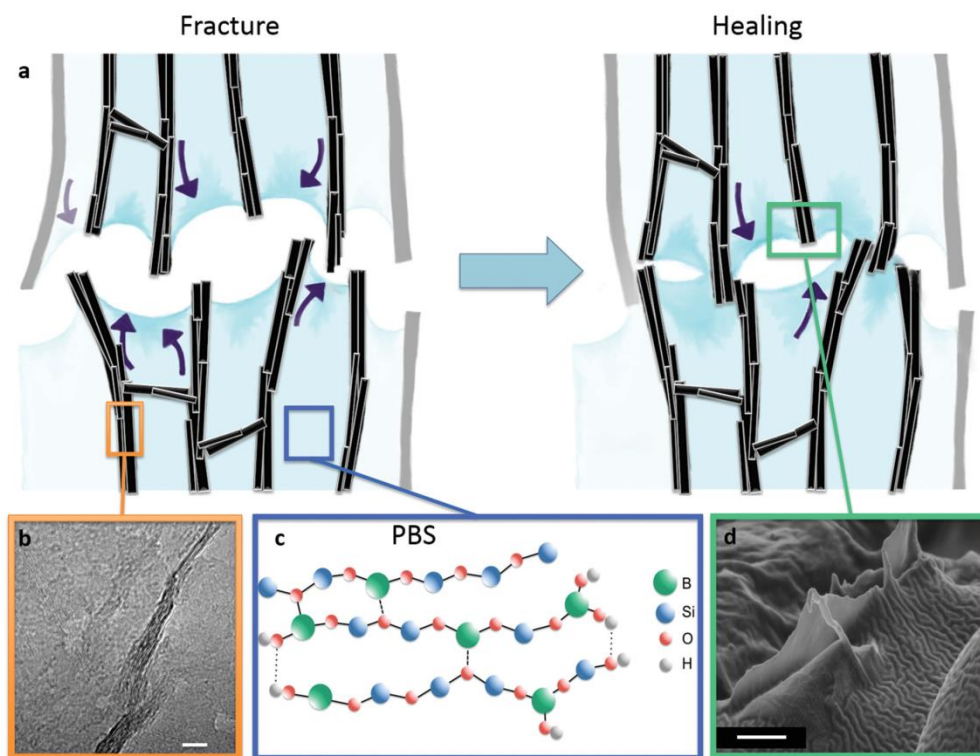


Рисунок 1.23 - Схема самозалечивания композитного материала на основе боросилоксана и графенового скаффолда [115]

Авторы отмечают, что для самозалечивания таких материалов не нужны никакие внешние условия, достаточно лишь соединить повреждённые участки. При этом такие образцы восстанавливают до 80 % своей прочности в течение 10 минут, полное восстановление физико-механических свойств происходит в течение 24 часов. Также такие образцы могут проводить электрический ток и способны восстанавливать 90 % проводимости в течение нескольких минут залечивания. В основе эффекта самозалечивания лежит смачивание полимером стенок графенового каркаса. При появлении повреждения капиллярные силы восстанавливают контакт между разрушенными стенками графенового каркаса, а боросилоксановый полимер обволакивает и скрепляет их.

Отдельно стоит упомянуть работы по самозалечиванию композитных материалов на основе карбида кремния. В работе [117] сравнивалась эффективность самозалечивания на примере образцов из Al_2O_3 и нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$. Предварительно на оба образца были нанесены трещины, затем они отжигались при температуре 1300 °C в течение 2 ч. После отжига трещины в

нанокompозите залечивались, а в образце чистого оксида алюминия, напротив, увеличивались в размерах.

Следует отметить, что ПДМС использовался как залечивающий агент и для органических полимеров. Так в работе [118] показано самозалечивание эпоксидной матрицы с помощью смеси гидроксилсодержащего ПДМС и полидиэтоксисилоксана под действием оловянного катализатора. Первоначально катализатор и лечащие агенты находились в уретан-формальдегидных микрокапсулах. Далее по классическому механизму в случае появления трещины капсулы разрушались, и происходило наполнение трещины залечивающими агентами и последующее ее устранение. Самозалечивание в таких системах происходило при комнатной температуре.

В свою очередь авторы [119] изучали самозлечивание полиуретановых образцов. Были синтезированы два вида полимочевин-формальдегидных микрокапсул. Первые, наполненные смесью платинового катализатора и ПДМС с винильными группами, вторые, содержащие гидридсодержащий сшивающий агент. Полиуретановые материалы были модифицированы обоими видами микрокапсул, при разрушении которых, находящиеся в них жидкости смешивались и происходила реакция гидросилилирования (рисунок 1.24), в результате чего образовывался клин, устраняющий микротрещину. При этом условии, эффективность исцеления, которая рассчитывалась как соотношение количества залеченных царапин к общему количеству трещин, составляло приблизительно 82%.

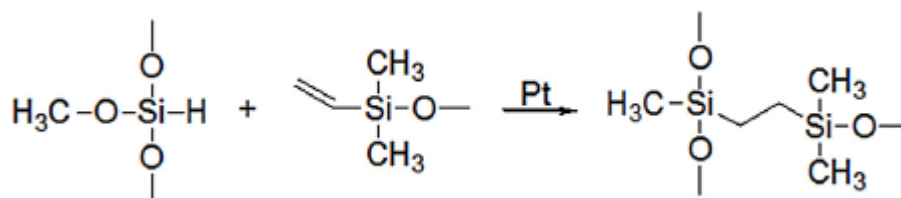


Рисунок 1.24 - Схема реакции гидросилилирования [119]

1.5 Термостойкость кремнийорганических полимеров

В связи с тем, что одним из главных достоинств силоксановых полимеров является их высокая термостойкость, а введение наполнителей может заметно

изменить термические свойства полимеров, был рассмотрен вопрос термостойкости кремнийорганических полимеров и композитов на их основе. Как известно кремнийорганические полимеры обладают высокой термостойкостью. В первую очередь такие свойства обусловлены высокой энергией связи Si-O, равной 440 кДж/моль [120]. Большое значение имеет тип заместителей при атоме кремния. Известно, что при замене метильных групп у атома кремния на фенильные или на фтор, термостойкость полимера возрастает. Другим фактором, влияющим на термостойкость материала, является форма макромолекул полимера [121]. Известно, что при увеличении цикличности полимера и уменьшении количества боковых заместителей, термостойкость возрастает. Все эти факторы успешно используются для регулирования термических свойств кремнийорганических полимеров.

Благодаря хорошей термостойкости, а также своей гидрофобности, низкой диэлектрической проницаемости, биологической инертности, силоксаны нашли множество применений. Одним из широко используемых продуктов являются кремнийорганические лаки и связующие [122-123]. Для их получения используются полимеры с циклолинейными, лестничными и разветвлёнными цепями молекул. Широкие возможности регулирования структуры и состава таких полимеров, приводящих и к соответствующему комплексу свойств, например, адгезии к поверхности, физико-механических свойств, термостойкости и др., обуславливает наличие большого ассортимента производимой продукции. Такие материалы также обладают высокой термостойкостью, например, лаки КО-926 и 978 имеют рабочую температуру 300-350 °С, эмаль КО-84 токозащитная может сохранять свои свойства при температуре 350 °С, а эмаль КО-8101-универсальная термически стабильна в диапазоне температур от -30 до 600 °С. Однако в чистом виде такие полимеры редко используются для изготовления лакокрасочной продукции, т.к. обладают низкими физико-механическими свойствами и маслбензостойкостью. В связи с этим часто такие полимеры используют их в смеси с другими полимерами. Часто в этой роли выступают эпоксидные, алкидные, акриловые и др. смолы. Их введение повышает физико-

механические показатели покрытий, эпоксидные смолы также увеличивают стойкость к агрессивным средам, карбамидные значительно повышают твёрдость покрытий. При действии высоких температур в первую очередь окисляется и разрушает органическая часть покрытия. Так, имеют широкое применение эмали КО 813, 814, 96, 841 и многие другие, которые обладают термостойкостью в пределах от 250 до 400°C. Также кремнийорганические лаки используют в пищевой промышленности, например, лак КО-921 и КО-919 используют для покрытия листов и форм для выпечки [124]

Другим методом улучшения свойств таких полимеров является их модификация. Одним из наиболее известных представителей эластичных термостойких кремнийорганических полимеров, используемых в промышленности, является лестничный блоксополимер марки «Лестосил СМ (рисунок 1.25) [125-126] использующийся для получения термостойких электроизоляционных покрытий. За счёт наличия в составе полимеры лестничных звеньев с фенильными заместителями обеспечивается его высокая термостойкость, а наличие ПДМС звеньев обеспечивает его эластомерные свойства. Этот полимер и подобные ему широко используются в виде раствора для производства защитных покрытий для труб, в медицине в качестве защитного покрытия для кардиостимуляторов, в пищевой промышленности для покрытия хлебных форм, работающих в широком диапазоне температур от -60 до + 300 ° С.

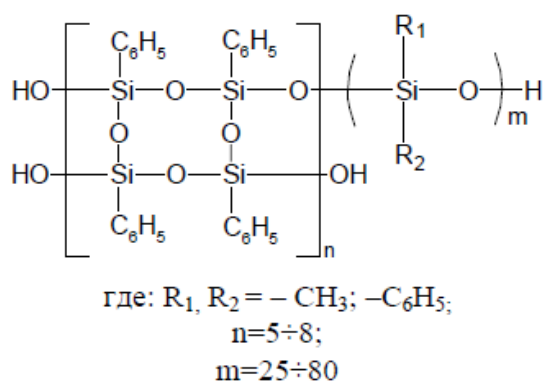


Рисунок 1.25 - Структурная формула Лестосила.

При производстве резиноподобных материалов на основе Лестосил-СМ возникают технологические трудности, связанные с высоким уровнем их

наполнения. При изготовлении изделий они проходят долгий процесс ориентации для придания им стабильности, однако существует риск расслоения таких материалов при эксплуатации. Использование таких материалов предпочтительно в неподвижных системах.

Другим крайне распространённым классом кремнийорганических полимеров являются каучуки, они широко используются при производстве резин, герметиков, смазок и др. Силоксановые каучуки представляют собой легкодеформирующиеся жидкости из-за низкой плотности энергии когезии таких каучуков. Резины на основе силоксановых каучуков обеспечивают высокие показатели термостойкости, биологическую инертность, радиационную стойкость, хорошие электроизоляционные показатели. Наиболее распространённым из силоксановых каучуков, является ПДМС. Материалы на основе ПДМС способны сохранять свои свойства при температуре до 250 °С, а в случае фенилсодержащих каучуков при температуре 300 °С [120].

Ещё одним способом повышения термостойкости материалов, является введение специальных добавок в композиции. Такие добавки могут играть роль антиоксидантов [127-129] или добавок для изменения теплопроводности и теплоёмкости [130-131].

Принцип действия антиоксидантов основан на том, что при появлении свободных радикалов в системе эти добавки либо являются донорами протонов в случае использования ароматических соединений [132], либо окислителями в случае использования оксидов или солей металлов [133-134].

В другом случае наполнители способны изменять теплопроводность и теплоёмкость полимерного материала [135]. При повышении теплопроводности увеличивается способность материалов отводить тепло, а высокая теплоёмкость обеспечивает необходимость передачи большего количества энергии для повышения температуры образца на 1 °С. Повышение обеих этих характеристик обеспечивает повышение термостойкости материала.

Современный вариант термостойких эластичных покрытий - это композиции на основе металлосилоксанов. Для сшивки макромолекул

силоксановых каучуков могут быть использованы металлосилоксаны на основе широкого спектра металлов, таких как железо, алюминий, цирконий и др. (рисунок 1.26) [136-137]

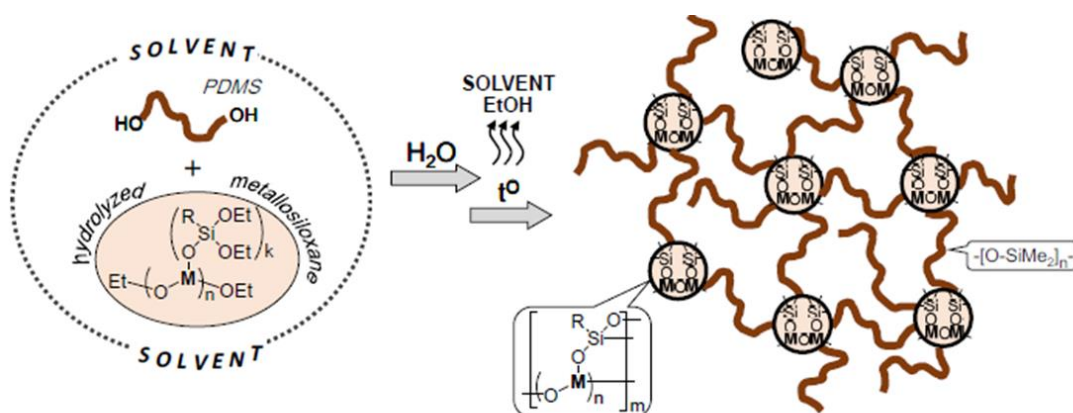


Рисунок 1.26 - Схема сшивания ПДМС металлосилоксаном.

Особенностями таких соединений является возможность регулирования их функциональности и природы боковых заместителей, всё это позволяет регулировать свойства конечного материала. Также было показано, что в зависимости от типа сшивающего агента зависит термостойкость полученных материалов, что, вероятно, связано с повышением теплопроводности материалов вследствие образования частиц смешанного состава со связями Si-O-Si, Me-O-Si и Me-O-Me. Всё это делает металлосилоксаны крайне перспективными веществами для использования в качестве сшивающих агентов для получения термостойких материалов. Более того, за счёт наличия связей Me-O-Si и их разрыва при повышенных температурах, возможно будет способствовать частичному размягчению материала и его самозалечиванию.

Анализ полученных данных показывает, что на фоне растущего количества публикаций, где рассматривается вопрос самозалечивания полимерных материалов, тематика залечивания кремнийорганических полимеров изучена слабо. Более того, остаётся актуальным вопрос повышения термостойкости материалов, т.к. сфера его применения становится шире. Исходя из этого в работе была поставлена цель исследовать процессы самозалечивания в силоксановых сшитых матрицах, имеющих большое распространение в различных областях

техники. В качестве основных связующих для жестких защитных покрытий выбрали органосилсесквиоксанные смолы, а в качестве эластичных герметизирующих составов композиции на основе полидиметилсилоксанового и полиметилфенилсилоксанового каучуков. В качестве сшивающих агентов для каучуков - металлосилоксаны на основе железа, циркония и алюминия, а в качестве наполнителей-модификаторов - MQ смолы с метилдифенил- и диметилфенил-силоксановыми звеньями и микрокапсулы, наполненные залечивающими агентами.

Глава 2. Объекты и методы исследований

2.1. Объекты исследования

Толуол – бесцветная жидкость с характерным запахом. Смешивается в неограниченных количествах с углеводородами, многими спиртами, простыми и сложными эфирами, не смешивается с водой. $t_{пл} = -95^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 66^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,933$, $n_D^{20} 1,4969$.

Тетрагидрофуран – бесцветная легколетучая жидкость с характерным «эфирным» запахом, смешивается с водой и органическими растворителями. $t_{пл} = -108,4^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 110,6^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,933$, $n_D^{20} 1,4969$.

Этанол – представляет собой бесцветную, легкоподвижную, летучую жидкость с характерным запахом, $t_{пл} = -114,3^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 78,4^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,789$, $n_D^{20} 1,3611$.

Уксусная кислота – представляет собой бесцветную жидкость с характерным резким запахом. Неограниченно растворима в воде, смешивается со многими органическими растворителями. $t_{пл} = 16,75^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 118,1^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 1,05$, $n_D^{20} 1,372$.

Хлороформ d – бесцветная летучая жидкость с эфирным запахом и сладким вкусом практически нерастворим в воде, смешивается с большинством органических растворителей. $t_{пл} = -64^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 61^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 1,5$, $n_D^{20} 1,444$.

Пиридин – бесцветная жидкость с резким неприятным запахом; смешивается с водой и органическими растворителями. $t_{пл} = -95^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 115,6^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,981$, $n_D^{20} 1,5095$.

Диметилвинилхлорсилан – бесцветная жидкость с резким неприятным запахом, смешивается с органическими растворителями. $t_{кип} = 82^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,88$, $n_D^{20} 1,415$.

Тетраэтоксисилан – представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость с характерным пряно-сладковатым, несколько схожим со спиртовым, запахом. Тетраэтоксисилан хорошо смешивается с органическими растворителями. $t_{пл} = -82^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 169^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,7935$, $n_D^{20} 1,383$.

Метилтриэтоксисилан – представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость с характерным пряно-сладковатым, несколько схожим со спиртовым, запахом. Метилтриэтоксисилан хорошо смешивается с органическими растворителями. $t_{пл} = -50^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 143^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,895$, $n_D^{20} 1,35$.

Фенилтриэтоксисилан – представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость с характерным пряно-сладковатым, несколько схожим со спиртовым, запахом. Фенилтриэтоксисилан хорошо смешивается с органическими растворителями. $t_{пл} = -50^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 235^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,996$, $n_D^{20} 1,45$.

Диметилфенилэтоксисилан – представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость. Хорошо смешивается с органическими растворителями $t_{кип} = 196^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,924$, $n_D^{20} 1,479$.

Дифенилметилэтоксисилан – представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость. Хорошо смешивается с органическими растворителями $t_{кип} = 281^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 1,02$, $n_D^{20} 1,544$.

Октаметилциклотетрасилоксан – представляет собой прозрачную жидкость без запаха. Растворяется в органических растворителях. $t_{пл} = 18^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 175^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,956$, $n_D^{20} 1,396$.

Полиметилсилоксановый каучук (СКТН-Д) – представляет собой вязкая бесцветную мутную жидкость без механических включений. $t_{пл} = -80^{\circ}\text{C}$ $d_4^{25} 0,96$, $n_D^{20} 1,4$

Ацетат калия – белый кристаллический порошок без запаха или со слабым запахом уксусной кислоты, хорошо растворим в воде и этаноле $t_{пл} = 292^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 1,57$

2.2. Методы исследования

Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия проводилась на приборе Carl Zeiss с возможностью увеличения $\times 5, 10, 20, 50, 100$.

Сканирующая электронная микроскопия.

Сканирующую электронную микроскопию (РЭМ) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max, при ускоряющих напряжениях 3–20 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Для анализа образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп LEO912 AB OMEGA. Ускоряющее напряжение: 60, 80, 100, 120 кВ, область освещения: 1 – 75 мкм, апертура освещения: 0.02 – 5 миллирадиан, увеличение: от 80х до 500 000х, разрешение изображения: 0.2 – 0.34 нм, разрешение по энергии неупругого рассеяния: 1.5 эВ, область измерения энергии неупругого рассеяния: 0 – 2500 эВ.

Сканирующая зондовая микроскопия

Исследование морфологии поверхности и локальных механических свойств образцов проводили методом сканирующей зондовой микроскопии на микроскопе Multimode 8 с контроллером Nanoscope V (Veeco, США). Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре в нерезонансном режиме сканирования PeakForce Tapping QNM. В качестве зондов использовали кантилеверы из поликристаллического кремния с монокристаллическим кремниевым острием Etalon HA_HR (НТ-МДТ, Россия) с номинальной резонансной частотой 380 кГц и силовой константой 34 Н/м. Силовую константу кантилеверов определяли с помощью метода тепловых шумов с помощью программного обеспечения микроскопа

Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния

Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (конфокальная рамановская микроскопия) была реализована на базе измерительного комплекса Интегра Спектра (НТ-МДТ, Россия). Спектры рассеяния света в диапазоне рамановских сдвигов 100 – 3450 см⁻¹ регистрировались охлаждаемой ПЗС-камерой при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. Излучение фокусировалось объективом (×100) с числовой апертурой NA=0.95.

Конфокальная микроскопия.

Для подготовки образца 30 мкл эмульсии наносили на покровные стекла. Образцы изучали на инвертированном микроскопе Nikon TE-2000 (Япония), снабженном конфокальной лазерной системой C1, лазерами Kr (408), Ar (488), G-NeHe (543)

Динамическое светорассеивание (ДСР)

Размер частиц определялся методом динамического светорассеяния с помощью спектрометра динамического рассеяния света (ДРС) Zetatracs (Microtrac, США) с использованием ПО Microtrac V 10.5.3.

В основе метода динамического светорассеяния лежит измерение корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света $G_2(t)$, обусловленных броуновским движением частиц раствора. Затем корреляционная функция $G_2(t)$ конвертируется с помощью преобразования Зигерта

$|g_1(t)| = \beta^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{G_2(t)}{G_2(\infty)} - 1}$ в корреляционную функцию рассеянного электрического поля $g_1(t)$, где $G_2(\infty)$ – экспериментально определяемая базовая линия, β – фактор когерентности, определяемый геометрией детектора (обычно $0,5 \leq \beta \leq 0,8$). Для монодисперсных частиц корреляционная функция убывает как моноэкспоненциальная функция $|g_1(t)| = e^{-Dq^2 t}$ константа убывания которой дает

значение коэффициента трансляционной диффузии D ; $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ – волновой

вектор рассеяния. Далее по формуле Стокса-Эйнштейна $D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$, (где k – константа Больцмана, η – характеристическая вязкость растворителя, T – температура) были получены гидродинамические радиусы R_h исследуемых образцов. Экспериментальная ошибка определения гидродинамического радиуса не превышала 5 %.

ИК-спектры регистрировали на приборе “Bruker Equinox 55/S”.

ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре “Bruker WP250 SY”, растворитель CDCl_3 , программа “ACD LABS”, а также на спектрометре “BrukerAvance AV300”, внутренний стандарт тетраметилсилан, растворитель CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACD LABS”. Спектры ЯМР ^{29}Si снимали на спектрометре «Bruker Avance II - 300» (59.6 MHz), с добавлением ускорителя парамагнитной релаксации агента, ацетилацетоната хрома (III). AV300”, внутренний стандарт тетраметилсилан, растворитель CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACD LABS”.

Измерение молекулярной массы методом гель-проникающей хроматографии.

Измерения осуществляли на приборе "GTsP" (Чехия), детектор - рефрактометр RIDK - 102, колонки – фирмы “Phenomenex” (США) 250 7,8 мм, заполненная сорбентом “Phenogel” с размером частиц 5 мкм, размером пор – 103 Å и 104 Å. Скорость подачи элюента для колонки “Phenomenex” 1 мл/мин. Температура термостата колонок – 40 °C. Для определения значений молекулярной массы образцов и вычислений гидродинамических радиусов использовали метод универсальной калибровки. Исходя из того, что в гель-проникающей хроматографии объём (время) удерживания макромолекулы зависит от её гидродинамического размера, молекула полистирола и кремнеземная молекула одного и того же размера должны иметь одинаковые объёмы (времена) удерживания. В общем виде уравнение калибровочной прямой по полистирольным стандартам имеет вид:

$$\text{Log } M = a + bV, \quad (1)$$

где V - объём удерживания анализируемой пробы. Используя коэффициенты K и b в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для полистирола [154], находим из уравнения

$$[\eta] = 2.5 \frac{\phi}{\rho} = 2.5 \frac{4}{3} \pi \frac{R^3 N_A}{M} \quad (2)$$

зависимость гидродинамического радиуса полистирола в толуоле от молекулярной массы $R(nm)=0.01239M$, в ТГФ $R(nm)=0.01204M$. Преобразуя уравнение (1), приходим к зависимости гидродинамического радиуса от объема удерживания:

$$\text{Log } R = c + dV, (3)$$

где $c = \text{Log } 0.01239 + a \cdot 0.57$, $d=b \cdot 0,57$ для толуола и $c = \text{Log } 0.01204 + a \cdot 0.575$, $d=b \cdot 0,575$ для ТГФ.

Также равенство (2) позволяет записать, что гидродинамический объем макромолекулы пропорционален произведению $M [\eta]$:

$$M [\eta] = 2,5 N_A V_h (4),$$

То есть универсальное калибровочное соотношение строим следующим образом $\text{Log } (M[\eta]) = f + gV$, откуда зная характеристическую вязкость кремнезёмов $[\eta]$ находим M . Экспериментальная ошибка определения молекулярных масс и гидродинамических радиусов по универсальной калибровке не превышала 20 %.

Термо-гравиметрический анализ

Измерения проводили на приборе PerkinElmer Pyris TGA. Измерения проводились в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха и азота со скоростью его подачи 100 мл/мин.

2.3 Методики проведения синтеза и получения пленок

Синтез связующего K2105

Смесь метилтриэтоксисилана 10.87 г (0.061 моль) и фенилтриэтоксисилана (0.122 моль) растворялась в уксусной кислоте 81.8 г (1.36 моль) далее, полученный раствор кипятился при 125 °С кипятили до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на ЯМР ^1H -спектрах, путем отбора проб на промежуточных этапах реакции синтеза. Затем уксусная кислота отгонялась на роторном испарителе и готовился 50% раствор полимера в толуоле. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ (м.д.): 0-0,65 (м, 3 H, Si(CH₃)); 7,1-7,85 (м, 5 H, Si (C₆H₅))

Синтез связующего K9

Смесь метилтриэтоксисилана 25.67 г (0.114 моль), диметилдиэтоксисилана 10.82 г (0.073 моль) и фенилтриэтоксисилана 7.13 г (0.036 моль) растворялась в уксусной кислоте 101.78 г (1.7 моль) далее, полученный раствор кипятился при 125 °С до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на ЯМР ^1H -спектрах, путем отбора проб на промежуточных этапах реакции синтеза. Затем уксусная кислота отгонялась на роторном испарителе и готовился 50% раствор полимера в толуоле. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ (м.д.): 0-0,65 (м, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 0-0,65 (м, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 7,1-7,8 (м, 5 H, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$)

Синтез MQ смол

Синтез MQ смол с фенильным заместителем осуществляли кипячением 30% раствора диметилфенилэтоксисилана и ТЭОС в ледяной уксусной кислоте. Соотношение исходных реагентов М:Q варьировали в следующих мольных соотношениях 1:1, 1:1.5. Продукт реакции растворяли в МТБЭ, отмывали до нейтрального значения рН промывных вод и сушили над сульфатом натрия. После чего растворитель отгоняли на роторном испарителе и продукт сушили в вакууме при 1 мм.рт.ст.

Синтез полиметилфенилсилоксана

Смесь метилфенилдиметоксисилана 183.11 г (1 моль) и уксусной кислоты 600 г (10 моль) кипятили при 125 °С до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на ЯМР ^1H -спектрах, путем отбора проб на промежуточных этапах реакции синтеза. Затем к реакционной смеси добавляли толуол и отмывали водой до рН=7. Полученный раствор сушили над сульфатом натрия, фильтровали, после чего на роторном испарителе удаляли растворитель. К полученному олигометилфенилсилоксану добавляли 1 масс.% ацетата калия 1.293 г, растворенного в уксусной кислоте 10 мл. Готовую композицию перемешивали в вакууме при 1 мм.рт.ст. и $T=180^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Полученный продукт растворяли в толуоле, отмывали дистиллированной водой и сушили над сульфатом натрия. Остатки растворителя отгоняли на роторном испарителе, а полученный продукт вакуумировали при 1 мм.рт.ст и $T=50^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,1-0,65 (м, 3 H, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$); 7,1-7,8 (м, 5 H, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Блокирование остаточных ОН групп MQ смол.

К смеси винилдиметилхлорсилана 1.77 г (0.0147 моль) и пиридина 1.2 г (0.0147 моль) добавлялся 30% раствора 0.5 г MQ смолы в метил-трет-бутиловом эфире. Далее полученная смесь кипятилась в течение 2 часов при $T=50 \pm 5$ °С. Продукт реакции отмывали до нейтрального значения рН промывных вод и сушили над сульфатом натрия. После чего растворитель отгоняли на роторном испарителе и продукт сушили в вакууме при 1 мм.рт.ст.

Синтез сверхразветлённого полиэтоксисилоксана (ПЭОС).

Готовился 50 % раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС) 520 г (2.5 моль) в толуоле. Процесс растворения проводили при $T=20\pm5$ °С, в течение 5 мин. К готовому раствору добавляли гидроксид натрия 100 г (2.5 моль). Смесь интенсивно перемешивали в среде аргона до исчезновения частиц гидроксида натрия. Полученный раствор разбавляли толуолом до 25%-ой концентрации, добавляли по каплям уксусную кислоту (2.5 моль) и перемешивали при $T=20\pm5$ °С в течение 2 часов. Готовую смесь фильтровали на фильтре Шота, растворитель удаляли на роторном испарителе и вакуумном насосе. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1,23 (м, 3 H, $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{Si}$); 3,84 (м, 5 H, $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{OSi}$)

Синтез силиказоля

Смесь ПЭОС 15,38 (г), тетрагидрофурана 330 (мл), воды 8,3 (г) и ацетилхлорида 0,16 (мл) кипятили при температуре 70 ± 5 °С в течение 10 часов. Далее, полученный силиказоль хранился и использовался в виде суспензии в реакционной смеси.

Получение микрокапсул на основе ПЭОС

Готовился раствор тритон x100 0.35 г в воде 100 мл, далее СКТН-А 5 г и ПЭОС 5 г были добавлены к полученному раствору. Готовая смесь эмульгировалась в течение 10 минут и перемешивалась в течение 24 часов. Полученная суспензия замораживалась и сушилась в лиофильной сушилке в течение 24 часов.

Получение микрокапсул на основе силиказоля

Эмульгировали смесь вода/масло (толуол или Д4) в соотношении 100:1 (м.ч.) на механическом эмульгаторе (ULTRA TURRAX T18) при заданной скорости вращения ротора в течение 1 мин. При продолжающемся эмульгировании в систему вводили 3.5% силиказоля (соотношение масло/SiO₂ = 10/7 м.ч.) и эмульгирование продолжалось ещё в течение 15 секунд. Далее, полученный продукт, выделяли центрифугированием 11x10³об/мин. в течение 20 минут. Полученный продукт промывали водой и сушили в вакууме.

Получение плёнок на основе силсесквиоксановых связующих.

Готовился 30% раствор полимерного связующего в толуоле при T=20 °C, далее к нему добавлялось необходимое количество MQ смолы. Полученную смесь выливали в чашку Петри и оставляли на 24 часа при T=20 °C. Полученную плёнку прогревали в термощкафу при T=50 °C в течение 2 часов для удаления остаточного растворителя.

Получение плёнок на основе силоксановых каучуков

Готовился 30% раствор каучука в толуоле при T=20 °C, далее к нему добавлялось необходимое количество раствора сшивающего агента и модификатора (в случае необходимости) в толуоле, полученная смесь перемешивалась в течение 5 минут при T=20 °C. Полученную смесь выливали в чашку Петри и оставляли на 24 часа при T=20 °C. Полученную плёнку прогревали в термощкафу при T=50 °C в течение 1 часа, при T=100 °C в течение 1 часа и при T=200 °C в течение 2 часов.

Исследование самозалечивающей способности плёнок.

На готовую плёнку наносилось повреждение заданной толщины, далее образец помещался в термощкаф и прогревался при температуре 200 °C в течение 2 часов. Изменения в размерах повреждений детектировалось на оптической микроскопе.

Глава 3. Синтез и характеристика компонентов композиций

Как следует из литературного обзора, создание материалов, способных к самозалечиванию, в настоящее время представляет большой интерес для исследователей, несмотря на большой объем и продолжающийся рост работ в этой области. Учитывая широкий спектр применения термостойких кремнийорганических покрытий, придание им самозалечивающихся свойств является актуальной задачей. Существует два основных подхода к разработке материалов с функцией самозалечивания: использование собственных потенциальных возможностей полимеров и применение наполнителей – микроконтейнеров, несущих залечивающие агенты.

Использование собственных свойств полимеров, где самозалечивание происходит за счёт перегруппировки связей внутри материала, таких как водородные, ковалентные, координационные и др., является более предпочтительным и эффективным методом, т.к. такие материалы могут залечиваться в течение длительного времени их эксплуатации.

Исходя из этого в работе исследовали способность к самозалечиванию материалов на основе силсесквиоксановых связующих, используемых в промышленности для производства лаков К9 и К2105, и силоксановых эластомерных композиций на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиметилфенилсилоксана (ПМФС), вулканизированных фенилсодержащими металлосилоксанами.

Во-первых, было предположено, что введение жидких наполнителей, сохраняющих своё агрегатное состояние после отверждения связующих, в такие системы, способно придать материалам самозалечивающие свойства. Для этой цели были выбраны MQ смолы, которые играли бы роль пластификатора, увеличивая подвижность полимерных макромолекул, и тем самым придавая таким материалам способность самозалечиваться.

Во втором варианте предполагалось наполнение микрокапсулами, несущими залечивающий агент, которые высвобождали бы его в случае повреждения материала.

В случае получения материалов на основе композиций с использованием MQ смол было необходимо: 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 на основе композиций, в которых наблюдается совместимость компонентов; оценить термостойкость полученных материалов.

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 и их влияние на самозалечивание материала.

3.1.Синтез связующих и каучуков

На первом этапе для изучения самозалечивающих свойств полимерных покрытий были получены силсесквиоксановых связующие, аналогичные по строению используемым в промышленности для получения лаков К9 и К2105 [123].

Синтез проводили сополиконденсацией соответствующих алкоксисиланов в активной среде [138 - 139], являющейся перспективным экологически безопасным методом направленного синтеза полиорганосилоксанов сополимерного строения. Схемы получения связующего К9 представлен на (рисунок 3.1), а К 2105 на (рисунок 3.2), при этом связующее К 2105 отличается наличием линейного фрагмента. На (рисунок 3.3) представлены ММР полученных полимеров, молекулярная масса для наибольшего пика в обоих случаях составляла 2400 г/моль. Характеристики полученных связующих представлены в (таблица 3.1). Исходя из теоретически рассчитанного и практически найденного соотношения протонов фенильных и метильных фрагментов, которое равнялось 10:3/10:3.2 для

связующего K2105 и 5:24/5:20.6 для K9, можно сделать вывод, что состав полученных соединений соответствует теоретически заданному.

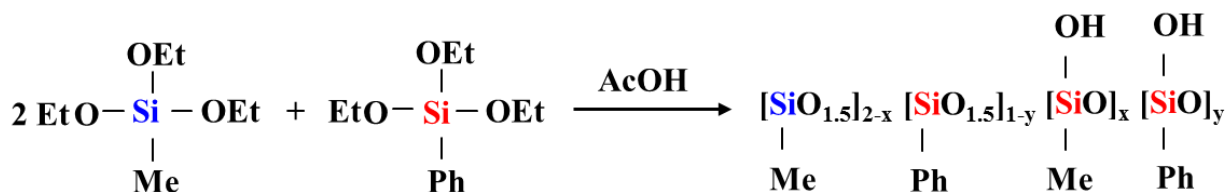


Рисунок 3.1 - Схема получения K9

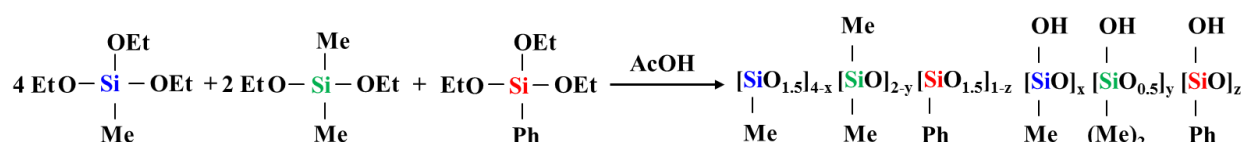


Рисунок 3.2 - Схема получения K2105

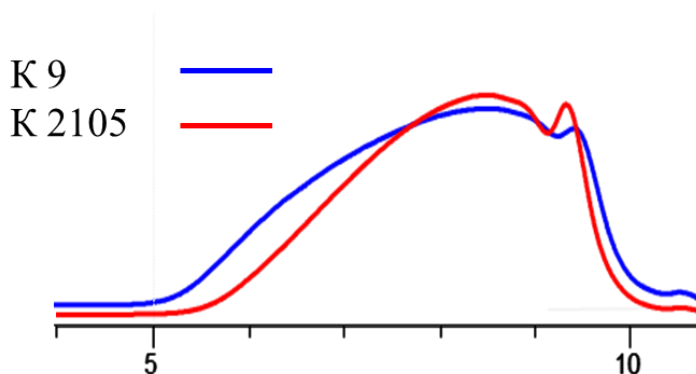


Рисунок 3.3 - ГПХ хроматограммы полученных силсесквиоксановых связующих

Таблица - 3.1 результаты исследования MQ смол

Название	H(Ph:Me) (теор./найд.)	ОН группы, мас. %	M _w	Выход, %
K2105	10:3/10:3.2	2.9	2400	86.5
K9	5:24/5:20.6	2.7	2400	89.0

Таким образом, были получены силсесквиоксановые связующие, аналогичные по составу промышленно используемым лакам K9 и K 2105, однако их получение проводили по наиболее современной технологии – в активной среде, которая обуславливает равномерность строения получаемых продуктов, универсальность и экологичность процесса.

В качестве матрицы для получения термостойких кремнийорганических эластомерных покрытий использовали коммерчески доступный полидиметилсилоксан марки СКТН-Д, обладающий $MM \sim 90000$, высокой гидрофобностью и химической инертностью. В качестве объекта сравнения синтезировали линейный полиметилфенилсилоксан (ПМФС) по ранее разработанной методике [140 - 141] поликонденсацией метилфенилдиэтоксисилана в избытке уксусной кислоты с последующей конденсацией продукта гидролиза при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 мм.рт.ст., и ацетата калия в качестве катализатора (рисунок 3.4).

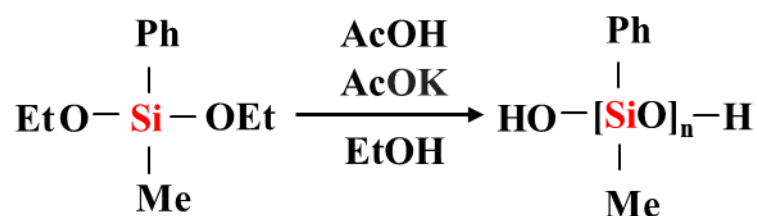


Рисунок 3.4 - Схема получения ПМФС

Характеристики синтезированного каучука представлены на (рисунок 3.5, 3.6) Согласно результатам гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (рисунок 3.5) полученный полимер имеет широкое ММР и $M_w=17000$. Данные ЯМР (рисунок 3.6.) свидетельствуют об отсутствии пиков в районе 3,7 и 1,12 м.д., отвечающих за наличие этокси групп в составе полимера, что говорит о полноте прохождении реакции.

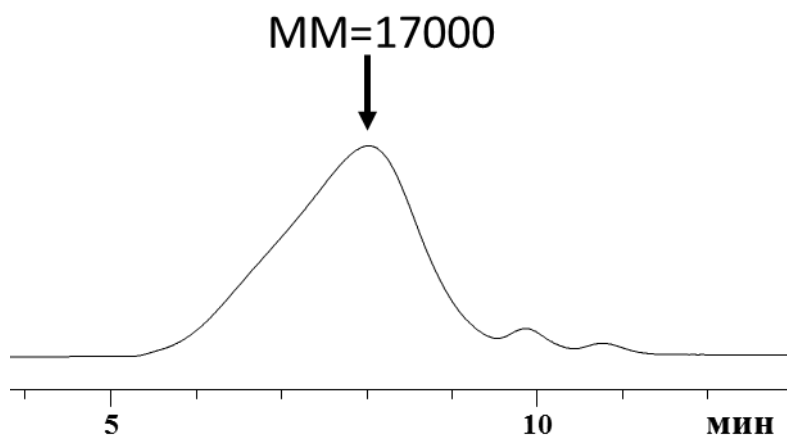


Рисунок 3.5 - ГПХ хроматограмма полученного ПМФС

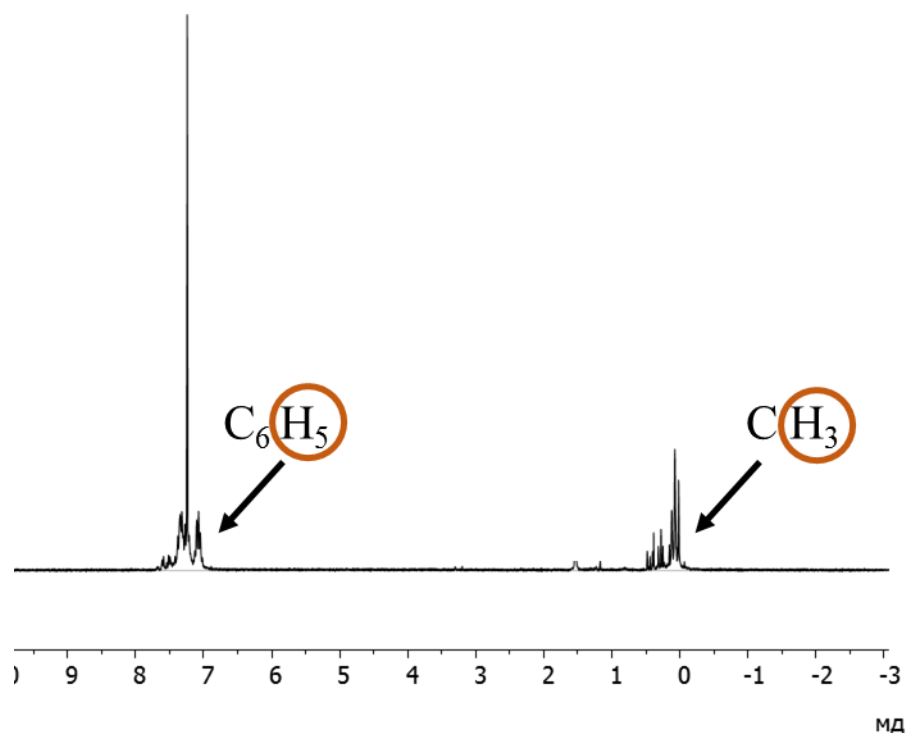


Рисунок 3.6 - ЯМР спектр полученного ПМФС

Таким образом, в качестве объектов дальнейшего исследования были синтезированы: силсесквиоксанные связующие, аналогичные K9 и K2105 с ММ = 2400 (г/моль) в обоих случаях, содержащие 2.7 и 2.9 % ОН групп соответственно, и полиметилфенилсилоксановый каучук с ММ = 17000.

3.2. Синтез и исследование свойств фенилсодержащих MQ сополимеров

MQ смолы - известный и широко используемый модификатор кремнийорганических композиций для улучшения их механических, термических и адгезионных свойств. В данном исследовании такие системы могут использоваться в качестве пластификатора для увеличения подвижности полимерных макромолекул в композиции и, предположительно, влиять на способность материалов самозалечиваться. Имеющиеся в литературе единичные упоминания о фенилсодержащих MQ-сополимерах отрывочны [142-143], 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 (рисунок 3.7). 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 нетекучая 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 3.2).

Таблица - 3.2 Характеристики синтезированных MQ смол

Образ- ец №	М:Q теор [*]	Данные элем. анализа (теор./найд.)			М: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 _д ****
5	1:4	36.5/32.3	25.0/25.2	2.8/3.5	1:4.4	8.4	53000	51	> T _д
MQ смолы (Ph ₂)									
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 _д
10	1:4	32.5/29.3	33.0/33.3	2.3/3.4	1:4.0	13.2	25000	55	> T _д

^{*} соотношение рассчитанное из соотношения реагентов

^{**} согласно данным ²⁹Si ЯМР

*** согласно данным ^1H NMR спектроскопии, образцов блокированных диметилвинилхлорсиланом.

*** температура деструкции

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 молекулярно-массовое распределение продукта (рисунок 3.8). 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 также приводит к росту ММ, но не так существенно, как в случае моно-фенильного ряда. (таблица 4.1.2). Увеличение низкомолекулярной фракции в случае MQ-смол (Ph_2) на кривых ГПХ может являться следствием повышения показателя преломления в этом случае, что приводит к повышению интенсивности сигнала.

Результаты ТМА образцов MQ-смол показали (рисунок 3.9), что как MQ-смолы (Ph), так и (Ph_2) при соотношениях 1:1 и 1:1.5 ведут себя как низкомолекулярные продукты, и увеличение количества Q звеньев приводит к росту $T_{ст}$ в обоих случаях. Образцы с соотношением звеньев 1:3 и 1:4 представляют собой твердые вещества и могут претерпевать лишь малые деформации. Наиболее интересным представляется поведение образцов с соотношением 1:2. При достаточно высоком содержании компонента Q в обоих случаях наблюдается деформирование образца за счет размягчения низкомолекулярных фракций высокоэластическое, при этом $T_{ст}$ для моно-фенильных и дифенильных сополимеров отличается на 100 °С. Такое поведение обусловлено композитной природой полученных смол MQ, которые можно рассматривать как молекулярный композит, состоящий из частей с разной молекулярной массой, обогащенных звеньями М или Q, которые играют роль пластификатора, полимерной матрицы и наноразмерный наполнитель (в порядке увеличения молекулярной массы и содержания Q единиц). Образец MQ (Ph_2) содержит больше фракций с низкой молекулярной массой, чем образец смолы MQ (Ph), в результате чего начинает течь при температуре ниже на 100°С, при том что по данным ГПХ различия в молекулярных массах не настолько велики.

Впервые композитная структура MQ смол показана в работе [142], в ходе которой, полученные MQ смолы были расфракционированы на 3 фракции с высокой (фракция 1), средней (фракция 2) и низкой (фракция 3) ММ. В процессе их изучения было установлено, что фракции 1 и 2 являются твёрдыми веществами и их температура стеклования выше 300 °С для фракции 1 и находится в пределах 100-150 °С для фракции 2. Фракция 3 представляла собой жидкость с температурой стеклования ниже 0 °С. Соотношение этих фракций в среднем равнялось 20:42:38.

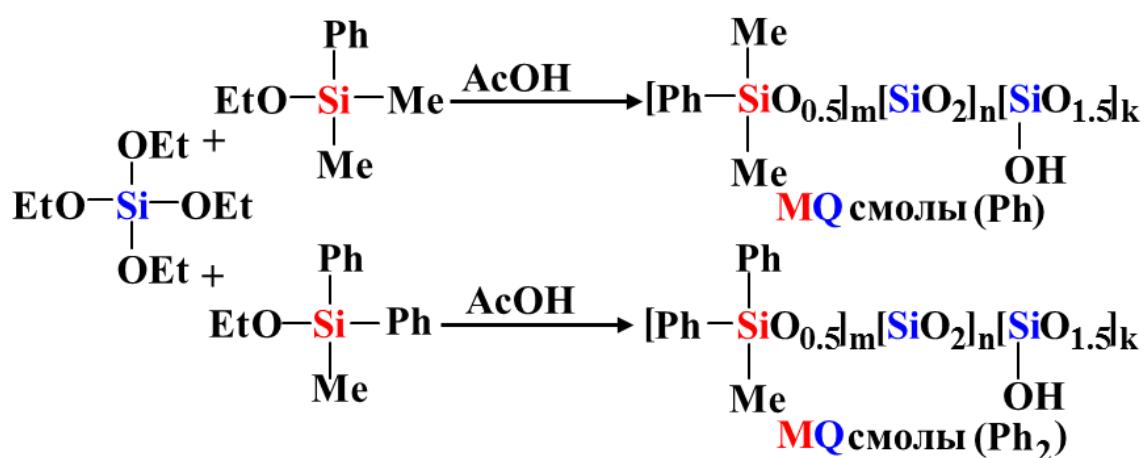


Рисунок 3.7 - Схема реакции получения MQ смол.

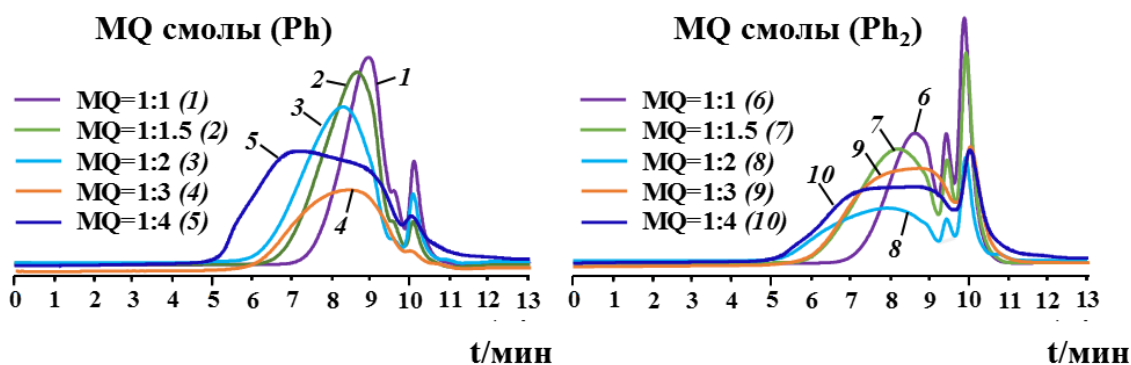


Рисунок 3.8 - ГПХ хроматограммы полученных MQ смол.

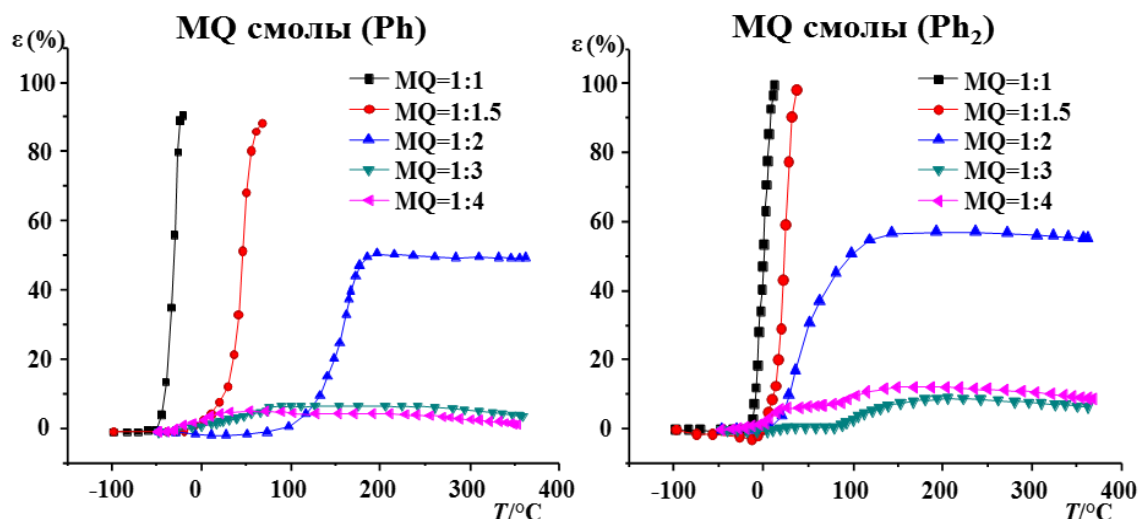


Рисунок 3.9 - Результаты ТМА анализа полученных MQ смол.

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.

3.3 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). Данный выбор прекурсора для получения оболочки обусловлен тем, 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.

Синтез свержразветлённого полиэтоксисилоксана проводили по методике [145].

На рисунке 3.10 приведена схема реакции получения ПЭОС.

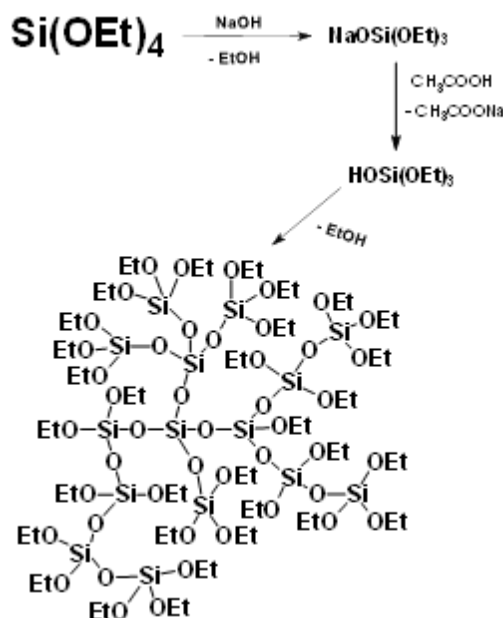


Рисунок 3.10 – Схема реакции получения ПЭОС

Полученный ПЭОС имел широкое ММР (рисунок 3.11), низкомолекулярная фракция с массой 300-600 г/моль составляла порядка 85% от массы всего вещества. Результаты ^1H ЯМР спектроскопии подтвердили, что полученное вещество содержит этокси – группы. При этом данные ИК спектра соединения (рисунок 3.12) свидетельствуют и об отсутствии ОН-групп ($3000\text{-}3500\text{ см}^{-1}$).

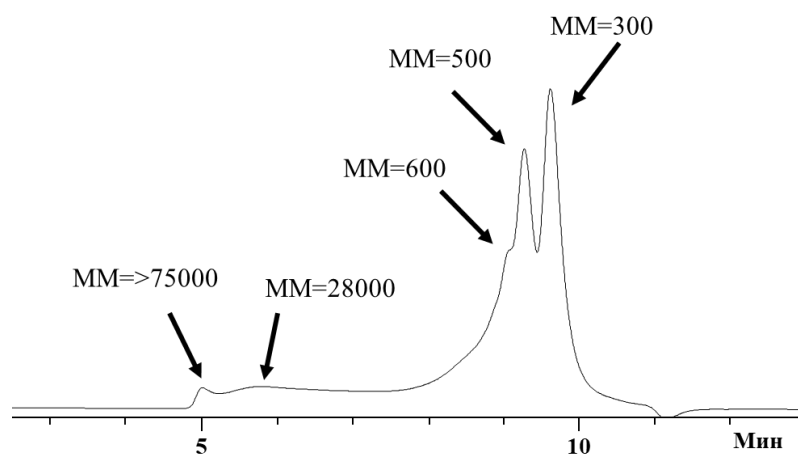


Рисунок 3.11 – Кривая ГПХ полученного ПЭОС

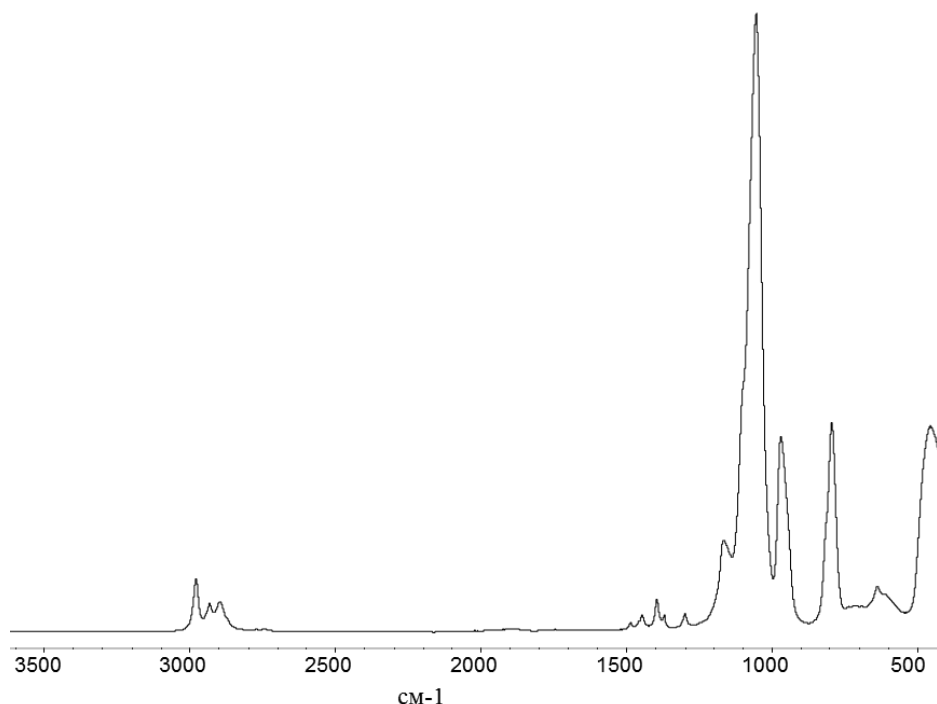


Рисунок 3.12 – ИК спектр полученного ПЭОС

Далее синтезированный ПЭОС был использован для получения силиказоля согласно методике, описанной в работе [149]. Схема реакции получения силиказоля из ПЭОС представлена на (рисунок 3.13).

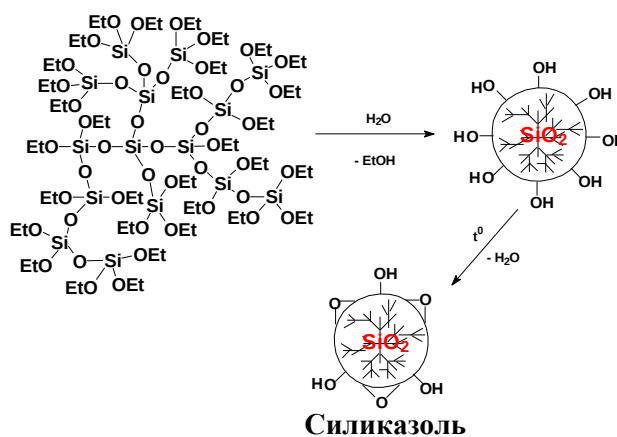


Рисунок 3.13 – Схема реакции получения частиц силиказоля

Полученные частицы имели широкое ММР (рисунок 3.14), что связано с широким ММР ПЭОС, согласно этому и данным исследования [145] размер частиц лежит в пределах от 6 до 10 нм. Согласно ИК-спектру частиц (рисунок 3.15), они имеют гидроксильные группы ($3000\text{--}3900\text{ см}^{-1}$).

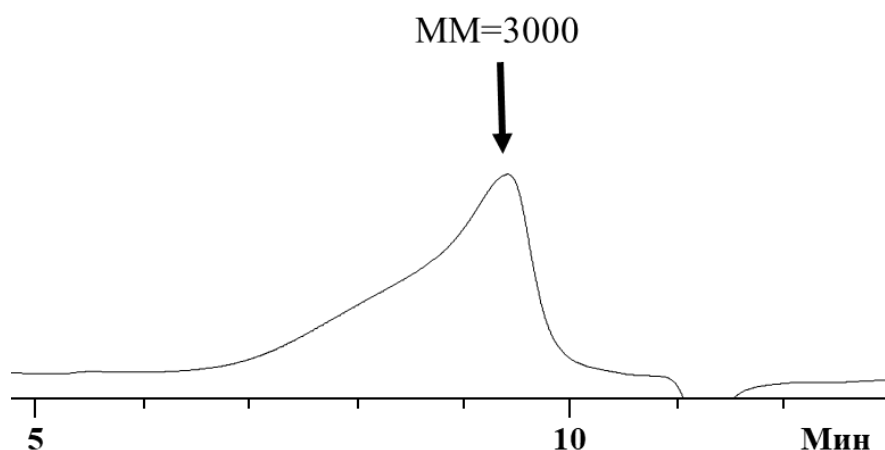


Рисунок 3.14 - ММР, полученных частиц силиказоля.

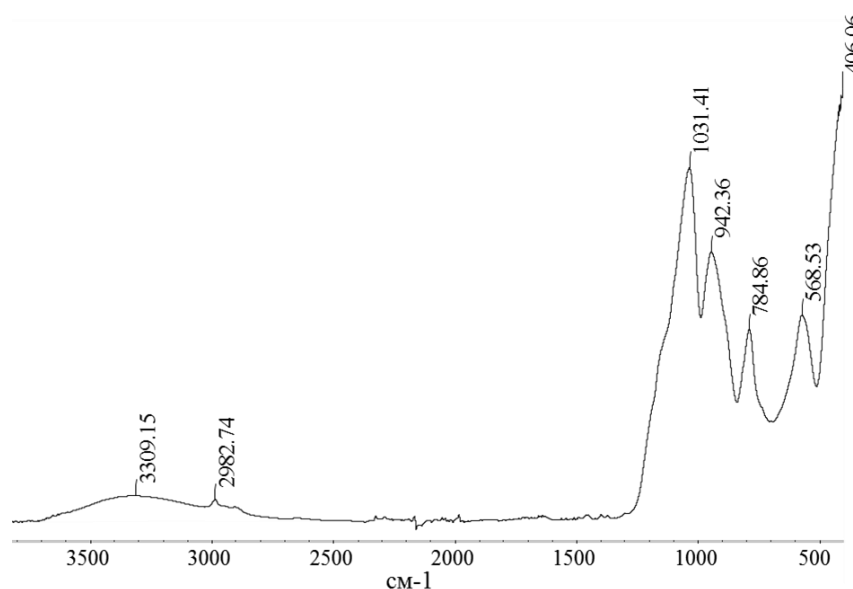


Рисунок 3.15 - Результаты ИК спектроскопии, полученных частиц силиказоля

На рисунке 3.16 представлена схема получения микрокапсул с оболочкой из частиц силиказоля. Сам процесс образования микрокапсул связан с характером 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.

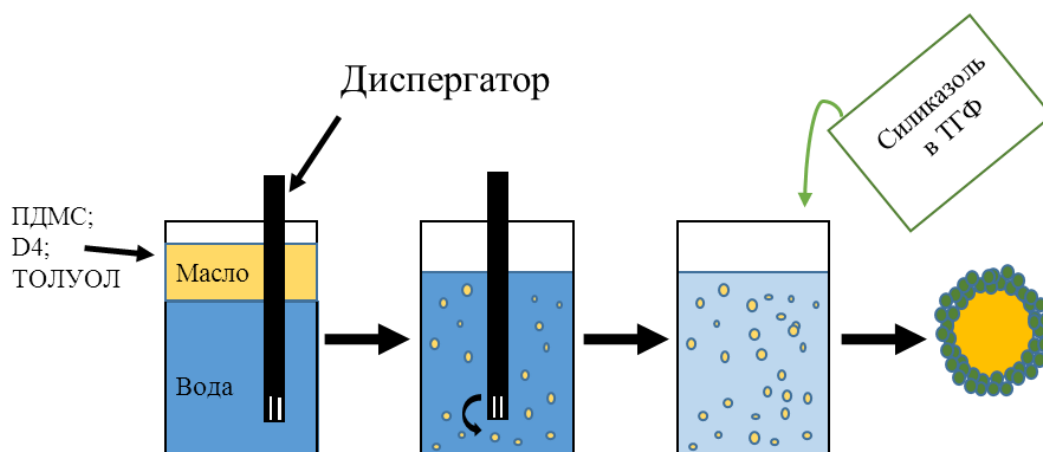


Рисунок 3.16 - Схема получения микрокапсул с оболочкой из частиц силиказоля

В таблице 3.3 приведены характеристики частиц, полученных в результате капсулирования, которые в совокупности с анализом их микроструктуры методами сканирующей электронной и просвечивающей микроскопии, позволяют констатировать различный результат в зависимости от состава применяемой смеси и скорости эмульгирования.

Табл. 3.3 Характеристики образцов, полученных в результате инкапсулирования толуола, D4 и ПДМС

№ образц а	Дисперсн ая фаза	Скорость эмульгирован ия, об/мин $\times 10^3$	Наличие полостей	Средний размер частиц, нм	Выход продукта по оксиду кремния, %
1	Толуол	2	+	440	80-95
2		5	+	300	
3		10	+	310	
4	D4	2	+	250	80-95
5		5	+	280	
6		10	+	270	
7	ПДМС	2	-		80-95
8		5	-		
9		10	-		

Видно, что 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 (рисунок 3.17 (а, б)) при использовании толуола и 280-270 нм при использовании D4 (рисунок 3.18 (а, б)).

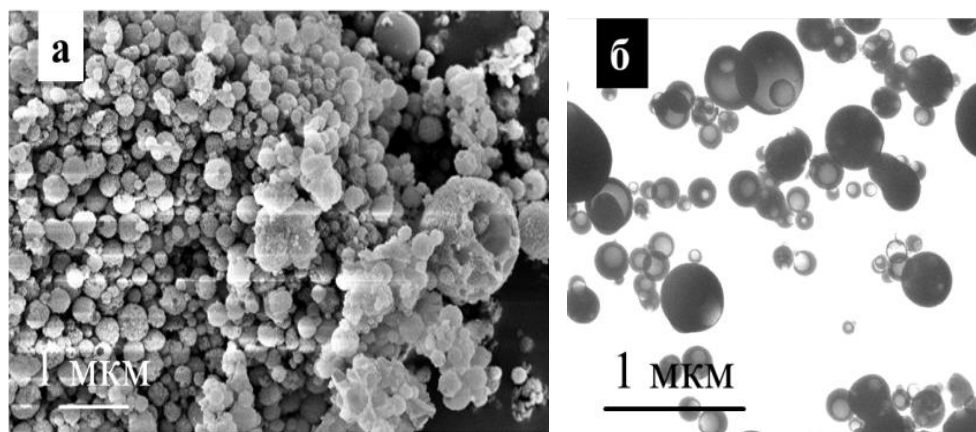


Рисунок 3.17 - Микрофотографии (СЭМ) (а) и ПЭМ (б) образцов, полученных при инкапсулировании толуола. Скорость эмульгирования: 5×10^3 об/ мин

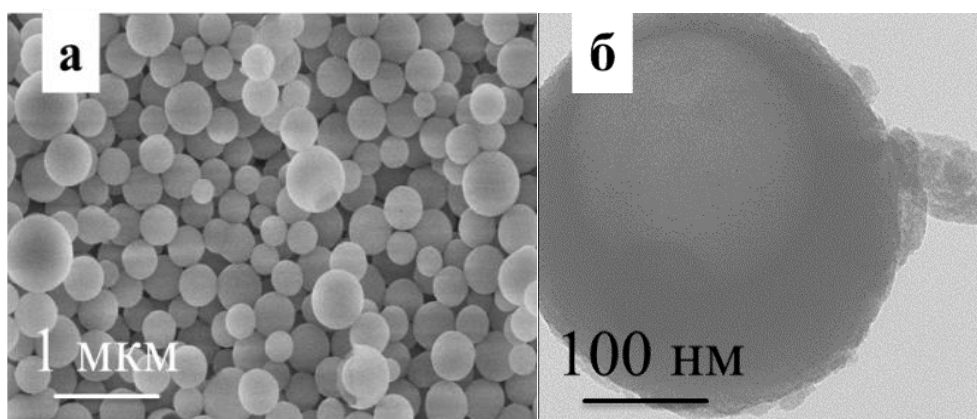


Рисунок 3.18 - Микрофотографии (СЭМ) (а) и (ПЭМ) (б) образцов, полученных при инкапсулировании D4. Скорость эмульгирования: 5×10^3 об/ мин

Образцы, представленные выше, были выделены методом центрифугирования, что привело к выдавливанию инкапсулированного агента из микрокапсул, о чем свидетельствуют результаты ПЭМ (Рисунок 3.17 (б), 3.18 (б)).

При выделении полученных микрокапсул методом испарения растворителя полостей по результатам ПЭМ не наблюдается (рисунок 3.19 а и б), что подтверждают результаты конфокальной микроскопии, а также анализ ИК – спектров микрокапсул (колебания метильной группы при атоме кремния в районе $1350-1450\text{ см}^{-1}$), свидетельствующие о том, что они являются наполненными (рисунок 6.1.11 (б)).

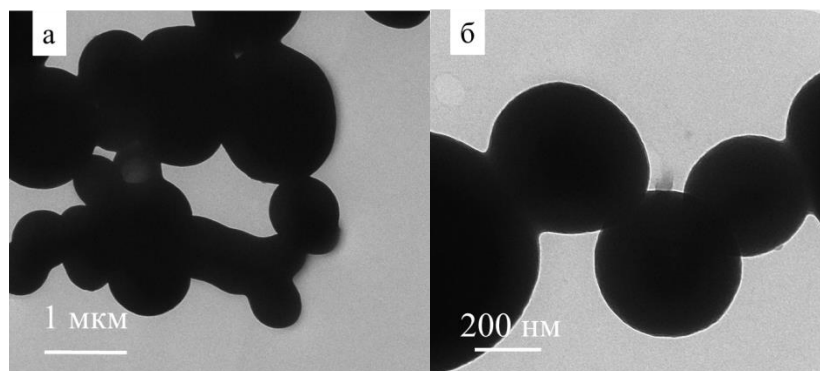


Рисунок 3.19 - Микрофотографии (ПЭМ) образца, полученного при инкапсулировании D4.

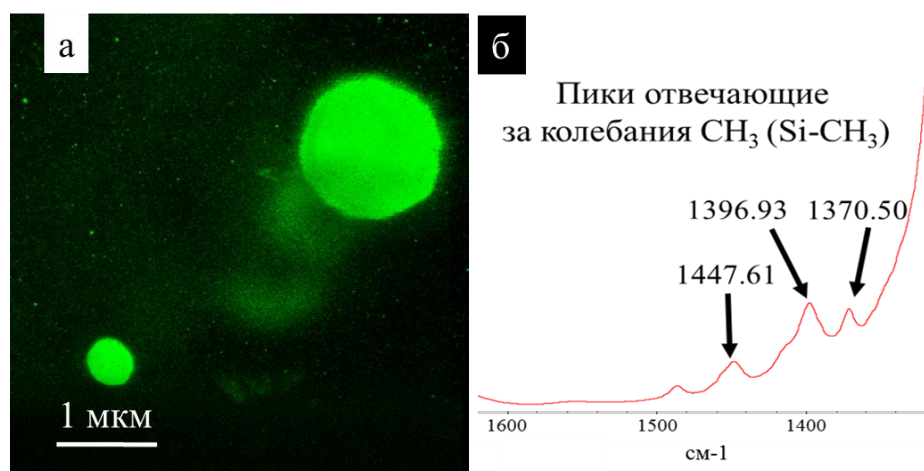


Рисунок 3.20 - ИК спектр и результаты конфокальной микроскопии наполненных микрокапсул.

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 в настоящем разделе исследования 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 [146] или ПЭОСа [147], 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. Изучено влияние продолжительности диспергатора на форму полученных частиц и возможность их образования.

Показано, что образование микрокапсул возможно при использовании в роли дисперсной фазы как толуола, так и D4.

Глава 4. Исследование самозалечивающих свойств

4.1 Исследование самозалечивающих свойств плёнок на основе фенилсилсесквиоксановых связующих.

Одной из основных задач при исследовании самозалечивания было исследование совместимости компонентов получаемых композиций.

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

Было 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 равно 1:1. ПМФС не совмещался ни с одним из связующих в случае 2-х компонентных систем (таблица 4.1). При исследовании 3-х компонентных композиций выявлена совместимость системы, включающей К 2105, дифенильную MQ смолу и ПМФС (таблица 4.2). Совместимость ПМФС и К 2105 в данном случае обеспечивается совместимостью ПМФС с MQ смолой и MQ смолы с К 2105.

Таблица 4.1 Результаты проверки совместимости 2х компонентных систем

Связующее	MQ (M:Q)	ПМФС	Соотношение компонентов	Совместимость
K9	Ph (1:1)		1:1	+
K9	Ph (1:1.5)		1:1	+
K9	Ph ₂ (1:1)		1:1	-
K9	Ph ₂ (1:1.5)		1:1	-
K9		ПМФС	1:1	-
2105	Ph (1:1)		1:1	-
2105	Ph (1:1.5)		1:1	-
2105	Ph ₂ (1:1)		1:1	+
2105	Ph ₂ (1:1.5)		1:1	+
2105		ПМФС	1:1	-

Таблица 4.2 Результаты проверки совместимости 3х компонентных систем.

Связующее	MQ (M:Q)	Соотношение компонентов Связующее : MQ : ПМФС	Совместимость
K9	Ph (1:1)	6:5:1	-
K9	Ph (1:1)	2:1:1	-
K9	Ph(1:1.5)	6:5:1	-
K9	Ph(1:1.5)	2:1:1	-
2105	Ph ₂ (1:1)	6:5:1	+
2105	Ph ₂ (1:1)	2:1:1	+
2105	Ph ₂ (1:1.5)	6:5:1	-
2105	Ph ₂ (1:1.5)	2:1:1	-

Исходя из полученных данных по совместимости были 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 использовались 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 (таблица 4.3). Исследование процесса залечивания проводилось при температуре 200 °С в течение 2ч. Мониторинг залечивания осуществляли с использованием оптической микроскопии.

Таблица 4.3 Результаты проверки самозалечивания полученных плёнок

№ Образца	Связующее	MQ (M:Q)	Соотношение компонент ов Связующее : MQ : ПМФС	Плёнки после отверждения	Залечивание
1	K9	-		Пленка хрупкая	-
2	K9	Ph (1:1)	4:1:0	Пленка хрупкая	-
3	K9	Ph (1:1)	1:1:0	Пленка хрупкая	-
4	K9	Ph (1:1.5)	4:1:0	Пленка хрупкая	-
5	K9	Ph (1:1.5)	1:1:0	Пленка хрупкая	-
6	2105	-		Пленка хрупкая	-
7	2105	Ph ₂ (1:1)	4:1:0	Пленка хрупкая	-
8	2105	Ph ₂ (1:1)	1:1:0	Пленка хрупкая	-
9	2105	Ph ₂ (1:1.5)	4:1:0	Пленка	-

				хрупкая	
10	2105	$Ph_2(1:1.5)$	1:1:0	Пленка хрупкая	-
11	2105	$Ph_2(1:1)$	2:1:1	Хрупкая и липкая плёнка	-
12	2105	$Ph_2(1:1)$	6:5:1	Хрупкая и липкая плёнка	-
13	2105	$Ph_2(1:1.5)$	2:1:1	Хрупкая и липкая плёнка	-
14	2105	$Ph_2(1:1.5)$	2:1:1	Хрупкая и липкая плёнка	-

Плёнки на основе 2-х компонентных систем были хрупкими и не проявляли самозалечивающих свойств после прогрева. В качестве примера на (рисунке 4.1) приведены результаты самозалечивания образца на основе связующего K9 и MQ смолы Ph (1:1) (образец №2 таблица 4.3).

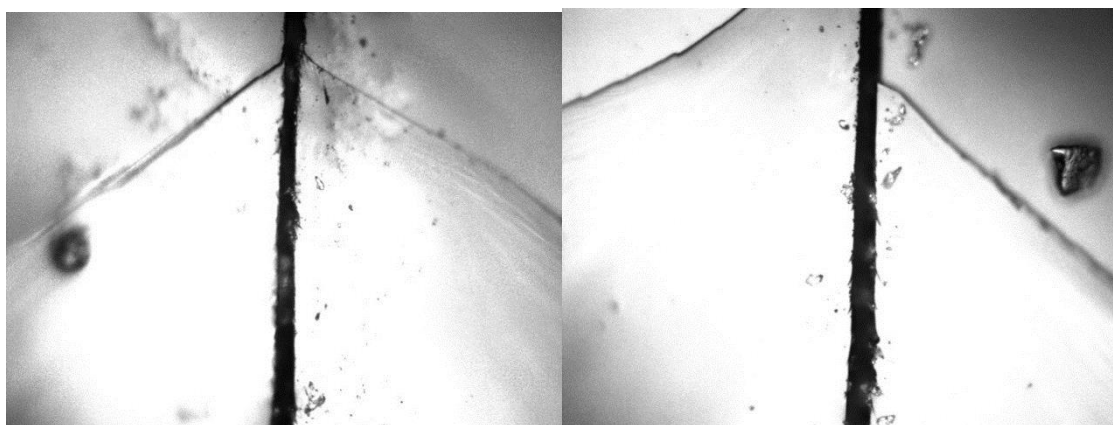


Рисунок 4.1 - трещина до и после прогрева образец №2 табл. 5.2.3

Композиты на основе 3-х компонентных систем были липкими, что говорит о неполном отверждении ПМФС, такие плёнки также не самозалечивались.

Вероятно, это связано с жёсткостью полисилсесквиоксановой сетки и затруднениями для движения MQ сополимеров в таких материалах.

В случае использования блокированных MQ смол, совместимости не наблюдается ни в одном случае.

Таким образом, было показано, что свойства синтезированных фенилсодержащих MQ смол сильно зависят от количества введенных фенильных заместителей: при равном соотношении М и Q звеньев $T_{ст}$ различается на 100 °С при увеличении вдвое фенильных заместителей в звене М. Изучена совместимость синтезированных соединений и созданы 2-ух и 3-х компонентных кремнийорганических составов. Было 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.

Выводы из полученных результатов заключаются в том, 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.

4.2 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 (см. раздел 2.1.) и ПМФС.

Для вулканизации каучуков были выбраны частично фенилсилоксизамещенные алюминий *Al* (рисунок 4.2 а), цирконий *Zr* (рисунок 4.2 б), и железо *Fe(1)* (рисунок 4.2 в) силоксаны, и полностью фенилсилоксизамещенный железосилоксан *Fe(2)* (рисунок 4.2 г), эффективность

использования которых для отверждения полидиметилсилоксанов была отмечена в ряде работ [137, 144]

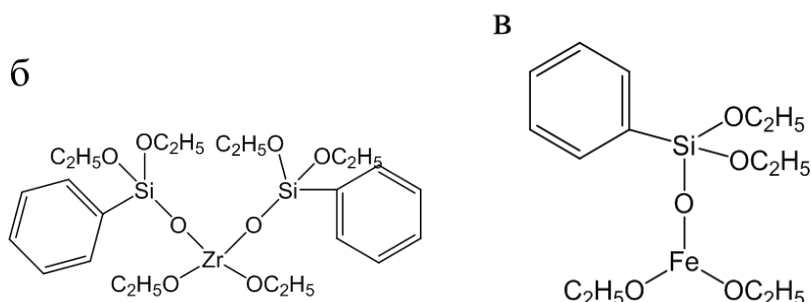


Рисунок 4.2 – Функциональные металлосилоксаны для вулканизации силоксановых каучуков.

Для изучения совместимости между каучуками и вулканизирующими агентами и последующего изучения самозалечивающих свойств готовых материалов, в работе были 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 (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Изменение свойств пленок на основе СКТН–Д и ПМФС, в зависимости от вида и количества вулканизирующего агента.

Номер образ ца	Основное связующее	Вулк. агент	Соотношен ие связующее: вулк. агент (масс.ч на 100 масс.ч полимера)	Совмести мость связующег о с вулк. агентом	Наличие эффекта самозал ечивания	Кол-во гель фракции (%).(%)
1	СКТН-Д	Al	10	-		
2	СКТН-Д	Fe (1)	10	+	+	75
3	СКТН-Д	Zr	10	+	+	96
4	СКТН-Д	Fe (1)	20	+	+	95.5
5	СКТН-Д	Zr	20	+	+	96.3
6	СКТН-Д	Fe (1)	100	+	-	96.5
7	СКТН-Д	Zr	100	+	-	95.1
8	СКТН-Д	Fe (2)	10	-		
9	ПМФС	Fe (2)	10	+	+	75
10	ПМФС	Fe (2)	20	+	+	76

11	ПМФС	Fe (2)	100	+	-	63
12	ПМФС	Al	10	-		
13	ПМФС	Fe (1)	10	-		
14	ПМФС	Zr	10	-		

Визуальная оценка полученных пленок, а именно их однородность и прозрачность, показала, что СКТН–Д полностью совместим с цирконийсилоксаном *Zr* и железосилоксаном *Fe(1)*, в отличие от плёнок с алюминийсилоксаном *Al*, и железосилоксаном *Fe(2)*, имеющими мутно–белую окраску, свидетельствующую о неполной совместимости каучука и вулканизирующего агента. В результате экстракции толуолом установлено, что образце №2 (таблица 4.4) содержится 25 % невулканизированного СКТН–Д, что объясняется небольшим количеством вулканизирующего агента, во всех остальных случаях получали от 3.5 до 4.9 % невулканизированного СКТН–Д.

В случае использования ПМФС также была изучена совместимость с *Al*, *Zr* и *Fe(1)*, при этом установлено, что плёнки на основе таких композиций были непрозрачными, то есть имели микрофазное разделение. В то же время плёнки, для получения которых использовался *Fe(2)*, были прозрачными, что говорит о совместимости компонентов. Результаты экстракции толуолом показали, что во всех плёнках содержится большое количество невулканизированного ПМФС от 24-37% (образцы №9,10,11 таблица 4.4).

Поскольку термостойкость кремнийорганического материала является важнейшим параметром, все плёнки, среди компонентов которых присутствовала совместимость друг к другу (образцы 2-10 таблица 4.5), и плёнки на основе СКТН–Д, вулканизированного ТЭОС, были исследованы методом ТГА. В случае классической вулканизации с помощью ТЭОС такие плёнки начинали терять массу начиная с 350 °С. Коксовый остаток в случае проведения исследований в атмосфере воздуха в обоих случаях находился в районе 37-40 % и практически не отличался друг от друга. В случае проведения опыта в атмосфере азота коксовый остаток равнялся 0, и 10% ая потеря массы во всех случаях происходила при 380 °С (рисунок 4.3), (образцы 1-4 таблица 4.5).

В случае вулканизации СКТН-Д метилсилиоксаном $Fe(I)$ в количестве 10 и 20 мас.ч. и отжиге в атмосфере воздуха, полученные плёнки показали схожие показатели термостойкости с образцами, вулканизированным ТЭОС, в количестве 10 и 20 мас.ч. Температура начала термо-окислительной деструкции находится в районе 350 °С, 10 % потери массы при температуре 400 °С, однако количество коксового остатка в случае вулканизации 10 мас.ч $Fe(I)$, значительно меньше (рисунок 4.4) (образцы 5-7 таблица 4.5). Вероятно, это связано с неполным отверждением каучука и, как следствие, расщеплением ПДМС преимущественно по деполимеризационному механизму. В случае, когда каучук был вулканизированным 100 мас.ч. $Fe(I)$, при отжиге в атмосфере воздуха, кривая имеет скачкообразный характер, что связано с разрывом разных по энергии связей и соответственно улетучивании продуктов пиролиза, которые дают большой вклад в потери массы из-за большого содержания вулканизирующего агента. 10 % потеря массы для этих 3 образцов лежат в пределах 400-425 °С

Термостойкость образцов, вулканизированных $Fe(I)$, при отжиге в атмосфере азота, заметно отличается от термостойкости этих образцов при отжиге в атмосфере воздуха. (рисунок 4.4) (образцы 8-10 таблица 4.5). Термодеструкция начинается при 400 °С, в то время как у вулканизированных ТЭОС при 350 °С. Коксовый остаток находился в пределах 10-15 %. 10 % потеря массы наблюдается при температуре 465 °С.

Плёнки, полученные в результате вулканизации СКТН-Д Zr-силоксаном, обладают большей термостойкостью, чем в случае вулканизации Fe-силоксаном (рисунок 4.5). При содержании Zr в количестве 10 и 20 мас.ч. и отжиге в атмосфере воздуха, кривые имеют скачкообразный характер, 10 % потери массы происходят при 425 °С. В случае отжига в атмосфере азота, 10 % потери массы фиксируются при 490 °С. При вулканизации СКТН-Д 100 мас.ч. Zr, как в случае отжига в атмосфере воздуха, так и азота, потеря массы начинается уже при 200 °С. коксовый остаток равен 32 и 45%, 10% потеря массы наблюдается при 425 и 490 °С соответственно.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что образцы на основе СКТН-Д, вулканизированного $Fe(1)$ и Zr , обладают болеевысокой 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.

При исследовании плёнок на основе ПМФС, вулканизированного 10, 20 и 100 мас.ч $Fe(2)$ (рисунок 4.6), полученные данные имеют неоднозначный характер. Количество коксового остатка при отжиге в атмосфере азота для всех образцов значительно больше чем при отжиге в атмосфере воздуха и равняется 65-70%, а наиболее резкий скачок потери массы наблюдается при 500 °С. Такое поведение может быть связано с большим количеством невулканизированного ПМФС в пленках. При содержании вулканизирующего агента 10 и 20 мас.ч., термостойкость плёнок при отжиге на воздухе практически идентична, коксовый остаток равен 32 и 35 %, термоокислительная деструкция начинается при 300 °С, 10 % потери массы наблюдается при температуре 455 °С. Образец, полученный в результате вулканизации 100 мас.ч. $Fe(2)$, проявляет показатели термостойкости в атмосфере воздуха хуже, чем у образцов вулканизированных 10 и 20 мас.ч. $Fe(2)$, 10 % потеря массы фиксируется уже при 380 °С, что вероятно является последствием большого количества невулканизированного ПМФС, равного 37%.

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.

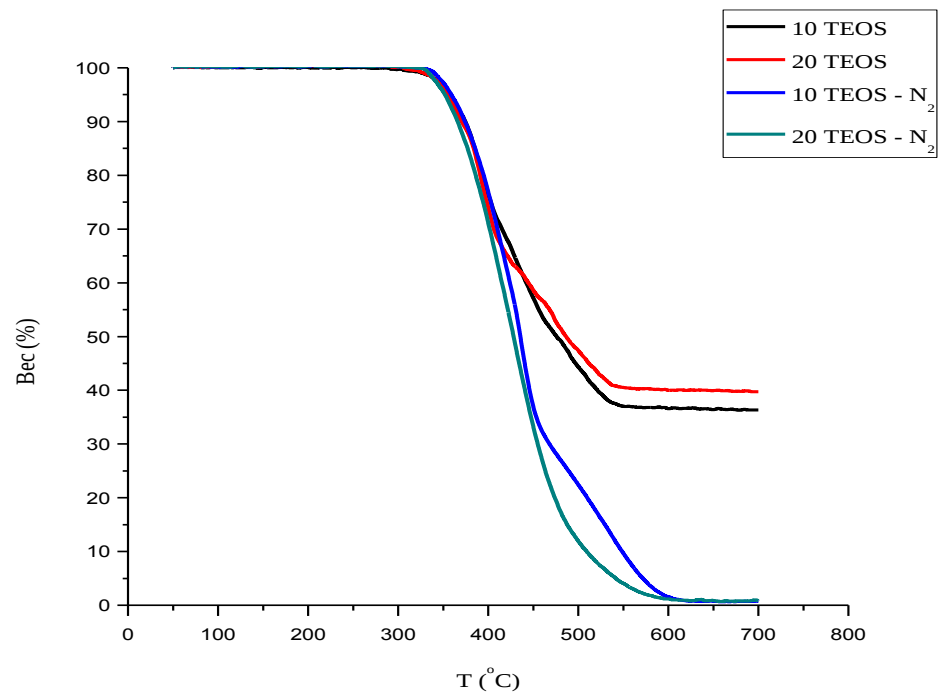


Рисунок 4.3 - ТГА кривые СКТН-Д, вулканизированного ТЭОС.

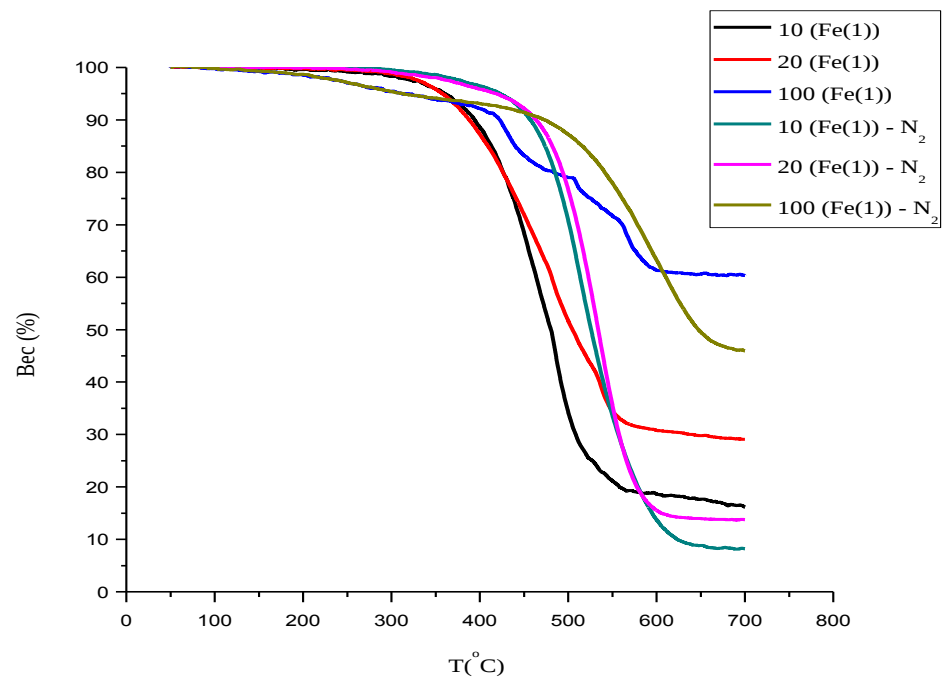


Рисунок 4.4 - ТГА кривые СКТН-Д, вулканизированного Fe(1)

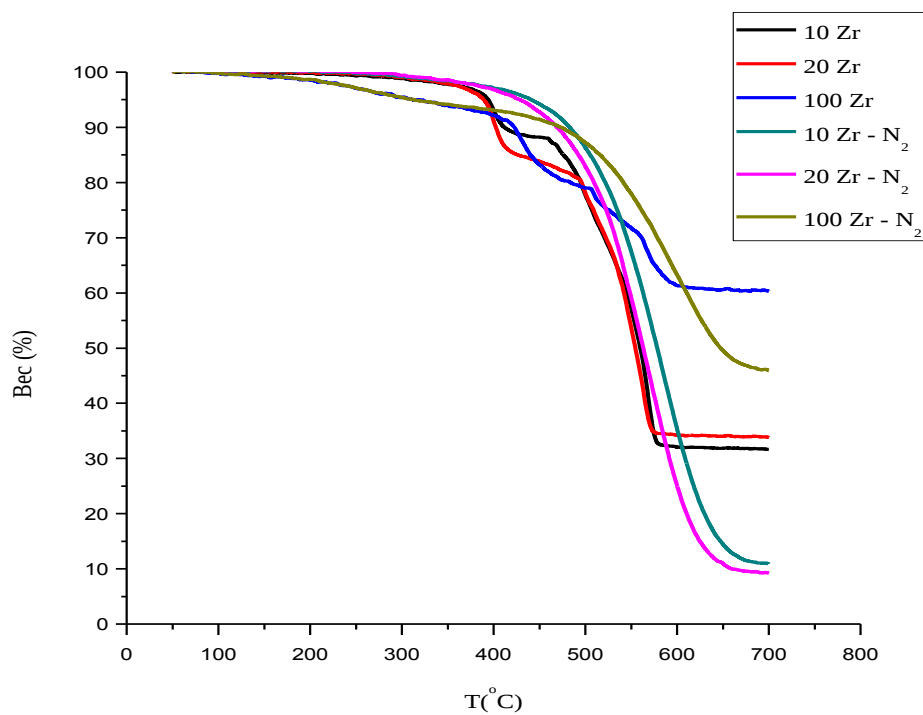


Рисунок 4.5 - ТГА кривые СКТН-Д, вулканизированного Zr.

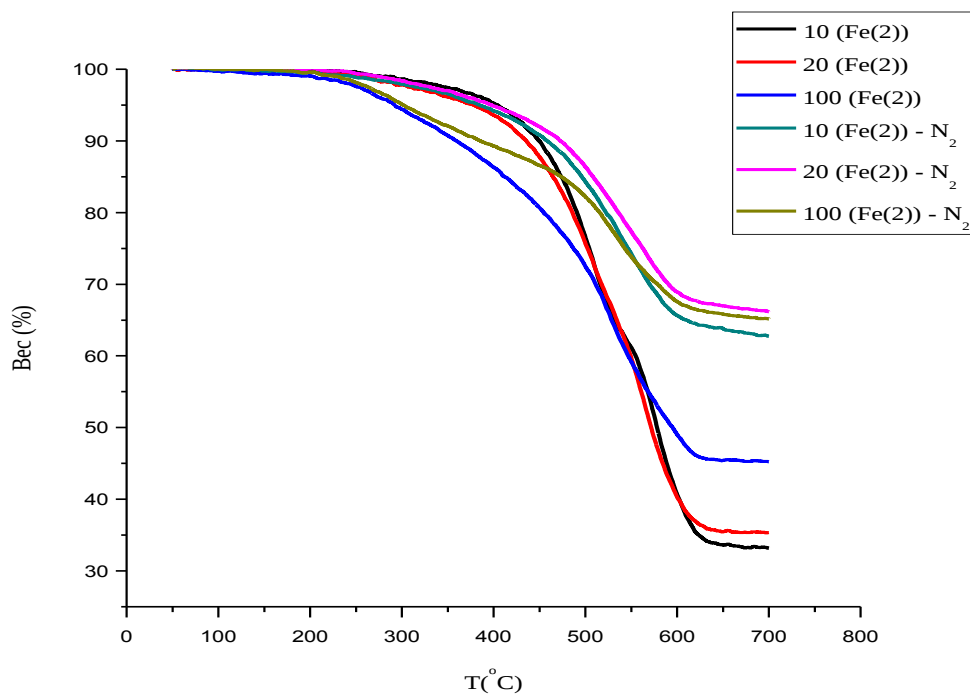


Рисунок 4.6 - ТГА кривые ПМФС, вулканизированного Fe(2) силиконом

Табл. 4.5 - Результаты ТГА полученных плёнок.

Образец №	Связующее	Вулк. агент, количество (мас.ч.)	Атмосфера	10% потеря массы Т(°C)	Кол-во коксового остатка (%)
1	СКТН-Д	TEOS 10	Воздух	380	37
2	СКТН-Д	TEOS 20	Воздух	380	40
3	СКТН-Д	TEOS 10	N ₂	380	0
4	СКТН-Д	TEOS 20	N ₂	380	0
5	СКТН-Д	Fe(1) 10	Воздух	400	16
6	СКТН-Д	Fe(1) 20	Воздух	400	29
7	СКТН-Д	Fe(1) 100	Воздух	425	60
8	СКТН-Д	Fe(1) 10	N ₂	465	8
9	СКТН-Д	Fe(1) 20	N ₂	465	13
10	СКТН-Д	Fe(1) 100	N ₂	470	45
11	СКТН-Д	Zr 10	Воздух	425	32
12	СКТН-Д	Zr 20	Воздух	425	34
13	СКТН-Д	Zr 100	Воздух	425	60
14	СКТН-Д	Zr 10	N ₂	490	10
15	СКТН-Д	Zr 20	N ₂	490	11
16	СКТН-Д	Zr 100	N ₂	490	45
17	ПМФС	Fe(2) 10	Воздух	455	32
18	ПМФС	Fe(2) 20	Воздух	455	35
19	ПМФС	Fe(2) 100	Воздух	370	45
20	ПМФС	Fe(2) 10	N ₂	485	65
21	ПМФС	Fe(2) 20	N ₂	485	65
22	ПМФС	Fe(2) 100	N ₂	380	62

При исследовании самозалечивающих свойств рассматривали пленки на основе систем СКТН-Д – 10 мас.ч $Fe(1)$ (рисунок 4.7 а и б), 20 мас.ч $Fe(1)$ (рисунок 4.7 в и г), (образцы №2 и №3 таблица 4.4) соответственно и 10 мас.ч Zr (рисунок 4.8 а и б), 20 мас.ч Zr (рисунок 4.8 в и г), (образцы №4 и №5 таблица 4.4) соответственно. Во всех случаях была выявлена способность залечивать трещины шириной до 100 мкм.

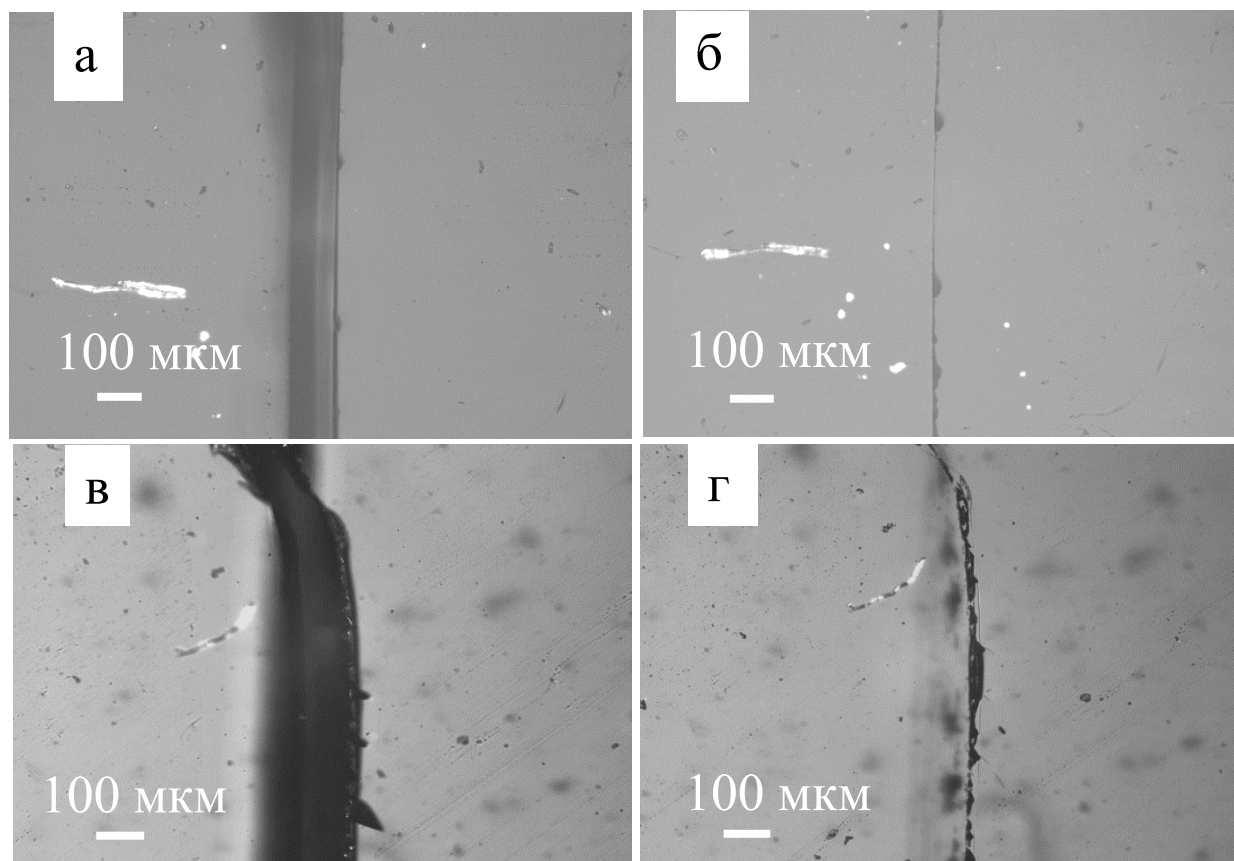


Рисунок 4.7 - Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного $Fe(1)$ до (а, б) и после самозалечивания (в, г). Образцы №2(а, б) №3(в, г).

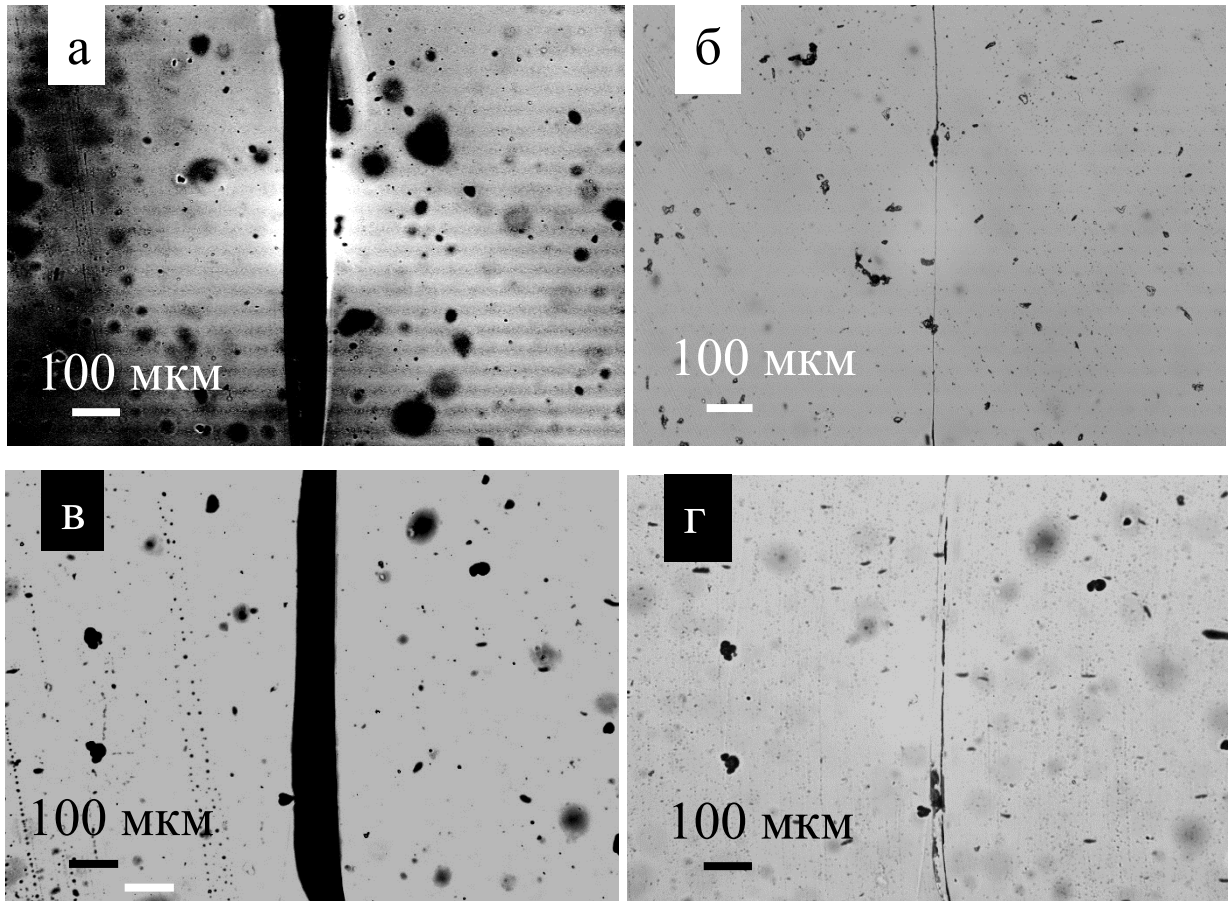


Рисунок 4.8 – Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного *Zr* до (а, б) и после самозалечивания (в, г). Образцы №4 (а, б) и №5 (в, г).

В случае увеличения количества вулканизующих агентов до 100 масс. ч на 100 масс. ч. полимера (образцы №6 и №7 таблица 4.4), эффект самозалечивания отсутствовал как при вулканизации Fe-силоксаном (рисунок 4.9 а,б) так и Zr-силоксаном (рисунок 4.9 в,г.) Это, вероятно, связано с высокой степенью сшивки материалов из-за высокого содержания вулканизующего агента и образованием частиц, которое происходит из-за высокой реакционной активности металлосилоксанов и их последующей поликонденсации [136-137], что в свою очередь приводит к понижению упругих свойств материалов.

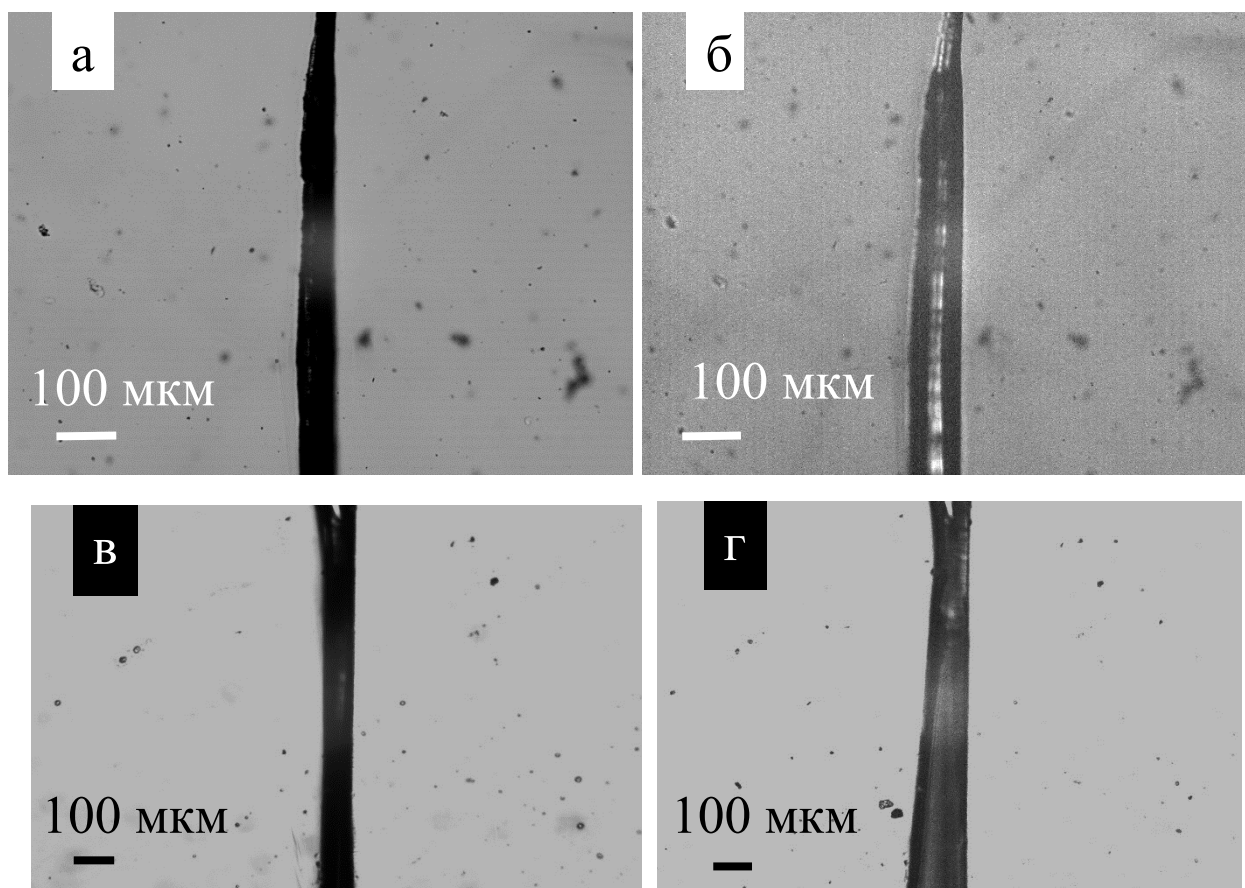


Рисунок 4.9 - Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного $Fe(1)$ (а и б) Zr (в, г) до (а, в) и после самозалечивания (б, г). Образцы №6(а, б) и №7(в, г).

При использовании в качестве основного связующего ПМФС наблюдаются те же тенденции, что для СКТН-Д. Образцы, содержащие 10 и 20 мас.ч $Fe(2)$ (образец №8 и №9, таблица 4.4) соответственно, были способны самозалечивать трещины шириной до 100 мкм (рисунок 4.10 (а, б)), а при содержании вулканизирующих агентов 100 масс. ч на 100 масс. ч полимера, эффект самозалечивания, как и в случае СКТН-Д не проявлялся (рисунок 4.10 (в, г)).

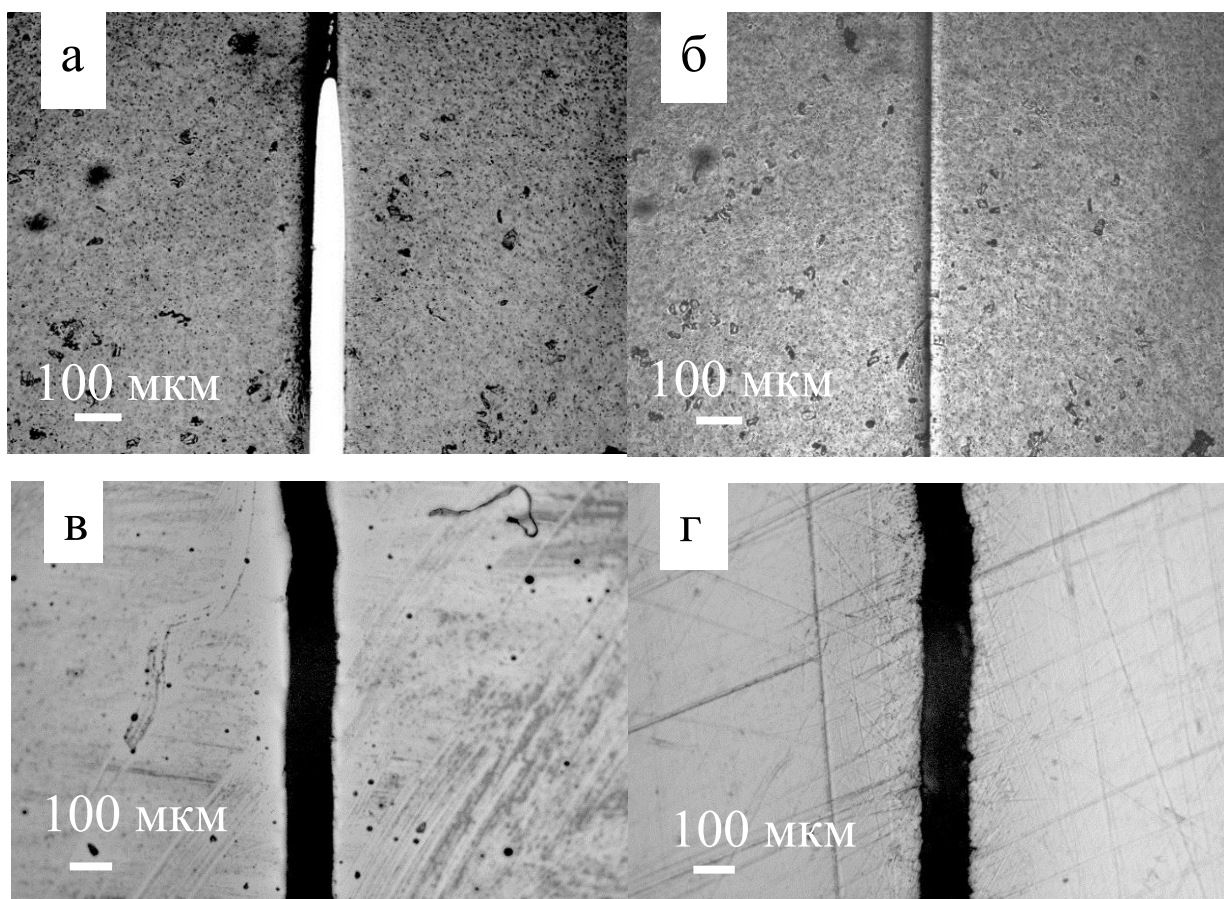


Рисунок 4.10 - Микрофотографии дефекта пленок на основе ПМФС вулканизированного $Fe(2)$ до (а, в) и после самозалечивания (б, г). Образцы №9 (а,б) и №10. (в,г)

При снижении температуры воздействия на поврежденную пленку с 200 до 100 °С, способность к самозалечиванию проявляла только система СКТН–Д – 10 мас.ч $Fe(1)$ (образец №2, табл. 4.4), пленки на основе остальных композиций, которые проявляли эффект самозалечивания при 200 °С, при снижении температуры до 100 °С, его полностью утратили (таблица 4.6)

Табл. 4.6 Результаты самозалечивание образцов при 100 °С.

Номер образца	Основное связующее	Вулк. агент	Соотношение связующее: вулк. агент (мас.ч на 100 мас.ч полимера)	Залечивание
2	СКТН-Д	Fe (1)	10	+
3	СКТН-Д	Zr	10	-
4	СКТН-Д	Fe (1)	20	-
5	СКТН-Д	Zr	20	-
8	ПМФС	Fe (2)	10	-
8	ПМФС	Fe (2)	20	-

Изучение физико-механических характеристик образцов на основе СКТН-Д, вулканизированного как *Fe (1)*, так *Zr*, показало, что они проявляют классическое поведение. При увеличении доли вулканизирующего агента в составе композитов, увеличивается напряжение при деформации и уменьшается деформация (таблица 4.7).

Таблица 4.7 Результаты физико-механических исследований

№ образца	Тип и кол-во сш агента (мас.ч на 100 мас.ч. полимера)	Напряжение (МПа)	Деформация (%)	Толщина (мкм)
1	Zr 10	0,77	327	680
2	Zr 20	0,53	142	630
3	Zr 100	3,16	192	570
4	Fe (1) 10	0,31	288	620
5	Fe (1) 20	0,43	117	630
6	Fe (1) 100	2,76	180	400

На примере состава СКТН-Д – 20 мас.ч *Fe(1)* была исследована возможность самозалечивания плёнки толщиной 800 ± 30 мкм (рисунок 4.11). Максимальная ширина залечиваемой трещины при такой толщине плёнки равна 200 ± 20 мкм.

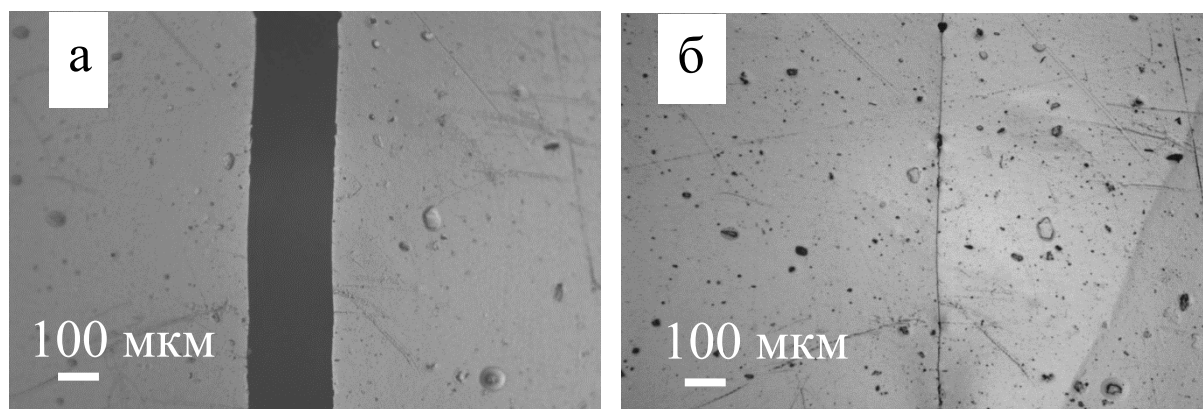


Рисунок 4.11 - Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного $Fe(1)$ до (а) и после самозалечивания (б).

Была изучена кинетика процесса самозалечивания в процессе нагрева. Для этих целей повреждённую плёнку толщиной 800 ± 30 мкм (образец №4 таблица 4.4) на металлической подложке, прогревали на поверхности расплавленного сплава Вуда. Было проведено 2 серии испытаний: при постепенном повышении температуры до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сразу при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В первом случае установлено, что уже при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ заметно сужение повреждений на плёнке, при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ повреждения практически исчезли, а при $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ они не видны на плёнке (рисунок 4.12). В ходе другого опыта при исследовании самозалечивания при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ установлено, что повреждения исчезают уже через минуту (рисунок 4.13). Однако при быстром охлаждении такого образца, трещины появляются снова, однако если материал прогревать в течение часа при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, то при охлаждении трещины не образуются, что говорит о необходимости времени для прохождения процесса самозалечивания.

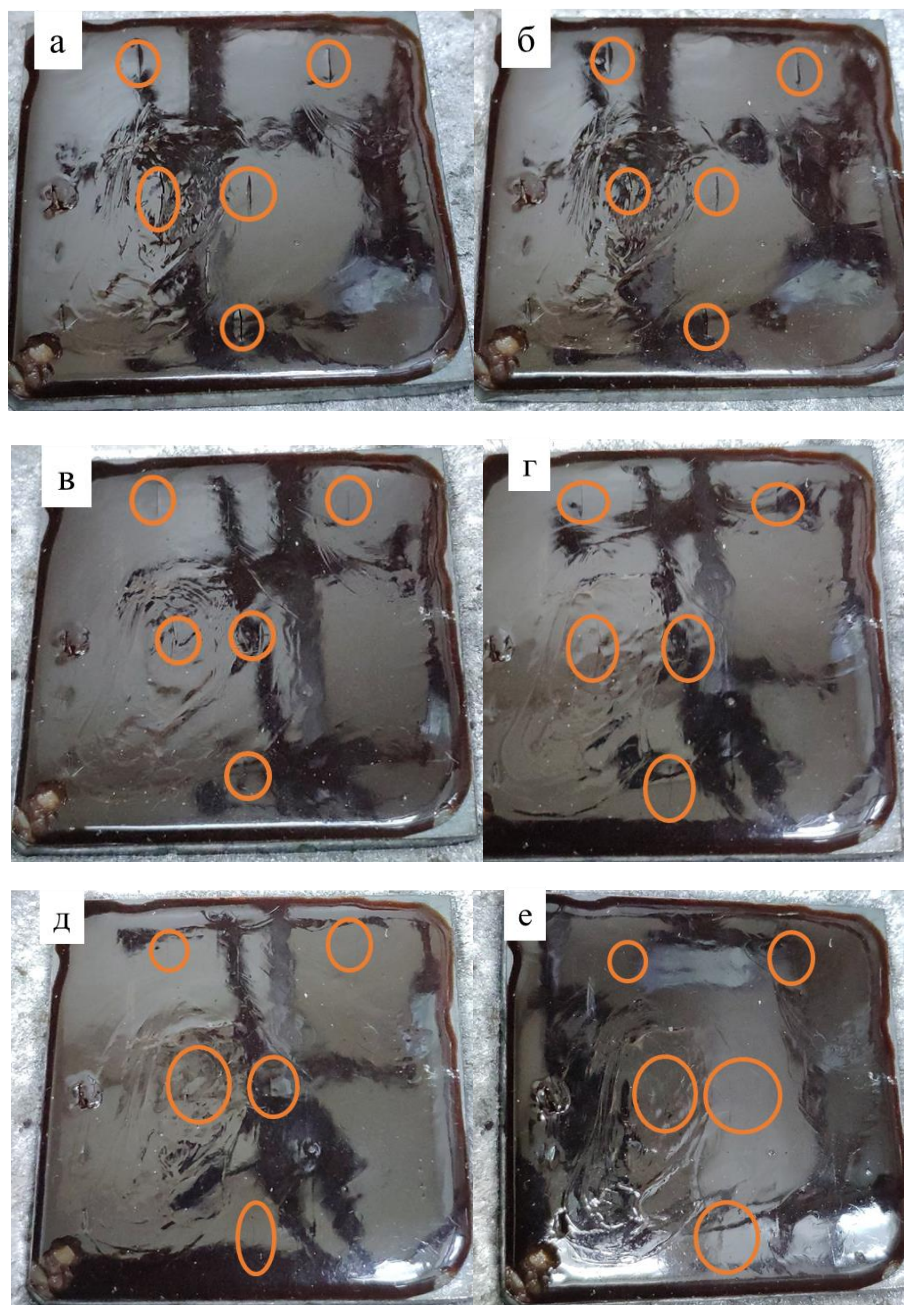


Рисунок 4.12 - Кинетика процесса самозалечивания при постепенном повешение температуры а-20 °С, б-100 °С, в-150 °С, г-170 °С, д-190 °С, е-200 °С.

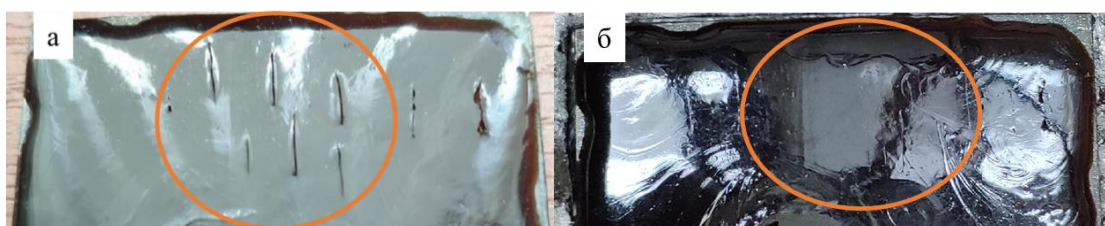


Рисунок 4.13 - Кинетика залечивания при 200 °С а до прогрева, и через минуту при 200 °С.

В качестве примера были получены композиции на основе СКТН-Д, отвержденные по традиционной схеме [123] – с использованием ТЭОС под действием оловянного катализатора. Количество ТЭОС равнялось 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 (рисунок 4.14). Данный эффект демонстрирует, что материалы, полученные при использовании металлосилоксанов в качестве вулканизирующего агента, обладают выраженными свойствами - самозалечивания при термическом воздействии.

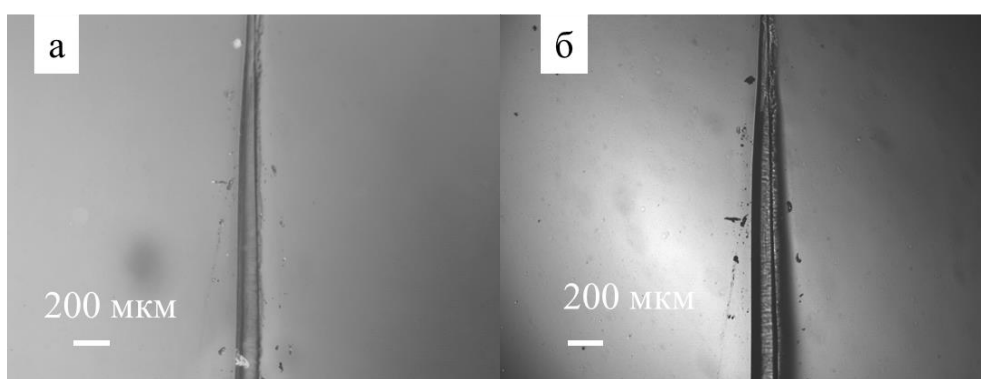


Рисунок 4.14 - Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного (ТЭОС) до (а) и после самозалечивания (б).

Для объяснения механизма воздействия и идентификации возможных химических перегруппировок связей Fe-O-Si (образец № 4 таблица 5.2.1) на основе СКТН-Д и 20 мас.ч. *Fe(1)*, исследовали методом ИК спектроскопии (рисунок 4.15) 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 4.16). Стоит отметить,

что пики, отвечающие за колебания связей Fe-O-Si и Fe-O-Fe в области 930-1150 cm^{-1} невозможно идентифицировать на спектрах из-за слишком высокой интенсивности пиков Si-O-Si.

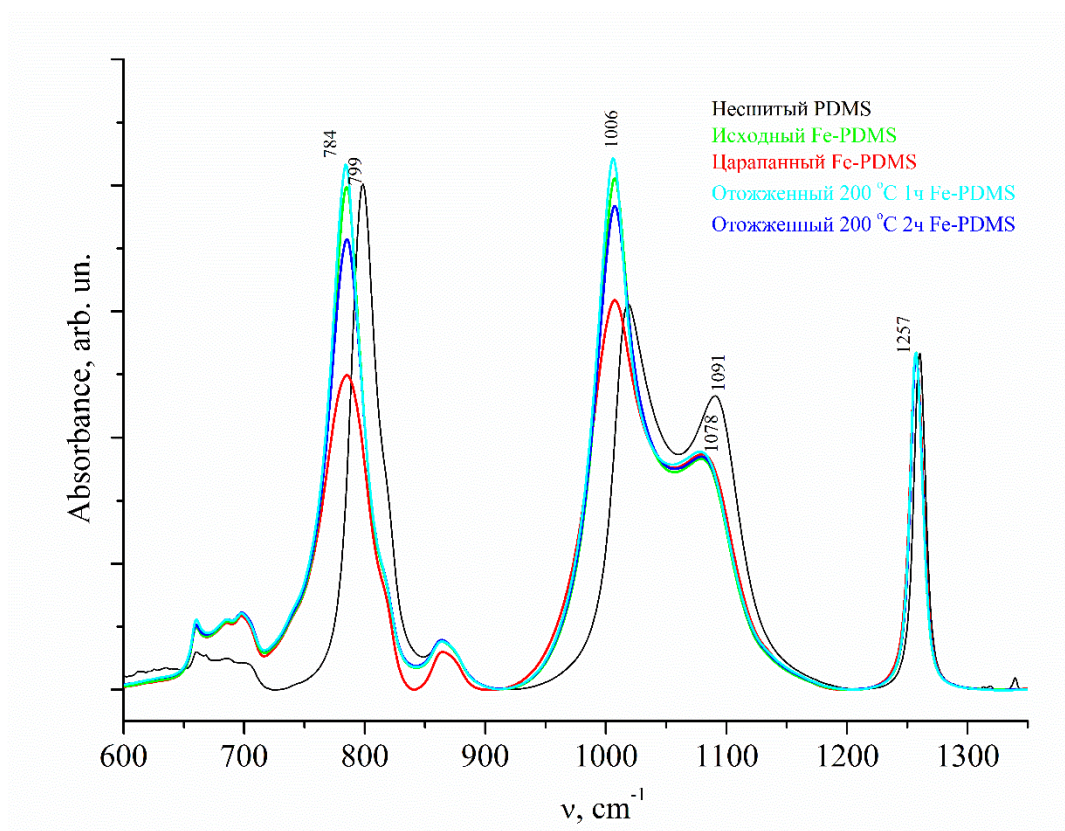


Рисунок 4.15 - ИК спектры образцов.

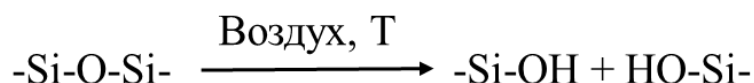


Рисунок 4.16 – Схема перегруппировок силоксановых связей.

Далее, исследовали влияние блокированных MQ смол (Ph) и (Ph_2) с разным соотношением (M:Q) на совместимость и залечивание композиций на основе каучуков и металлосилоксанов. Для этого в чашках Петри из толуольных растворов, были отлиты плёнки толщиной 500 ± 30 мкм, соотношение компонентов представлены в (таблица 4.8).

Таблица 4.8 Результаты изучения совместимости MQ смол с композициями на основе СКТН-Д и ПМФС.

Связующее	Вулк. агент	Кол-во вулк. агента (мас.ч на 100 мас.ч полимера)	MQ (М:Q)	Кол-во MQ (мас.ч на 100 мас.ч полимера)	Совместимость
СКТН-Д	Fe (1)	10	(Ph) (1:1; 1:1.5)	10	-
СКТН-Д	Fe (1)	10	(Ph ₂) (1:1; 1:1.5)	10	-
СКТН-Д	Zr	10	(Ph) (1:1; 1:1.5)	10	-
СКТН-Д	Zr	10	(Ph ₂) (1:1; 1:1.5)	10	-
ПМФС	Fe (2)	10	(Ph) (1:1; 1:1.5)	10	+
ПМФС	Fe (2)	10	(Ph ₂) (1:1; 1:1.5)	10	-

В результате было установлено, что все полученные плёнки на основе СКТН-Д непрозрачны, что говорит о несовместимости компонентов композиций. В то же время, ПМФС, вулканизированный *Fe(2)* совмещаются с MQ смолами (*Ph*) с соотношением звеньев М:Q=1:1 и 1:1.5. Установлено, что при содержании 10 мас.ч. MQ(*Ph*) с соотношением звеньев М:Q=1:1, ширина залечивающейся трещины увеличивается до 150 мкм (рисунок 4.17). В случае содержания 10 мас.ч. MQ(*Ph*) с соотношением звеньев М:Q=1:1.5, то ширина залечивающейся трещины остаётся 100 мкм.

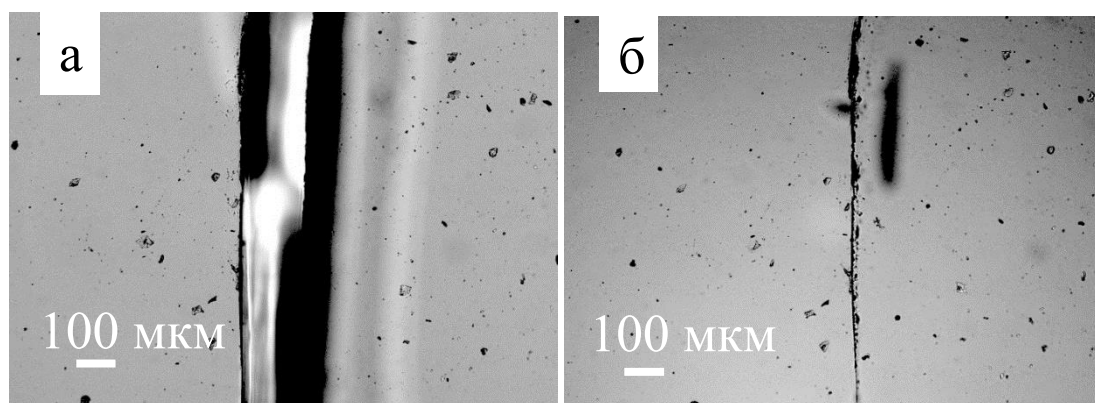


Рисунок 4.17 - Микрофотографии дефекта пленок на основе ПМФС вулканизированного Fe(2), содержащей MQ смолу до (а) и после самозалечивания (б).

Из полученных 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.

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

Также, в работе была исследована способность к залечиванию материалов на основе СКТН-Д, вулканизированного железосилоксаном Fe (3) (рисунок 4.18). Были 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 4.19 а и б). В случае содержания 100 мас.ч. Fe (3) самозалечивание не происходит (таблица 5.3.1).

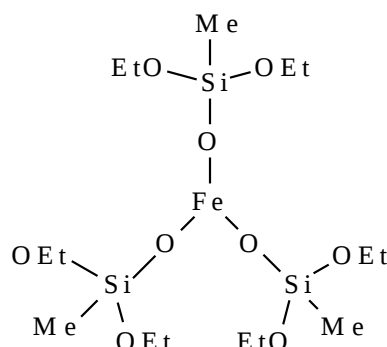


Рисунок 4.18 Металлосилоксан Fe (3)

Таблица 4.9 Исследование совместимости и самозалечивающих свойств, плёнок на основе СКТН-Д, вулканизированного Fe (3).

Номер образца	Основное связующее	Вулк. агент	Соотношение 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) была 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, были 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 4.19 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 блокированных 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. Что подтверждается количеством экстракта при экстракции толуолом, который составляет 99% от массы добавленной смолы.

Таблицы 4.10 Зависимость ширины залечивающейся трещины от количества MQ смолы в составе метериала.

Связующее	Вулк. агент	Кол-во вулк. агента (мас.ч на 100 мас.ч полимера)	Кол-во MQ (мас.ч на 100 мас.ч полимера)	Ширина залечивающегося повреждения (мкм)
СКТН-Д	Fe (З)	10	10	70-80
СКТН-Д	Fe (З)	10	20	120-130

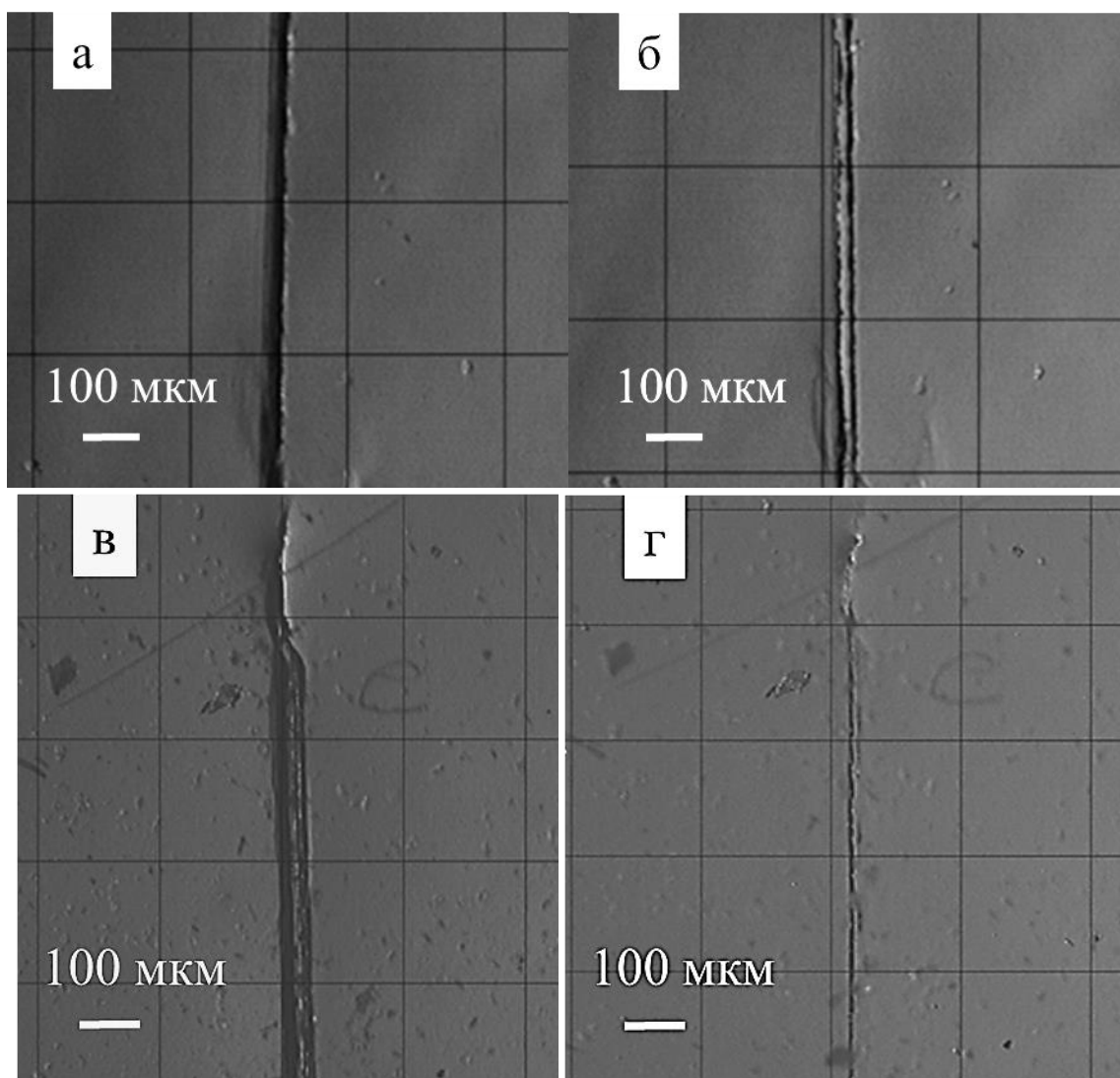


Рисунок. 4.19 Микрофотографии дефекта пленок на основе СКТН-Д вулканизированного $Fe(3)$, без MQ смолы до (а и б) и содержащей MQ смолу (в и г).

Таким образом, в настоящем разделе работы 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 метилсилоксанового 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 залечиваемой трещины в полтора раза и достигает 150 мкм.

Было исследовано самозалечивания материалов на основе СКТН-Д, вулканизированных метилсодержащим метиллосилоксаном $Fe(3)$. 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 М и Q звеньев, и диметилфенильными или метилдифенильными М 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 самозалечивающими 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 литература

1. Malinskii Y.M., Prokopenko V., Ivanova N., Kargin V. Investigation of self-healing of cracks in polymers // Polym. Mech. –1970. –Vol.6. –№. 2. –P.240–244.
2. Wool R.P. Crack healing in semicrystalline polymers, block copolymers and filled elastomers. In: Adhesion and adsorption of polymers // Springer. –1980. –Vol 12 –P. 341–362
3. Wool R, O’connor K. A theory crack healing in polymers // J. Appl. Phys. –1981. –Vol. 52. –№. 10. –P. 5953– 5963.
4. White S.R., Sottos N., Geubelle P., Moore J., Kessler M.R., Sriram S., Brown E., Viswanathan S. Autonomic healing of polymer composites // Nature. –2001. – Vol. 409. –P.794–797.
5. ТУ 2500-281-00152106-98. Изделия из резин на основе силоксановых каучуков для аппаратов пищевого назначения
6. Конструкционные материалы // Большая советская энциклопедия
7. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. –2012. –С. 412-423
8. Булманис В.Н., Ярцев В.А., Кривонос В.В. Работоспособность конструкций из полимерных композитов при воздействии статических нагрузок и климатических факторов // Механика композиционных материалов. –1987. – №5. –С. 915-920.
9. Крылов В.Д., Яковлев Н.О., Курганова Ю.А., Лашов О.А. Межслоевая трещиностойкость конструкционных полимерных материалов // Авиационные материалы и технологии –2016. –Т.40.-№1. – С 79-85
10. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы // СПб.: Научные основы и технологии. –2008. – С. 822.
11. Osswald T, Menges G. Failure and damage of polymers. Materials science of polymers for engineers // Munich: Hanser Publishers; –2003. –P. 447–519.

12. Baker A.A., Jones R., Callinan R.J. Damage tolerance of graphite epoxy composites // *Compos. Struct.* –1985. –Vol.4. –P.15–44.
13. Fischer M., Martin D., Pasquier M. Fatigue-crack growth in cross-linked polymers. *Macromol. Symp.* –1995. –Vol. 93. –P.325–336.
14. Kawaguchi T., Pearson R.A. The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions—Part 1: macroscopic fatigue crack propagation behavior // *Compos Sci Technol.* –2004. –Vol.64. –P.1981–1989.
15. Kawaguchi T., Pearson R.A. The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions—Part 2: a microscopic study on toughening mechanism // *Compos Sci Technol.* –2004. –Vol.64. –P.1991–2007.
16. Morgan R.J., O’Neal J.E. Microscopic failure processes and their relation to structure of amine-cured bis-phenola-diglycidyl ether epoxies. *J. Mater. Sci.* –1977. –Vol.12. –P.1966–1980.
17. Richardson M.O.W., Wisheart M.J. Review of low-velocity impact properties of composite materials // *Compos. Part. A—Appl. Sci. Manuf.* –1996. –Vol.27. –P.1123–31.
18. Maiti S., Geubelle P.H. A cohesive model for fatigue failure of polymers. // *Eng. Fract. Mech.* –2005. –Vol. 72. –P.691–708.
19. Maiti S., Geubelle P.H. Cohesive modeling of fatigue crack retardation in polymers: crack closure effect. // *Eng. Fract. Mech.* –2006. –Vol.73. –P.22–41.
20. Ritchie R.O. Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids // *Int. J. Fract.* –1999. –Vol.100. –P.55–83.
21. Sauer J.A., Richardson G.C. Fatigue of polymers // *Int. J. Fract.* –1980. –Vol. 16. –P.499–532.
22. Vasudeven A.K., Sadananda K., Louat N. A review of crack closure, fatigue-crack threshold and related phenomena // *Mater. Sci. Eng. Part A—Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* –1994. –Vol. 188. –P. 1–22.
23. Yousefpour A, Hojjati M, Immarigeon J.P. Fusion bonding/welding of

- thermoplastic composites // J. Thermoplast Compos. Mater. –2004. –Vol.17. –P.303–41.
- 24.Wool R.P., O'Connor K.M. A theory of crack healing in polymers // J. Appl. Phys. –1981. –Vol.52. –P.5953–63.
 - 25.Boiko Y.M., Guerin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E. Healing of interfaces of amorphous and semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) in the vicinity of the glass transition temperature //Polymer. –2001. –Vol.42. –P.8695–702.
 - 26.Shen J.S., Harmon J.P., Lee S. Thermally-induced crack healing in poly(methyl methacrylate) // J. Mater. Res. –2002. –Vol. 17. –P.1335–40.
 - 27.Jud K., Kausch H.H., Williams J.G. Fracture-mechanics studies of crack healing and welding of polymers // J. Mater. Sci. –1981. –Vol.16. –P.204–210.
 - 28.Kim H.J., Lee K.J., Lee H.H. Healing of fractured polymers by interdiffusion // Polymer. –1996. –Vol.37. –P.4593–4597.
 - 29.Avramova N. Study of the healing-process of polymers with different chemical-structure and chain mobility // Polymer. –1993. –Vol.34. –P.1904–1907.
 - 30.Chen J.S., Ober C.K., Poliks M.D. Characterization of thermally reworkable thermosets: materials for environ-mentally friendly processing and reuse // Polymer. –2002. –Vol.43. –P. 131–9.
 - 31.Chen J.S., Ober C.K., Poliks M.D., Zhang Y.M., Wiesner U., Cohen C. Controlled degradation of epoxy networks: analysis of crosslink density and glass transition tempera-temperature changes in thermally reworkable thermosets // Polymer –2004. –Vol.45. – P.1939–1950.
 - 32.Yang S., Chen J.S., Korner H., Breiner T., Ober C.K., Poliks M.D. Reworkable epoxies: thermosets with thermally cleavable groups for controlled network breakdown // Chem. Mater. –1998. –Vol.10. –P.1475–1482.
 - 33.Stubblefield M.A., Yang C.D., Pang S.S., Lea R.H. Develop-ment of heat-activated joining technology for composite-to-composite pipe using prepreg fabric // Polym. Eng. Sci. –1998. –Vol.38. –P.143–149.
 - 34.Paul J, Jones R. Repair of impact damaged composites // Eng Fract Mech. –1992. –Vol. 41. –P. –127–141.

- 35.Soutis C., Duan D.M., Goutas P. Compressive behaviour of CFRP laminates repaired with adhesively bonded external patches // Compos. Struct. –1999. – Vol.45. –P.289–301.
- 36.Zhang H., Motipalli J., Lam Y.C., Baker A. Experimental and finite element analyses on the post-buckling behaviour of repaired composite panels // Compos. Part. A—Appl. Sci. Manuf. –1998. –Vol.29. –P 1463–71.
- 37.Zimmerman K.B., Liu D. An experimental investigation of composite repair // Exp Mech. –1996. –Vol.36. –P. 142–147.
- 38.Chotard T.J., Pasquier J., Benzeggagh M.L. Residual performance of scarf patch-repaired pultruded shapes initially impact damaged // Compos. Struct. –2001. – Vol. 53. –P. 317–331.
- 39.Hosur M.V., Vaidya U.K., Myers D., Jeelani S. Studies on the repair of ballistic impact damaged S2-glass/vinyl ester laminates // Compos. Struct. –2003. –Vol.61. –P.281–290.
- 40.Tse P.C., Lau K.J., Wong W.H. Stress and failure analysis of woven composite plates with adhesive patch-reinforced circular hole // Compos. Part B. –2002. – Vol.33. –P.57–65.
- 41.Ben Abdelouahab J., El Bouardi A., Granger R., Vergnaud J.M. Repairing broken thermoset pieces using diffusional pretreatment and cure with uncured resin // Polym. Compos. –2001.– Vol.9. –P.515–522.
- 42.Ben Abdelouahab J., El Bouardi A., Vergnaud J.M. Process of cure during repair of an old broken thermoset piece by heating it with a new uncured resin // Polym. Polym. Compos. –2000. –Vol. 8. –P.31–6.
- 43.Ben Abdelouahab J., Vergnaud J.M. Diffusion of styrene and polyester in thermosets and application in repairing broken thermoset pieces // Polym. Test – 2003. –Vol. 22. –P.203–8.
- 44.Raghavan J., Wool R.P. Interfaces in repair, recycling joining and manufacturing of polymers and polymer composites // J. Appl. Polym. Sci. –1999. –Vol.71. – P.775–785.
- 45.Trenor S. R., Shultz A. R., Love B. J., Long T. E. Coumarins in Polymers: From

- Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds // *Chem. Rev.* –2004. –Vol.104. –P. 3059-3078
- 46.Scott T. F., Schneider A. D., Cook W. D., Bowman C. N. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers // *Science.* –2005. –Vol.308. –P. 1615-1617
- 47.Otsuka H., Nagano S., Kobashi Y., Maeda T., Takahara A. A dynamic covalent polymer driven by disulfidemetathesis under photoirradiation // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol.46. – P. 1150-1152
- 48.Froimowicz P., Frey H., Landfester K. Towards the Generation of Self- Healing Materials by Means of a Reversible Photo- induced Approach // *Macromol. Rapid. Commun.* –2011. –Vol. 32. –P. 468-473
- 49.Chung C. M., Roh Y.S., Cho S.-Y., Kim J.-G. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition // *Chem. Mater.* –2004. –Vol.16. –P.3982-3984
- 50.Chujo Y., Sada K., Nomura R., Naka A., Saegusa T. Photogelation and redox properties of anthracene-disulfide-modified polyoxazolines // *Macromolecules* – 1993. – Vol.26. –P. 5611-5614
- 51.Amamoto Y., Kamada J., Otsuka H., Takahara A., Matyjaszewski K. Repeatable Photoinduced Self- Healing of Covalently Cross- Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2011. –Vol.123. –P.1698-1701
- 52.Zhang Y., Broekhuis A. A., Picchioni F. Thermally Self-Healing Polymeric Materials: The Next Step to Recycling Thermoset Polymers? // *Macromolecules* – 2009. – Vol. 42. – P. 1906-1912
- 53.Otsuka H., Aotani K., Higaki Y., Amamoto Y., Takahara A. Thermal Reorganization and Molecular Weight Control of Dynamic Covalent Polymers Containing Alkoxyamines in Their Main Chains // *Macromolecules* –2007. – Vol.40. –P.1429-1434
- 54.Chen X., Dam M. A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S. R., Sheran K., Wudl F. A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material // *Science* –2002. – Vol.295. –P.1698-1702

55. Inglis A. J., Nebhani L., Altintas O., Barner-Kowollik C. Rapid Bonding/Debonding on Demand: Reversibly Cross-Linked Functional Polymers via Diels–Alder Chemistry // *Macromolecules* –2010. –Vol. 43. –P.5515-5520
56. Kowalski D., Ueda M., Ohtsuka T. Self-healing ion-permselective conducting polymer coating // *J. Mater. Chem.* –2010. –Vol.20. –7630-7633
57. Williams K. A., Boydston A. J., Bielawski C. W. Towards electrically conductive, self-healing materials // *J. R. Soc. Interface* –2007. –Vol. 4. –P.359-362
58. Ono T., Nobori T., Lehn J.-M. Dynamic polymer blends—component recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature// *Chem. Commun.* – 2005. – P.1522-1524
59. Schultz R. K., Myers R. R. The Chemorheology of Poly(vinyl alcohol)-Borate Gels // *Macromolecules* –1969. –Vol. 2. –P.281-285
60. Eisenberg A., Rinaudo M. Polyelectrolytes and ionomers // *Polym. Bull.* –1990. – Vol. 24. –P.671.
61. Fall R. Puncture reversal of ethylene ionomers—mechan-istic studies. Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, 2001.
62. Kalist S.J. Self healing of thermoplastic poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, 2003.
63. Kalista S.J., Ward T.C. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers // *J. R. Soc. Interface.* –2007. – Vol.4. –P.405–411.
64. Stevens M., Jenkins A. // *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 1979. Vol. 17. P.3675–3685.
65. Goodall G. W., Hayes W. // *Chem. Soc. Rev.*, 2006, Vol.35, P.280–312.
66. Chen X., Wudl F., A. K. Mal, H. Shen and S. R. Nut t// *Macromolecules*, 2003, Vol.36, P.1802–1807.
67. Liu Y. L., Hsieh C. Y. // *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, Vol.44, P.905–913.
68. Zhang Y., Broekhuis A. A., Picchioni F. // *Macromolecules*, 2009, Vol.42,

- P.1906–1912.
69. Chung C. M., Roh Y. S., Cho S. Y., Kim J. G. // Chem. Mater. 2004. Vol.16. P.3982–3984.
 70. McMurry J. Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company, Belmont, California. 1988.
 71. Ponnammma D., Sadasivuni K. K., Cabibihan J-J., Al-Maadeed M. Smart Polymer Nanocomposites. 2017
 72. Motuku M., Vaidya U.K., Janowski G.M. Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact // Smart Mater. Struct. 1999. Vol.8. P.623–638.
 73. Cho S. H., Anderson H. M., White S. R., Sottos N. R., Braun V. // Adv. Mater. 2006. Vol.18. P.997–1000.
 74. Brown E.N., White S.R., Sottos N.R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite // J. Mater. Sci. –2004. –Vol. 39. –P. 1703–1710.
 75. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Sriram S.R., Kessler M.R. Multifunctional autonomically healing composite material. University of Illinois U, 2002. WO:200264653-A.
 76. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Sriram S.R., Kessler M.R. Multifunctional autonomically healing composite material. 2006. US:2006111469- A1.
 77. Brown E.N., White S.R., Sottos N.R. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—part I: manual infiltration. Compos Sci Technol 2005 Vol.65 P.2466–2473.
 78. Kessler MR, Sottos NR, White SR. Self-healing structural composite materials // Compos Part A—Appl. Sci Manuf. –2003. –Vol. 34. –P.743–753.
 79. Brown E.N., White S.R., Sottos N.R. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—part II: in situ self-healing // Compos. Sci. Technol. –2005. –Vol.65. –P.2474–2480.
 80. Sanada K, Yasuda I, Shindo Y. Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding // Plast. Rubber.

- Compos. –2006. –Vol. 35. –P. 67–72.
81. Brown E.N., Sottos N.R., White S.R. Fracture testing of a self-healing polymer composite // *Exp. Mech.* –2002. –Vol. 42. –P. 372–379.
 82. Jones A.S., Rule J.D., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R. Catalyst morphology and dissolution kinetics of selfhealing polymers. *Chem. Mater.* –2006. –Vol. 18. –P. 1312–1317.
 83. Alcaide B., Almendros P., Alonso J.M. Ruthenium-catalyzed chemoselective N-allyl cleavage: novel grubbs carbene mediated deprotection of allylic amines // *Chem.-A. Eur. J.* –2003. –Vol. 9. –P. 5793–5799.
 84. Fu G.C., Nguyen S.T., Grubbs R.H. Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex // *J. Am. Chem. Soc.* –1993. –Vol. 115. –P. 9856–9857.
 85. Wright D.L., Schulte J.P., Page M.A. An imine addition/ringclosing metathesis approach to the spirocyclic core of halichlorine and pinnaic acid // *Org. Lett.* –2000. –Vol. 2. –P. 1847–1850.
 86. Wybrow R.J., Stevenson N.G., Harrity J.P.A. Investigation of diastereoselective tandem ring closing metathesis reactions towards the synthesis of functionalised spirocyclic piperidines // *Synlett.* –2004. –Vol. 1. –P. 140–142.
 87. Rule J.D., Brown E.N., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S. Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials // *Adv Mater.* –2005. –Vol. 17. –P. 205–8.
 88. Adeyeye C.M., Price J.C. Development and evaluation of sustained-release ibuprofen-wax microspheres. I. Effect of formulation variables on physical characteristics // *Pharm. Res.* –1991. –Vol. 8. –P. 1377–83.
 89. Skipor A, Scheifer S, Olson B. Self healing polymer compositions (Motorola Inc. U) US: 2004007784-A1, 2004
 90. Scheifers S.M., Skipor A.F., Brown A. Method and chemistry for automatic self-joining of failures in polymers. Motorola Inc. and University of California U. 2005. WO:2005012368-A2.
 91. Sriram S.R. Development of self-healing polymer composites and photoinduced

- ring opening metathesis polymerisation. Doctor of Philosophy thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA, 2002.
92. Guo W., Jia Y., Tian K., Xu Z., Jiao J., Li R., Wu Y., Cao L., Wang H. UV-triggered Self-healing of a Single Robust SiO₂ Microcapsule Based on Cationic Polymerization for Potential Application in Aerospace Coatings // ACS Appl. Mater. Interfaces. –2016. –Vol.8. –№32. –P. 21046–21054
 93. Michael W. Keller, Scott R. White, Nancy R. Sottos. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. Adv. Funct. Mater. –2007, –17, –2399–2404.
 94. Song Y.-K., Jo Y.-H., Lim Y.-J., Cho S.-Y., Yu H.-C., Ryu B.-C., Lee S.-I., Chung C.-M. Sunlight-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating // ACS Appl. Mater. Interfaces. –2013. –Vol. 5. –№ 4. –P.1378–1384
 95. Yue H.-B., Fernandez-Blazquez J. P., Beneitoac D. F., Vilatela J. J. Real time monitoring of click chemistry self-healing in polymer composites // J. Mater. Chem. A, –2014, –Vol. 2, –P.3881-3887.
 96. Lee M.W., An S., Lee C., Liou M., Yarin A.L. and Yoon S.S. Self-healing transparent core-shell nanofiber coatings for anti-corrosive protection // Mater. Chem. A. –2014, –Vol. 2, –P.7045-7053
 97. Cui J., Daniel D., Grinthal A., Lin K., Aizenberg J. Dynamic polymer systems with self-regulated secretion for the control of surface properties and material healing // Nature Materials –2015. –Vol.14. –P.790–795
 98. Hunt S., McKay T. G., Anderson I. A. A self-healing dielectric elastomer actuator // APPLIED PHYSICS LETTERS –2014. –Vol. 104. – P. 113701
 99. Michel S., Chu B. T. T., Grimm S., Nuesch F. A., Borgschulte A., Opris D. M. Self-healing electrodes for dielectric elastomer actuators // J. Mater. Chem. – 2012. –Vol. 22. –P. 20736-20741
 100. Itoh S., Kodama S., Kobayashi M., Hara S., Wada H., Kuroda K., Shimojim A. Spontaneous Crack Healing in Nanostructured Silica-Based Thin Films // ACS Nano – 2017.– Vol. 11. – P.10289–10294
 101. Zheng P., McCarthy T.J. A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, Obvious Polymer Self-Healing Mechanism // J. Am. Chem.Soc. –

2012. –Vol. 134. –P.2024–2027
102. Si L., Zheng X., Nie J., Yin R., Hua Y., and Zhu X. Silicone-based tough hydrogels with high resilience, fast self-recovery, and self-healing properties // Chem. Commun. –2016. –Vol. 52. –P. 8365-8368.
 103. Zhang A., Yang L., Lin Y., Yan L., Lu H., Wang L. Self-Healing Supramolecular Elastomers Based on the Multi-Hydrogen Bonding of Low-Molecular Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Characterization // J. APPL. POLYM. SCI. –2013. –Vol.129.– P. 2435-2442
 104. Liu C., Ma C., Xiea Q. and Zhang G. Self-repairing silicone coatings for marine antibiofouling // J. Mater. Chem. A –2017. –Vol.5. –P. 15855-15861
 105. Ogliani E., Yu L., Javakhishvili I. and Skov A. L. A thermo-reversible silicone elastomer with remotely controlled self-healing // RSC Adv. – 2018.– Vol. 8. – P.8285-8291
 106. Zhang D.- D., Ruan Y.- B., Zhang B.-Q., Qiao X, Deng G, Chen Y, Liu C.-Y. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds // Polymer. –2017. –Vol.120. –P. 189-196
 107. Jian Zhao, Rui Xu, Gaoxing Luo, Jun Wub, Hesheng Xia. A self-healing, remoldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer // J. Mater. Chem. B. – 2016. –Vol. 4. –P. 982-989
 108. Nasresfahani A., Zelisko P. M. Synthesis of a Self-Healing Siloxane-Based Elastomer Cross-Linked via a Furan-Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Investigation of a Thermally Reversible Silicon-Based Cross-Link // Polym. Chem. – 2017. –V. 8. –P. 2942-2952.
 109. Schäfer S., Kickelbick G. Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder-reactions with silica nanoparticles: the role of the polymer matrix // Polymer –2015. –Vol. 69. –P. 357-368
 110. Lai J.-C., Mei J.-F., Jia X.-Y., Li C.-H., You X.-Z., Bao Z.. A Stiff and Healable Polymer Based on Dynamic-Covalent Boroxine Bonds // Adv. Mater. – 2016. –Vol. 28. –P. 8277-8282
 111. Jia X.-Y., Mei J.-F., Lai J.-C., Li C.-H., You X.-Z. A self-healing PDMS

- polymer with solvatochromic properties *Chem. Commun.* – 2015. –Vol. 51. –P. 8928-8930
112. Liu L., Liang S., Huang Y., Hu C, Yang J., A Stretchable Polysiloxane Elastomer with Self-Healing Capacity at Room Temperature and Solvatochromic Properties // *Chem. Commun.* – 2017. –Vol. 53. –P. 12088-12091
 113. Li C.-H., Wang C., Keplinger C., Zuo J.-L., Jin L., Sun Y., Zheng P., Cao Y., Lissel F., Linder C., You X.-Z., Bao Z. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer // *Nature Chemistry* – 2016. –Vol. 8. –P. 618–624
 114. Martín R., Rekondo A., Echeberria J., Cabanero G., Grande H. J. and Odriozola I. Room temperature self-healing power of silicone elastomers having silver nanoparticles as crosslinkers *Chem. Commun.* – 2012. –Vol. 48. –P. 8255–8257
 115. Xiang H. P., Rong M. Z., Zhang M. Q. A facile method for imparting sunlight driven catalyst-free selfhealability and recyclability to commercial silicone elastomer // *Polymer* –2017. –Vol. 108. – P. 339-347
 116. D’Elia E., Barg S., Ni N., Rocha V. G., Saiz E.. Self-Healing Graphene-Based Composites with Sensing Capabilities. *Adv. Mater.* – 2015. –Vol. 27. –P. 4788–4794
 117. Thompson A. M., Chan H. M., Harmer M. P., Cook R. E. Crack Healing and Stress Relaxation in Al₂O₃ SiC “Nanocomposites” // *Journal of the American Ceramic Society.* –1995 –Vol. 78. –P. 567-571
 118. Cho S.H., White S.R., Braun P.V. Room-Temperature Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Polymers // *Chem. Mater.* – 2012. –Vol. 24. – P. 4209–4214
 119. Chunga U. S., Mina J. H., Pyoung-Chan Leeb P.-C., Koha W.-G. Polyurethane matrix incorporating PDMS-based self-healing microcapsules with enhanced mechanical and thermal stability // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* –2017. –Vol. 518. – P. 173–180
 120. Grassie N. and Macfarlane I. G. The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly(dimethylsiloxane) // *Eur. Polym. J.* –1978. –Vol. 14. 875-884

121. Коршак В. В. и Виноградова С. В. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения. Успехи химии, –1968. – Вып. 11. –С. 2024-2069
122. Рыбаков В., Прядко Б., Бирюкова Н. Лакокрасочные материалы в теплотехнике // Гл. энергетик. -2007. –№ 6. –С. 45-46
123. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров // Химия. – 1973. –С. 209-241
124. Третьяк И.Д. Хлебопекарная и кондитерская промышленность –1966. – № 12. –С. 35-36
125. Долгоплоск С.Б., Милешкевич В.П. Промышленность синтетического каучука –1981. –№1. –С. 14-15
126. Неслова О.В. Химическая технология –2014. –Т. 57. – № 9. –С 86-92.
127. Li Y., Zheng Z., Xu C., Ren C., Zhang Z., Xie Z. Synthesis of iron-containing polysilazane and its antioxidation effect on silicone oil and rubber // Journal of Applied Polymer Science. –2003. – Vol. 90. –P. 306–309
128. Su Z. Interfacial reaction of stannic oxide in silicone rubber at 300°C // Journal of applied polymer science. – 1999. –Vol. 73. –P. 2779-2781
129. Critchley J. P., Knight G. J., Wright W. W. Silicon-Containing Polymers—Silicones. Heat-Resistant Polymers. –1983. –P. 323-361
130. Волкова Д.П., Егоров А.Г., Мироненко М.Э. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2017. –Т. 17. – № 2. –С 287-293.
131. Fon W.C.W. Thermal Properties of Nano- and Microstructures. Thesis, California Institute of Technology, 2004.
132. Navarro R., Audouin L., Verdu J. Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part I. 2,20-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol) in silicone matrix. Polymer Degradation and Stability. // –2011.–Vol. 96. –P. 220-225
133. Su Z. Interfacial Reaction of Stannic Oxide in Silicone Rubber at 300°C // Journal of Applied Polymer Science. –1999. – Vol. 73.–P 2779–2781

134. Goldovskii E. A., Fatkulina R. F., Kuzminskii A. S., and Dontsov A. A // *Int. Polym. Sci. Tech.* –1978. –Vol. 5.– P. 321.
135. Волкова Д.П., Егоров А.Г., Мироненко М.Э. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, –2017, Т 17.– № 2.–С. 287-293
136. Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenzov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. Polyfunctional branched metallocsiloxane oligomers and composites based on them // *Journal of Organometallic Chemistry.* –2018. –Vol. 868. –P. 112-121
137. Tarasenzov A.N., Tebeneva N.A., Parshina M.S., Meshkov I.B., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M.. New functional metallocsiloxanes with partially siloxy substituted metall atom and their use in silicone compositions // *Journal of Organometallic Chemistry* – 2020. – Vol. 906
138. Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татаринова Е.А., Музафаров А.М.. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов. Доклады академии наук. –2009. –Т 424. – № 2. –С. 200–204
139. Музафаров А.М. бесхлорная химия силиконов - новая реальность // *Перо.* – 2018
140. Диссертация Калинина А.А. поликонденсация диорганодиалкоксисиланов в активной среде стр. 90
141. Bychkova, A. A., Soskov, F. V., Demchenko, A. I., Storozhenko, P. A., & Muzafarov, A. M. Condensation of methylphenylalkoxysilanes in an active medium as a selective method for synthesis of cyclic or linear methylphenylsiloxanes // *Russian Chemical Bulletin.* – 2011.–Vol. 60. –P. 2384-2389

142. Tatarinova E.A., Vasilenko N.G. and Muzafarov A.M. Synthesis and Properties of MQ Copolymers: Current State of Knowledge // *Molecules*. – 2017. —Vol. 22. –P. 1768.
143. X. Xu, C. Wu, B. Zhang, H. Dong. Preparation, structure characterization, and thermal performance of phenyl- modified MQ silicone resins // *J.Appl. Polym. Sci.* –2013.–Vol. 128. –P. 4189-4200
144. Belov N. A., Tarasenzov A. N., Tebeneva N. A., Vasilenko N. G., Shandryuk G. A., Yampolskii Yu. P., Muzafarov A. M. Synthesis and Gas-Transport Properties of Iron- and Zirconium-Containing Polydimethylsiloxanes // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B*. –2018. –Vol. 60. –P 405–413
145. Kazakova V. V., Rebrov E. A., Myakushev V. B., Strelkova T. V., Ozerin A. N., Ozerina L. A., Chenskaya T. B., Sheiko S. S., Sharipov E. Yu., Muzafarov A. M. From a Hyperbranched Polyethoxysiloxane Toward Molecular Forms of Silica: A Polymer-Based Approach to the Monitoring of Silica Properties // *ACS Symposium Series*. –2000. –Vol. 729.–P. 503-515
146. Zhang C., Hu C., Zhao Y., Möller M., Yan K., and Zhu X.. Encapsulation of Laccase in Silica Colloidosomes for Catalysis in Organic Media // *Langmuir* – 2013. –Vol. 29. –P 15457–15462
147. Zhao Y, Wang H, Zhu X and Möller M. One-pot formation of monodisperse polymer@SiO₂ core-shell nanoparticles via surfactant-free emulsion polymerization using an adaptive silica precursor polymer // *Polym. Chem.* –2017. –Vol.8. –P 6263-6271