

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Голубев Артем Андреевич

**НОВЫЕ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫЕ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВЫЕ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., Солдатов Михаил Александрович

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 9 |
| 1.1 Алкидно-силоксановые гибридные пленкообразующие материалы | 9 |
| 1.1.1 Синтез, основные свойства и применение алкидных олигомеров..... | 9 |
| 1.1.2 Синтез, свойства и применение полиорганосилоксанов..... | 23 |
| 1.1.3 Получение, свойства и применение алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов | 29 |
| 1.2 УФ-отверждаемые материалы..... | 36 |
| 1.2.1 Основные понятия, классификация и применение | 36 |
| 1.2.2 Применение «клик»-химии тиол-еновой реакции в контексте фотохимического отверждения..... | 43 |
| Выводы из литературного обзора | 51 |
| 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 53 |
| 2.1 Исходные реагенты и материалы | 53 |
| 2.2 Методы исследования | 53 |
| 2.3 Методики синтеза олигомеров | 65 |
| 2.4 Методики получения УФ-отверждаемых пленкообразующих материалов..... | 68 |
| 2.5 Методика получения покрытий..... | 72 |
| 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ..... | 73 |
| 3.1 Характеристика пентафталевого алкидного олигомера | 73 |
| 3.2 Характеристика меркапто-олигоорганосилоксана..... | 76 |
| 3.3 Характеристика гиперразветвленного алкидного олигомера | 78 |
| 3.4 Растворимость и диффузия в смесях олигомеров..... | 84 |
| 3.5 Исследование свойств УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов..... | 87 |
| 3.5.1 Реологические свойства олигомеров и композиций на их основе | 87 |
| 3.5.2 Определение коэффициента пропускания алкидно-силоксановых композиций..... | 91 |
| 3.6 Отверждение алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов | 96 |

| | |
|--|-----|
| 3.6.1 Исследование диффузионно-транспортных характеристик в процессе отверждения | 110 |
| 3.7 Характеристика УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции на водной основе | 117 |
| 3.7.1 Сравнение технологий получения эмульсий..... | 117 |
| 3.7.2 Влияние температуры на процесс эмульгирования..... | 119 |
| 3.7.3 Исследование устойчивости УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой эмульсии | 121 |
| 3.7.4 Формирование покрытий из эмульсии..... | 126 |
| 3.8 Термические свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий | 128 |
| 3.9 Гидрофобные свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий..... | 137 |
| 3.10 Морфология, физико-механические и защитные свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий | 144 |
| 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 150 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 153 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 154 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Актуальность гибридных полимеров сегодня связана с их уникальными свойствами, широким спектром применения и потенциалом для решения современных технологических и экологических задач. Развитие в области гибридных полимеров продолжает стимулировать интеграцию их в различные отрасли, делая их ключевым элементом будущего материаловедения и химической промышленности.

Алкидно-силоксановые олигомеры и полимеры относят к классу гибридных систем, где в качестве органической составляющей выступает структура алкидного олигомера, а в качестве неорганической составляющей полиорганосилоксан (-Si-O-Si- связь). На сегодняшний день опубликовано значительное количество исследований, посвященных разработке алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов, используемых в технологии органических покрытий. Однако, несмотря на достигнутые успехи, развитие гибридных пленкообразующих систем остается перспективным направлением благодаря внедрению новых химических реакций и инновационных методов синтеза, что открывает широкие возможности для разработки материалов с улучшенными свойствами и расширением областей их применения.

Одним из ключевых факторов актуальности темы исследования является энергоэффективность фотохимического инициирования реакции отверждения. УФ-отверждение происходит значительно быстрее, чем традиционные методы отверждения, что позволяет сократить время производства и снизить энергозатраты. Кроме того, в работе используется фотоиницируемая тиол-еновая «клик»-реакция, которая является эффективной альтернативой классической полимеризации винильных соединений. Следует также отметить, что существующие научные разработки создают предпосылки для синтеза гибридных алкидно-силоксановых покрытий посредством реакции гидротииолирования. В литературе описаны методики получения гибридных покрытий на основе

растительных масел и кремнийорганических соединений с использованием фотоиницируемой тиол-еновой «клик»-реакции. Кроме того, значительный интерес представляют полимераналогичные превращения с участием алкидных олигомеров, содержащих двойные связи, и тиолсодержащих соединений.

Также в работе представлены результаты исследования водоземulsionного материала на основе УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции. На сегодняшний день в мире закрепились тенденции, связанная с переходом от органорастворимых пленкообразующих материалов к экологически чистым водным системам. Разработка водоземulsionного материала на основе алкидно-силоксановой композиции позволит отказаться от токсичных органических растворителей, что также подчеркивает актуальность темы исследования. К тому же разработка УФ-отверждаемых материалов требует междисциплинарного подхода, включающего химию и физику полимеров, материаловедение и технологии нанесения покрытий. Это способствует активному развитию научных исследований и создает предпосылки для успешного внедрения новых знаний в современные технологические процессы.

Целью диссертационной работы является разработка и комплексное исследование новых гибридных алкидно-силоксановых покрытий, полученных методом фотоиницируемой тиол-еновой «клик»-реакции на основе УФ-отверждаемых композиций различного состава. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез и характеристика олигомеров для получения УФ-отверждаемых пленкообразующих материалов;
- получение УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов;
- разработка методики получения стабильных водных эмульсий на основе алкидно-силоксановой УФ-отверждаемой композиции;
- исследование закономерностей процесса отверждения алкидно-силоксановых материалов;

– установление корреляционных зависимостей между структурно-химическими характеристиками пленкообразующих материалов и функциональными свойствами гибридных алкидно-силоксановых покрытий.

Научная новизна:

– Впервые получены гибридные алкидно-силоксановые покрытия с применением тиол-еновой клик-реакции;

– установлены оптимальные условия получения вододисперсионного материала на основе УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции;

– впервые установлены кинетические параметры и диффузионно-транспортные характеристики в процессе отверждения алкидно-силоксановых композиций;

– установлено влияния соотношения компонентов УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов на свойства гибридных покрытий.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации обуславливается установлением кинетических и диффузионных закономерностей процесса фотоотверждения алкидно-силоксановых систем путем тиол-еновой «клик»-реакции, что вносит вклад в развитие фундаментальных представлений о структурообразовании олигомерных продуктов в процессе формирования трехмерной сетки химических связей. Разработаны теоретические основы управления структурой и свойствами покрытий за счет варьирования состава олигомерных прекурсоров. Расширены научные знания в области химии гибридных материалов, в частности – о взаимосвязи между строением олигомеров, условиями их сшивания и финальными характеристиками покрытий.

Разработана ресурсосберегающая технология получения экологичных гибридных покрытий с контролируемыми свойствами, основанная на энергоэффективном процессе УФ-отверждения. Предложены способы получения водных эмульсий для покрытий, сочетающие преимущества алкидных и силоксановых компонентов. Применение тиол-еновой химии к алкидно-

силоксановым системам в условиях фотоотверждения открывает новые возможности для создания материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Методы исследования. В работе использованы следующие основные методы исследования: Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ИК-Фурье спектроскопия, ГПХ, ДСК, ТГА, оптическая интерферометрия, СЭМ с EDX, вискозиметрические исследования, динамическое и электрофоретическое рассеяния света, фотометрические измерения, потенциодинамические исследования коррозионной стойкости, а также стандартизированные методики исследования адгезионных покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

- Синтез и характеристика олигомеров для получения УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов;
- Исследования процессов отверждения алкидно-силоксановых композиций;
- Термические, гидрофобные, физико-механические и защитные свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов подтверждена современными физико-химическими методами анализа, включая ИК- и ЯМР-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию и элементный анализ. Свойства композиций и покрытий исследованы комплексом инструментальных методов с высокой воспроизводимостью результатов, подтвержденной статистической обработкой данных и их соответствием теоретическим предпосылкам.

Аппробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (г. Москва, 2024 г.); XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Самара, 2024 г.); IV Всероссийской конференции (с международным участием)

«Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2024 г.); XVI Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» к 120-летию академика К.А. Андрианова (г. Москва, 2024 г.); XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2024 г.); Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2023» (г. Москва, 2023 г.); XIX Международной научно-практической конференции (г. Нальчик, 2023 г.); Innovation & Future of Silsesquioxane Chemistry (China, Shandong University Jinan, 2024); VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела – 2023» (п. Агой, 2023 г.); X Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, 2024 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 2 научных статьи, из них 2 рецензируемых в системах Web of Science и Scopus, отдельные разделы диссертации представлены на 10 научных конференциях, в том числе с международным участием, по которым опубликованы сборники тезисов.

Личный вклад автора. Автор лично разработал концепцию исследования, выполнил синтез олигомерных соединений, получил алкидно-силоксановые композиции, провел комплексное изучение свойств гибридных покрытий, а также осуществил обработку и анализ всех полученных экспериментальных данных.

Финансовая поддержка. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSSM-2024-0009 «Фосфор и кремний содержащие олигомеры и полимеры, в качестве компонентов полимерных композиционных материалов»).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы 172 страницы, включая 91 рисунок, 15 таблиц, библиографию из 208 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Алкидно-силоксановые гибридные пленкообразующие материалы

Гибридные полимеры представляют собой класс высокомолекулярных соединений, сочетающих в себе свойства двух или более компонентов различных по химической природе. Такие материалы обладают уникальными характеристиками, которые сочетают в себе ключевые особенности каждого из компонентов, что обеспечивает их универсальность и расширяет возможности применения в различных областях. Гибридные полимеры находят применение в различных областях, включая покрытия, адгезивы, электронику, медицину и энергетику. Одним из перспективных направлений в этой области являются алкидно-силоксановые материалы, которые сочетают свойства алкидных смол и силоксанов. Алкидные смолы – это полиэферы, полученные из многоатомных спиртов, многоосновных кислот и масел или их производных. Они широко используются в лакокрасочной промышленности благодаря своей способности образовывать прочные, эластичные покрытия. Силоксаны, с другой стороны, представляют собой неорганические полимеры на основе кремний-кислородных связей (Si-O-Si), которые обладают высокой термической стабильностью, гидрофобностью и устойчивостью к УФ-излучению.

1.1.1 Синтез, основные свойства и применение алкидных олигомеров

Одними из наиболее востребованных в качестве пленкообразующих веществ, как на Российском, так и на мировом рынке являются алкидные олигомеры, их ежегодная потребность измеряется в 1 миллион тон [1]. В первую очередь наибольшее распространение в лакокрасочной промышленности этот тип связующего получил благодаря внушительной сырьевой базе и как следствие возможности селективно варьировать свойства лакокрасочного материала и покрытия.

С точки зрения химического строения алкидные олигомеры относятся к классу сложных полиэфиров, основная цепь которых образуется при взаимодействии гидроксильной группы полиола и карбоксильной группы полиосновной кислоты. Основным отличием алкидов от общепринятых полиэфирных смол является наличие в химической структуре модификаторов, которыми в основном выступают жирные кислоты различного происхождения. Схематично процесс получения алкидного олигомера из глицерина, фталевого ангидрида и олеиновой кислоты представлен на рисунке 1.

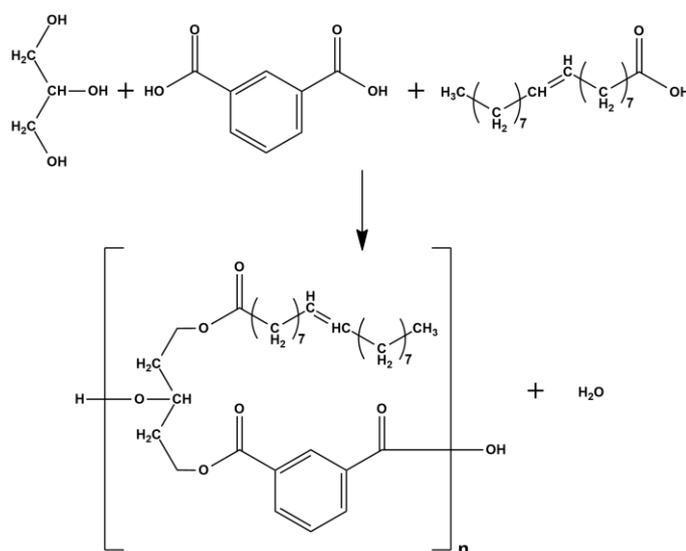


Рисунок 1 – общая схема получения алкидного олигомера

Синтез алкидных олигомеров протекает при температурах 200-260 °С в зависимости от исходных реагентов. Используемые соединения в качестве модификаторов можно разделить на 2 класса, наиболее часто используемые кислотные модификаторы, представляющие собой вещества с одной или несколькими карбоновыми группами. Ко второму классу модификаторов относят соединения с оксирановыми кольцами, они имеют ряд преимуществ перед кислотными модификаторами. Во-первых, реакция взаимодействия карбоксильной группы полиэфира и α -оксидным циклом протекает при меньших температурах (≈ 150 °С), ввиду более высокой реакционной способности эпоксидных групп [2]. Во-вторых, алкидные олигомеры, синтезированные с использованием оксирановых

соединений, демонстрируют существенное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий – повышение механической прочности, твердости и химической стойкости. Однако, несмотря на эти технические преимущества, данный метод синтеза не получил широкого промышленного распространения. Основными ограничивающими факторами являются экономические и технологические аспекты: высокая стоимость и ограниченная доступность эпоксидных соединений на рынке, а также хорошо отработанные и экономически выгодные традиционные технологии синтеза алкидов, обеспечивающие приемлемые свойства конечной продукции. Эти обстоятельства делают переход на новую технологию экономически неоправданным для большинства производителей, особенно в сегменте массового производства.

К наиболее распространённым кислотным модификаторам полиэфирных смол относят высыхающие растительные масла или их жирные кислоты, которые придают способность алкидных олигомерам отверждаться за счет окислительной полимеризации под действием кислорода воздуха [2–5]. Механизм реакции окислительной полимеризации масел в достаточной степени изучен и представляет собой многостадийный процесс.

Процесс пленкообразования модифицированных поли-(олиго)эфиров начинается с индукционного периода, в этот период происходит поглощение кислорода тонкой пленкой без образования трехмерной сетки. На начальном этапе процесса отверждения происходят реакции изомеризации двойных связей (рисунок 2) с последующим образованием радикалов и распадом гидроперекисей [2, 3].



Рисунок 2 – Изомеризация двойных связей

Образования пероксидных радикалов можно представить, как двухэтапный процесс, на первом этапе образуются промежуточные радикалы, представленные на рисунке 3 а. Второй этап заключается в образовании пероксидных радикалов ненасыщенных жирнокислотных остатков масел (рисунок 3 б).

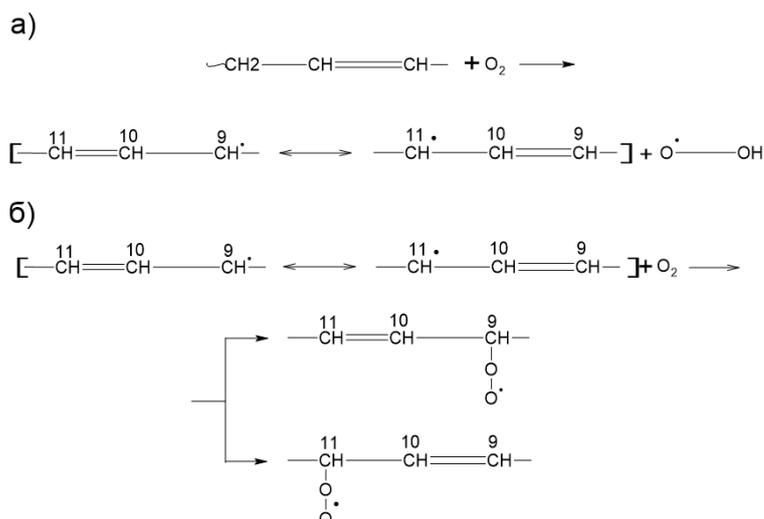


Рисунок 3 – Образование пероксидных радикалов при окислительной полимеризации масел

Образование гидропероксидов происходит с восстановлением исходного радикала, как показано на рисунке 4.

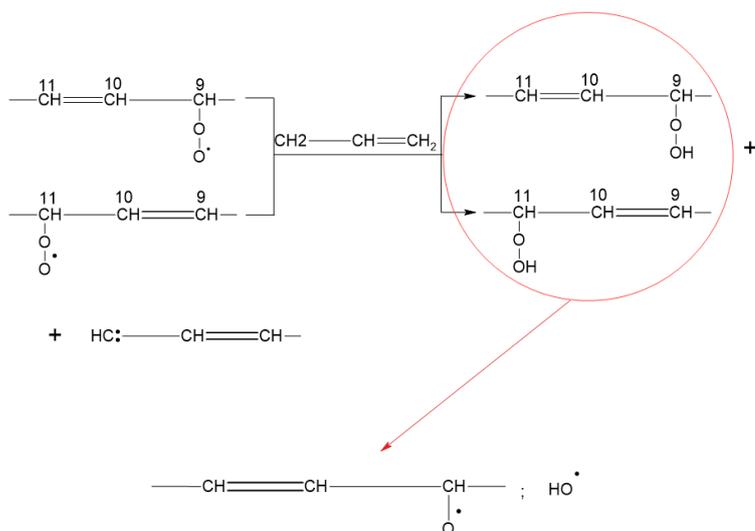


Рисунок 4 – Образование гидропероксидов и их распад

Образовавшиеся при этом гидроперекиси являются неустойчивыми соединениями, их распад приводит к появлению новых радикалов, которые также непосредственно учувствуют в процессе отверждения алкидных олигомеров [3]. Общее строение трехмерной сетки, формируемой в процессе отверждения по механизму окислительной полимеризации представлено на рисунке 5.

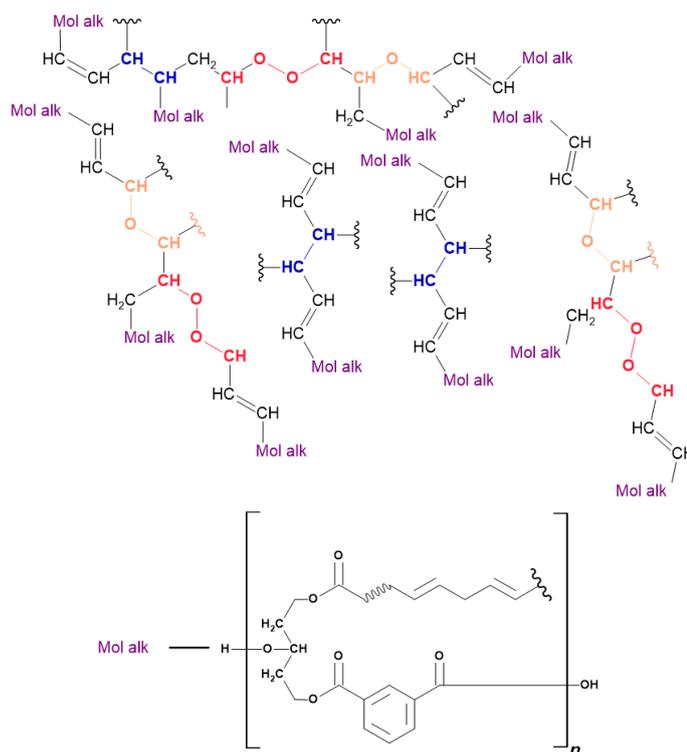


Рисунок 5 – Структура сшитого алкидного олигомера

Определяющим фактором образования той или иной поперечной связи является концентрация кислорода, которая по мере удаления от поверхности убывает, что приводит преимущественно к образованию связи С-С. В то время в поверхностных слоях покрытия будут преобладать связи с кислородными мостиками [2].

Окислительная полимеризация протекает при комнатных температурах, скорость реакции по законам физической химии будет зависеть от концентрации двойных связей и кислорода [6]. Повышение температуры будет способствовать ускорению реакции и формированию отвержденного покрытия в более короткие сроки. Также большое внимание в промышленности уделяется сиккативам, которые являются катализаторами окислительной полимеризации. Механизм работы сиккативов в процессе отверждения алкидных олигомеров основан на их способности катализировать окислительную полимеризацию ненасыщенных связей в молекулах алкидов за счет увеличения константы диффузии кислорода [7, 8]. На сегодняшний день наиболее часто используются органические соли различных переходных металлов, таких как кобальт, марганец, железо, цинк,

цирконий и свинец [9, 10]. Современная практика отверждения алкидных покрытий преимущественно использует кобальтовые сиккативы (нафтенаты и октоаты), демонстрирующие наибольшую эффективность для поверхностного отверждения. Для ускорения объемного отверждения их часто комбинируют с марганцевыми катализаторами. В последние десятилетия отмечается устойчивый тренд на отказ от традиционных свинцовых сиккативов из-за их высокой токсичности, что особенно заметно на европейском рынке. В ответ на экологические требования активно разрабатываются альтернативные системы, среди которых наиболее перспективными считаются цирконий-кальциевые составы [11]. Эти разработки направлены на создание менее токсичных аналогов, способных заменить кобальтовые катализаторы без потери эффективности отверждения.

Стоит отметить, что окислительная полимеризация не единственный способ отверждения алкидных олигомеров. Последние могут отверждаться за счет углубленных процессов поликонденсации при высоких температурах (>140 °C), при условии наличия свободных функциональных -COOH и -ОН групп [4, 12].

Растительные масла помимо придания уникальных свойств алкидным олигомерам являются экологически чистыми, недорогими и возобновляемыми ресурсами [13], что делает их актуальным сырьем для синтеза по сей день. При этом разнообразие и возможность функционализации растительных масел открывает перспективы для направленного регулирования свойств конечного продукта [13]. В публикациях за последнее время в качестве кислотных модификаторов используются льняное масло [14], каучуковое масло [14], пальмовое масло [15], малеиновый ангидрид [16], подсолнечное масло [17], жирные кислоты таллового масла [18], касторовое масло [19], глутаминовая кислота [20], акриловая пимаровая кислота [21] и другие соединения. В зависимости от выбранного модификатора будут варьироваться физико-механические свойства покрытий. Например, алкидные олигомеры на основе пальмового масла будут медленно отверждаться за счет окислительной полимеризации ввиду низкого содержания ненасыщенных

фрагментов, однако покрытия на их основе будут обладать высокой атмосферостойкостью и высокими декоративными свойствами [22].

Изучение процессов отверждения пленкообразующих материалов, в частности алкидных олигомеров, имеет ключевое значение для понимания их физико-механических и эксплуатационных свойств [2, 9, 23]. Отверждение алкидных покрытий происходит преимущественно за счет окислительной полимеризации двойных связей в присутствии кислорода воздуха, что приводит к формированию пространственно-сшитой полимерной структуры. Этот процесс определяет степень сшивки, плотность и однородность покрытия, что напрямую влияет на его прочность, адгезию, эластичность и устойчивость к внешним воздействиям [9]. Оптимизация условий отверждения (температура, время, состав сиккативов) позволяет управлять эксплуатационными характеристиками, такими как износостойкость, химическая и климатическая устойчивость. Таким образом, исследование механизмов отверждения, включая окислительную полимеризацию алкидных олигомеров, необходимо для разработки покрытий с заданными свойствами, обеспечивающих долговечность и надежность в различных условиях эксплуатации.

В зависимости от требований к условиям нанесения покрытий и к эксплуатационным свойствам, пленкообразующие вещества могут применяться в виде растворов в органических растворителях, водных эмульсий или безрастворных форм. Алкидные олигомеры, благодаря своему химическому разнообразию и широкому спектру возможных модификаций, могут выпускаться производителями во всех перечисленных формах пленкообразующих материалов. Это позволяет адаптировать материал под конкретные задачи и требования для различных областей применения.

Наибольшее распространение получили алкидные материалы на основе органических растворителей. Такие системы обеспечивают удобство нанесения, хорошую растекаемость, возможность регулирования вязкости и времени высыхания. К наиболее часто используемым растворителям алкидных материалов

относят ксилол, толуол уайт-спирит и нефрасы (сольветы). Однако, в условиях глобального ужесточения экологических требований (Директива ЕС 2004/42/ЕС, Постановление Правительства РФ от 23.12.2014 N 1458) традиционные органорастворимые алкидные материалы, составляющие >40% рынка ЛКМ [1], требуют замены. Водные аналоги позволяют сократить выбросы ЛОС с 300–450 г/л до 20–50 г/л [4], что соответствует концепции "зеленой химии". Однако промышленное применение водных алкидных материалов в качестве экологичной альтернативы органорастворимым аналогам сталкивается с существенными химическими и технологическими барьерами. Во-первых, гидролизом сложноэфирных связей (константа скорости $10^{-4} - 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ при pH 8) [5, 24]. Во-вторых, плохой смачиваемостью поверхности и недостаточной адгезией к металлам (снижение на 30% vs, органорастворимые) [25]. В третьих процесс отверждения требует более длительного времени из-за абсорбции или осаждения сиккативов [1, 25].

В настоящее время в промышленности и научных исследованиях применяют несколько принципиальных подходов к созданию водных алкидных материалов. Наиболее ранний и технологически отработанный метод, разработанный ещё в 1970-х годах [2, 12], основан на синтезе алкидного олигомера с повышенным содержанием карбоксильных групп с последующей нейтрализацией.

Типичным примером реализации данного подхода является синтез алкидной смолы с введением тримеллитового ангидрида (рисунок 6), позволяющий достичь кислотного числа 55-60 мг КОН/г без уменьшения молекулярной массы.

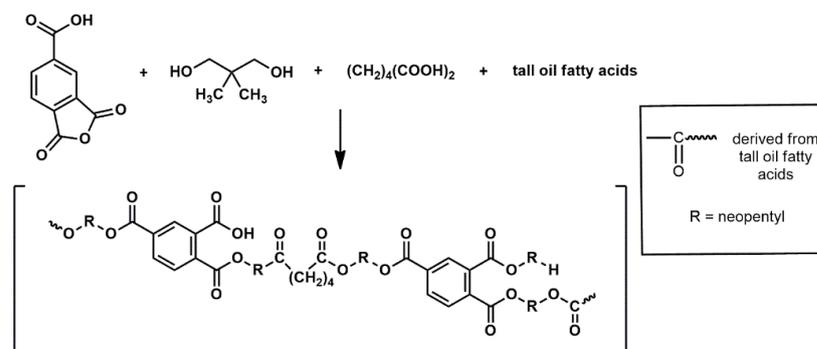


Рисунок 6 – Схема синтеза алкида на основе тримеллитового ангидрида

Полученный олигомер подвергают нейтрализации N,N-диметилэтаноломином (ДМЭА) до достижения рН 7-8, что обеспечивает эффективную солубилизацию в водной среде, стабильность материала при хранении, контролируемую вязкость системы [5].

Альтернативными нейтрализующими агентами могут выступать триэтиламин [26], триэтанолламин [27], аммиак водный [28] и другие аминосодержащие соединения [29].

Другим перспективным методом получения водных алкидных материалов является технология эмульгирования предварительно синтезированного алкидного олигомера в водной среде с использованием поверхностно-активных веществ. Данный процесс основан на механическом диспергировании органической фазы в водной среде при интенсивном перемешивании с образованием стабильной эмульсии, где частицы алкида стабилизируются адсорбированным слоем эмульгаторов [30]. В промышленной практике применяют несколько технологических подходов к эмульгированию, включая прямое эмульгирование алкида в водном растворе ПАВ [31], метод инверсии фаз с первоначальным созданием обратной эмульсии [25], а также методы получения гибридных материалов, не требующих введения традиционных эмульгаторов за счет наличия в структуре гидрофильных групп [32].

Критически важными параметрами процесса являются температура эмульгирования, гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) используемых ПАВ (12-14) и вязкость органической фазы, которая не должна превышать 500 мПа·с при 25 °С для обеспечения качественного диспергирования [30, 33]. В качестве эмульгаторов наиболее часто применяют анионные ПАВ типа додецилсульфата натрия [34], неионогенные соединения на основе алкилфенолов, а также полимерные стабилизаторы (ПВС) [35].

Химическая модификация алкидных олигомеров акриловыми или уретановыми компонентами представляет собой эффективный подход к созданию самодиспергирующихся систем, позволяющий существенно сократить или

полностью исключить применение традиционных ПАВ [36–38], что способствует уменьшению экологической нагрузки за счет снижения содержания поверхностно-активных веществ в промышленных стоках. Суть данного метода заключается в ковалентном присоединении гидрофильных фрагментов к молекуле алкида посредством реакций поликонденсации или радикальной сополимеризации. Ярким примером успешной реализации этой стратегии является разработанный Лиунь Лян и соавторов метод синтеза акрилат-модифицированного алкида, где в качестве модифицирующих агентов использовались акриловая кислота, стирол и метилметакрилат в оптимальном соотношении 1:2:3 (схема синтеза представлена на рисунке 7) [39]. Таким образом модификация алкидных олигомеров акриловыми соединениями, содержащими карбоксильные (-COOH) или сложноэфирные (-COOR) функциональные группы, представляет собой перспективный подход к созданию водоразбавляемых материалов с контролируемой гидрофильностью.

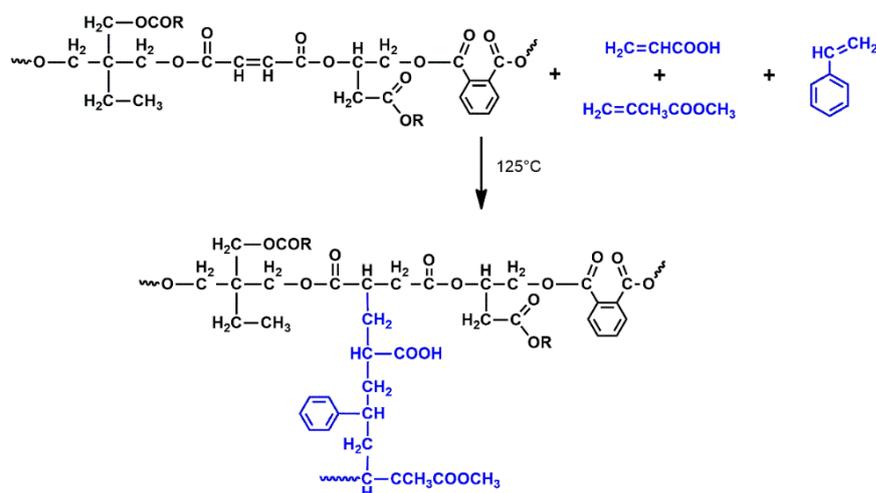


Рисунок 7 – Схема модификации алкидного олигомера

Современные тенденции в области получения алкидных материалов включают разработку безрастворных систем со 100% содержанием нелетучей составляющей. Эти решения позволяют полностью исключить летучие компоненты (органические растворители или воду), сохраняя при этом ключевые эксплуатационные характеристики пленкообразующих материалов. Такие материалы достигают требуемых реологических свойств за счет модификации

химического строения и структуры, включая введение реакционноспособных разбавителей и регулирование функциональности олигомера.

Современные активные разбавители, применяемые в технологии получения алкидных материалов, подразделяются на нефтехимические и биологические (рисунок 8).

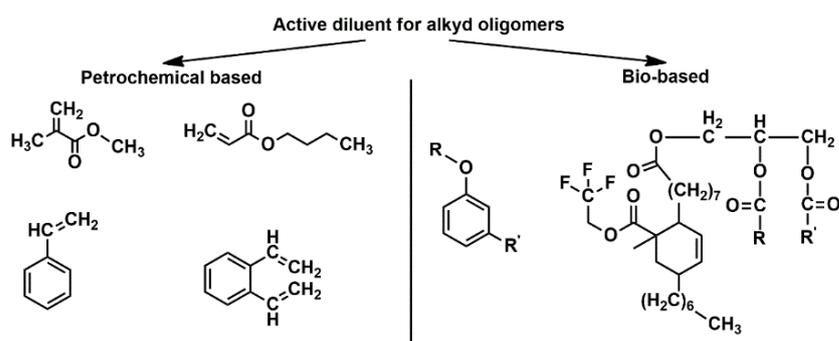


Рисунок 8 – Активные разбавители, используемые в алкидных пленкообразующих материалах

К нефтехимическим относятся реакционноспособные мономеры - метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА), стирол и дивинилбензол (ДВБ), активно участвующие в фотохимических реакциях сшивания при формировании полимерной матрицы покрытия [40]. Биологические разбавители представлены производными карданола [41–43], модифицированными эфирами жирных кислот [44–46] и функционализированными сахарами [47, 48].

Принцип действия активных разбавителей основан на их химическом взаимодействии с основным пленкообразующим олигомером в процессе отверждения, что позволяет целенаправленно регулировать кинетику и степень сшивания полимерной сетки, термическую стабильность и комплекс эксплуатационных свойств покрытия (механическую прочность, адгезию, химическую стойкость). Особенностью биологических разбавителей является их способность не только влиять на технологические параметры отверждения, но и придавать покрытиям улучшенные экологические характеристики и биосовместимость, что особенно важно для разработки современных экологически безопасных материалов.

Современные подходы к снижению содержания летучих органических соединений (ЛОС) в алкидных материалах включают не только применение активных разбавителей, но и целенаправленную модификацию химической структуры алкидных олигомеров. Перспективным направлением являются акрилат-модифицированные алкидные системы, как показано в работах П. Читаваних и коллег, где композиции на основе акрилатсодержащих олигомеров в сочетании с активными разбавителями позволяют полностью исключить ЛОС благодаря механизму УФ-отверждения через акриловые группы, обеспечивающему ускоренную полимеризацию [49].

Особое место занимают гиперразветвленные алкидные олигомеры, которые благодаря уникальной молекулярной структуре демонстрируют низкую вязкость, повышенную растворимость и улучшенные реологические свойства [50–52]. Современные исследования подтверждают их эффективность как модификаторов, снижающих вязкость композиций, повышающих блеск покрытий и ускоряющих отверждение. Технология синтеза таких олигомеров основана на использовании 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты (Б-МПК) в сочетании с многоатомными спиртами (пентаэритритом, дипентаэритритом, триметилпропаном) [53–55] и последующей модификацией жирными кислотами растительных масел [56–59], что позволяет создавать экологичные материалы с регулируемыми свойствами без применения или со сниженным количеством органических растворителей.

В качестве молекулярного ядра для синтеза гиперразветвленных алкидных олигомеров, помимо традиционных многоатомных спиртов, успешно применяются такие соединения, как 1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)изоцианурат [60, 61] и меламин. Особый интерес представляет работа Г. Гюндюза и соавторов, в которой детально описан синтез и характеристика гибридной алкидной смолы с гиперразветвленной архитектурой на основе меламина. Получение гиперразветвленного алкидного олигомера проводилось поэтапно: сначала синтезировали гексаметилмеламин, затем на его основе получали гиперразветвленный

полиэфир, который в завершение модифицировали жирными кислотами или алкидной смолой (рисунок 9) [62]. Данное исследование наглядно демонстрирует перспективность использования гиперразветвленных полимерных структур в технологии органических покрытий. Разработанная композиция полностью исключает применение органических растворителей, сохраняя при этом все ключевые эксплуатационные характеристики покрытий. Примечательно, что значительного снижения вязкости алкидной смолы удалось достичь исключительно путем химической модификации глифталевой смолой, тогда как введение жирных кислот льняного масла в структуру полиэфира не привело к существенному изменению реологических характеристик олигомера [62].

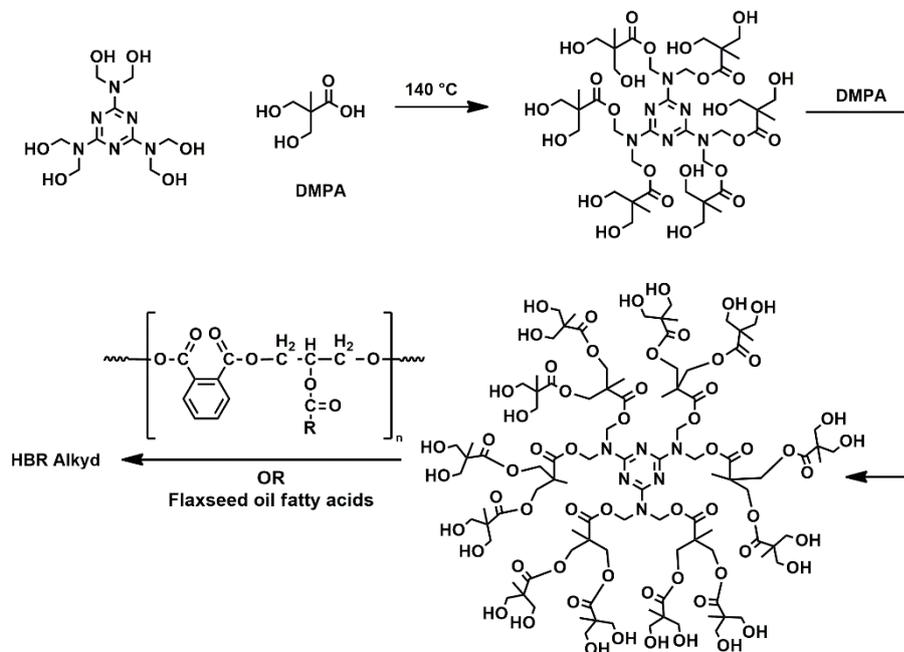


Рисунок 9 – Синтез гибридной алкидной смолы с гиперразветвленной архитектурой на основе меламинового ядра

Помимо улучшения реологических свойств гиперразветвленных алкидных олигомеров относительно обычных (пентафталевых, глифталевых и др.) алкидов также есть ряд преимуществ в свойствах покрытий. Во-первых, время отверждения гиперразветвленных алкидов существенно меньше ввиду периферийного расположения жирных кислот, следовательно диффузия кислорода к двойной связи будет выше. Применение гиперразветвленного алкида позволяет сократить время

высыхания с 300 минут до 125-200 минут. При этом увеличиваются и защитные свойства покрытий на основе таких олигомеров, демонстрируя отличные защитные свойства от воды, HCl (0,1M) и 5% раствора NaCl. Однако обладают несколько меньшей стойкостью к раствору гидроксида натрия из-за гидролиза сложноэфирных групп. Также покрытия на основе гиперразветвленного алкидного олигомера имеют отличные декоративные свойства. Твердость гиперразветвленных алкидов, как правило ниже ввиду чисто алифатического строения полиэфирного ядра, в то время как обычные алкиды имеют в своем составе ароматические фрагменты, увеличивающие жесткость полимерной цепи и как следствие твердость. При этом твердость можно существенно увеличить за счет химической прививки малеинового ангидрида, что обеспечивает более высокую плотность сшивки. Что касается атмосферостойкости покрытия – они идентичны покрытиям на основе обычных алкидов.

Гиперразветвленные алкидные олигомеры обладают рядом существенных преимуществ перед традиционными пентафталевыми и глифталевыми смолами, что проявляется как в улучшенных реологических свойствах, так и в эксплуатационных характеристиках покрытий. Благодаря периферийному расположению жирных кислот в структуре этих олигомеров существенно ускоряется процесс отверждения - время высыхания сокращается с 300 минут до 125-200 минут [58], что обусловлено более эффективной диффузией кислорода к реакционноспособным двойным связям. Получаемые покрытия демонстрируют превосходные защитные свойства, включая высокую устойчивость к воде, 0,1M раствору HCl и 5% раствору NaCl, хотя несколько уступают в стойкости к растворам гидроксида натрия из-за склонности сложноэфирных групп к гидролизу. При этом декоративные характеристики покрытий остаются на высоком уровне. Особенностью механических свойств является несколько меньшая твердость по сравнению с обычными алкидами, что связано с чисто алифатическим строением полиэфирного ядра гиперразветвленных олигомеров, в то время как традиционные алкиды содержат ароматические фрагменты, повышающие жесткость полимерной

цепи. Однако этот показатель можно значительно улучшить путем химической модификации малеиновым ангидридом, который увеличивает плотность сшивки [59]. Важно отметить, что по атмосферостойкости покрытия на основе гиперразветвленных алкидных олигомеров не уступают традиционным алкидным системам, сохраняя все их преимущества в этом отношении [56].

1.1.2 Синтез, свойства и применение полиорганосилоксанов

Исследования в области кремнийорганических олигомеров и полимеров начали активно развиваться в середине XX века [63]. Кремний, занимая промежуточное положение между металлами и неметаллами, обладает рядом уникальных свойств, которые делают его соединения особенно интересными для изучения [64]. В отличие от углеродных аналогов, кремнийорганические полимеры и олигомеры характеризуются особой структурой, свойствами и областями применения [65].

Синтез этих соединений представляет собой сложный многостадийный процесс, требующий применения различных технологий. Основными методами получения кремнийорганических олигомеров и полимеров являются гидролитическая поликонденсация, гетерофункциональная конденсация и полимеризация органоциклоксанов [66]. На рисунке 10 представлена схема основных методов получения поли-(олиго-)органосилоксанов (POS-OOS).

Гидролитическая поликонденсация является одним из наиболее распространенных методов. Она включает реакции гидролиза и последующей конденсации силанолов [66, 67]. Этот метод позволяет получать продукты высокой чистоты и молекулярной массы, но требует строгого контроля влажности и других условий реакции. В качестве катализаторов часто используются кислоты, такие как HCl [68], азотная кислота [69] и уксусная кислота [70], а также основания, например аммиак [71] и гидроксид натрия [72]. Реакция гидролитической поликонденсации может осуществляться не только с кислотным или основным катализом, но и альтернативными способами активации: при повышенных температурных режимах

[73], под воздействием микроволнового облучения [74], либо с использованием ультразвуковой обработки [75]. Механизмы реакций представлен на рисунке 11.

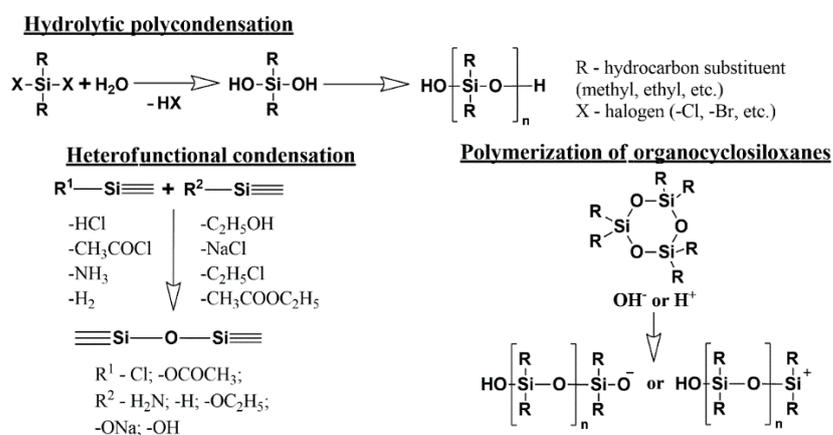


Рисунок 10 – Основные методы синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров

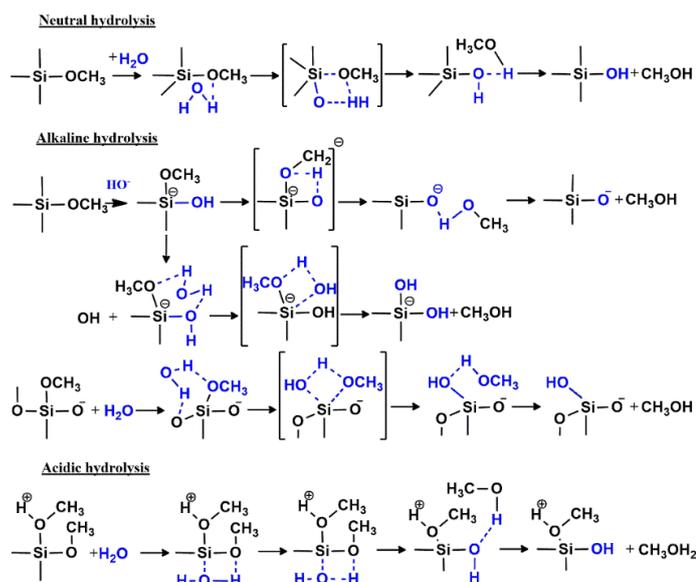


Рисунок 11 – Механизмы реакции гидролитической поликонденсации алкоксисиланов

Органохлорсиланы также широко применяются в синтезе POS-OOS благодаря их доступности и высокой реакционной способности [76]. Однако их использование сопряжено с проблемами, такими как токсичность и коррозионная активность из-за выделения хлороводорода [77]. Процесс включает параллельные

реакции гидролиза и конденсации (рисунок 12), которые могут быть как гетеро-, так и гомофункциональными.

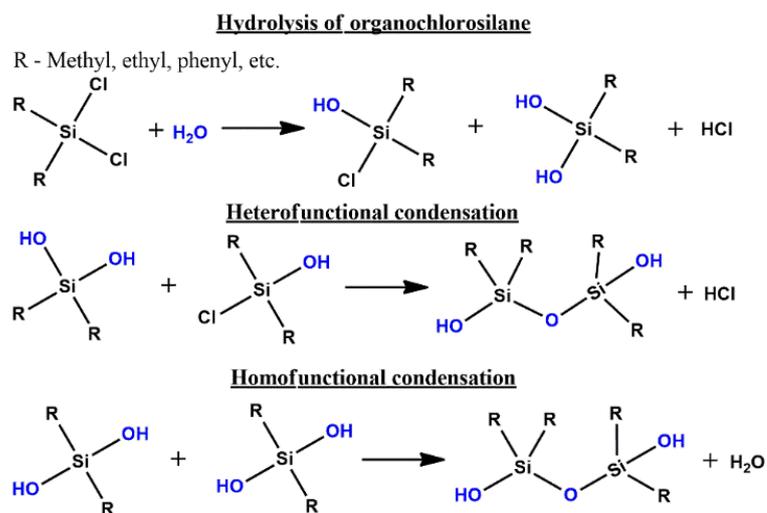


Рисунок 12 – Механизмы реакции гидролитической поликонденсации алкоксисиланов

Каталитическая перегруппировка еще один метод получения POS-OOS, основанный на раскрытии циклосилоксанов в присутствии катализаторов. Этот подход позволяет получать высокомолекулярные соединения с широким спектром свойств. В качестве катализаторов используются кислоты Бренстеда и Льюиса [78], серная кислота [79] и трифторметансульфоновая кислота [80]. На рисунке 13 показана катионная полимеризация органоциклосилоксанов.

Анионная полимеризация инициируется основаниями, такими как гидроксид калия или натрия [81–83], а также металлоорганическими основаниями, например, гидроксид тетраметиламмония [84]. Этот метод исключает прямую реакцию обрыва цепи, но чувствителен к влаге и кислороду [66]. Механизм анионной полимеризации представлен на рисунке 14.

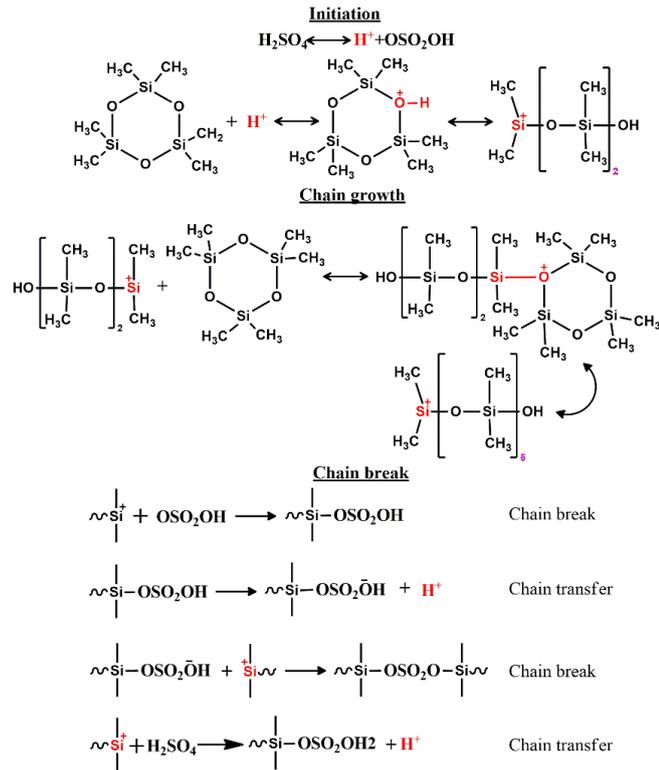


Рисунок 13 – Катионная полимеризация циклоорганосилоксанов

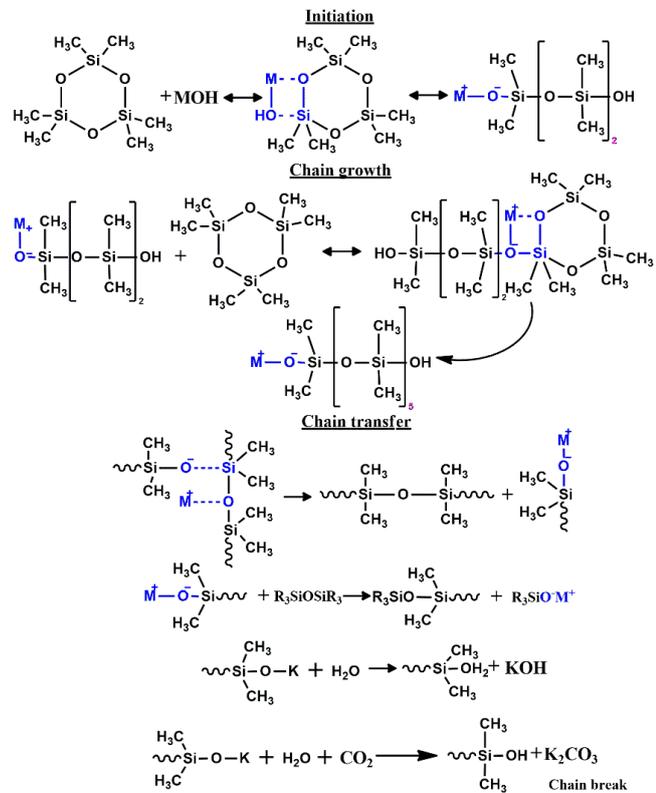


Рисунок 14 – Анионная полимеризация циклоорганосилоксанов

Гетерофункциональная конденсация включает взаимодействие различных функциональных групп, что позволяет синтезировать соединения с новыми связями. Примером является ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК), где уксусная кислота выступает в роли катализатора и реагента [85]. Этот метод отличается экологичностью и высокой эффективностью [86]. На рисунке 15 продемонстрирована схема синтеза POS-OOS методом АГПК

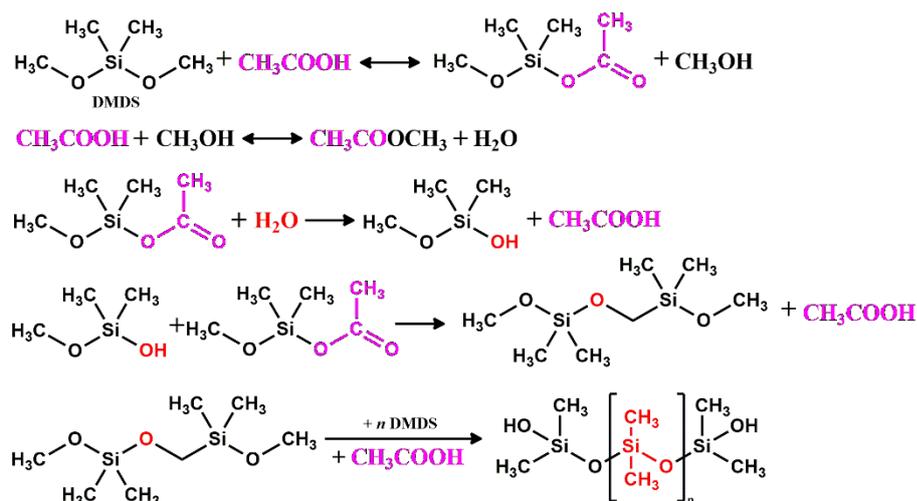


Рисунок 15 – Ацидогидролитическая поликонденсация алкоксисиланов

Кремнийорганические полимеры делятся на линейные и разветвленные, включая силсесквиоксаны (POSS) с общей формулой $(\text{RSiO}_{1,5})$ [87–89]. Их структуры варьируются от случайных до каркасных, что определяет их свойства и применение.

Кремнийорганические соединения обладают высокой термостойкостью [66, 90], химической инертностью [91], гидрофобностью [92] и радиационной стойкостью [93]. Они применяются в медицине [91], электронике [94], органических покрытиях и других областях. Однако их реакционная способность ниже, чем у углеродных аналогов, что ограничивает использование в катализе [95].

Функционализация кремнийорганических полимеров позволяет создавать материалы с новыми свойствами [96]. Например, введение амино- или меркаптогрупп расширяет их применение в биосовместимых покрытиях и нанотехнологиях. Несмотря на некоторые ограничения, кремнийорганические

полимеры остаются востребованными в производстве силиконовых каучуков [97], масел [98], электронных компонентов [99] и поверхностно-активных веществ [100].

В технологии органических покрытий POS-OOS используются как самостоятельные пленкообразующие материалы, так и в качестве модифицирующих добавок к другим пленкообразующим системам. Наибольшее практическое распространение в качестве индивидуальных пленкообразующих веществ получили растворы полиметил- и полифенилсилоксанов в органических растворителях. Ключевое влияние на свойства покрытий оказывает природа заместителей у атома кремния. Метильные группы (-CH₃) обеспечивают материалам повышенную эластичность. В отличие от них, фенильные заместители придают покрытиям исключительную термическую стабильность, которая может достигать 600°C. Особое место занимают POS с лестничной структурой. Эти соединения демонстрируют наивысшие термические характеристики среди кремнийорганических покрытий [101].

Отверждение POS-OOS материалов происходит благодаря реакциям поликонденсации по остаточным функциональным группам. Традиционно большинство коммерческих полиметил- и полифенилсилоксановых пленкообразующих составов требуют высокотемпературного отверждения при 200-250°C в течение примерно 30-60 минут [2, 102]. Однако современные технологии позволяют осуществлять этот процесс при комнатной температуре в промышленных масштабах.

Ключевым решением стало применение каталитической системы на основе тетра-н-бутилтитаната (ТнВТ) и тетраметилгуанидина (ТМГ). В этом процессе ТнВТ выполняет функцию кислоты Льюиса, формируя химические связи с полимерной матрицей. Одновременно ТМГ, выступая в роли сильного основания, значительно ускоряет реакцию отверждения [102].

Такая каталитическая комбинация обеспечивает несколько важных преимуществ. Во-первых, она позволяет полностью отказаться от энергоемких высокотемпературных режимов обработки. Во-вторых, сохраняются все ключевые

эксплуатационные характеристики получаемых покрытий. При этом формируется полимерная сеть с оптимальными структурными и механическими свойствами.

Современные технологии производства плёнообразующих материалов всё чаще используют гибридные системы на основе кремнийорганических соединений, в частности POS-OOS. Эти материалы сочетают в себе преимущества различных классов соединений, образуя полиэфир-силоксановые [103–105], алкидно-силоксановые [106–108], эпоксидно-силоксановые [109], полиуретан-силоксановые [110] и полиакрилат-силоксановые [111] олигомерные системы.

Ключевой особенностью таких гибридных материалов является синергетический эффект, достигаемый за счёт введения кремнийорганических компонентов. Они выполняют роль многофункциональных модификаторов, существенно улучшая эксплуатационные характеристики полимерного материала. Наиболее значимые улучшения касаются повышения термической стойкости покрытий и придания им гидрофобных свойств [81, 102].

При этом принципиально важно, что процесс модификации не приводит к существенном ухудшению базовых характеристик исходных олигомеров. Напротив, грамотный подбор компонентов и их соотношения позволяет создавать материалы с заданным комплексом свойств. Такой контролируемый подход к разработке составов открывает широкие возможности для создания специализированных покрытий с уникальными характеристиками.

1.1.3 Получение, свойства и применение алкидно-силоксановых плёнообразующих материалов

Современные исследования в области гибридных материалов предлагают несколько перспективных подходов к созданию алкидно-силоксановых композиций. На практике наиболее широкое применение нашли два основных метода синтеза:

1. Метод физического смешения компонентов, при котором формирование гибридной структуры происходит непосредственно в процессе отверждения

покрытия. Этот подход отличается простотой исполнения, но имеет ограничения по совместимости и степени взаимодействия между компонентами.

2. Метод химической модификации, основанный на образовании ковалентных связей между алкидными олигомерами и силоксановыми фрагментами. Наибольшее практическое применение нашел метод химической модификации, основанный на реакции между гидроксильными группами алкидного олигомера и функциональными группами (такими как -ОН, -NCO) силоксановых соединений или низкомолекулярных силанов [107, 112, 113]. В качестве показательного примера можно привести исследование Р. Салата и соавторов [107], в котором осуществлялась модификация глифталевого алкидного олигомера (синтезированного на основе льняного масла) 3-(триэтоксисил)пропилизотиоцианатом. Данная реакция, схематически представленная на рисунке 16, демонстрирует типичный подход к химической прививке силоксановых фрагментов через образование уретановых связей между изоцианатной группой модификатора и гидроксильными группами алкидной матрицы.

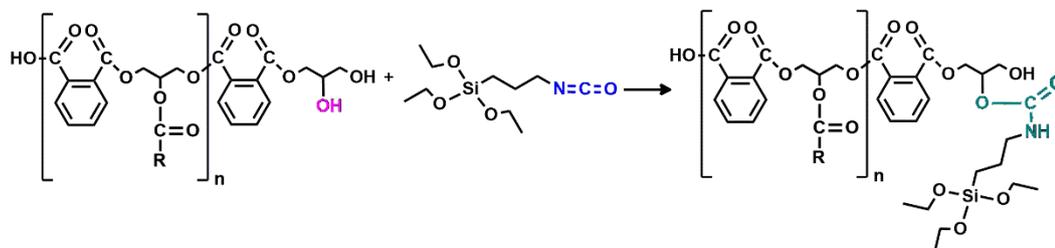


Рисунок 16 – Модификация алкидного олигомера триэтоксисиланом

Проведенная модификация триэтоксисиланом (рисунок 16) обеспечила два существенных улучшения свойств гибридного покрытия. Во-первых, была достигнута более плотная сшивка полимерной матрицы, что привело к заметному усилению барьерных характеристик материала. Во-вторых, обработка триэтоксисиланом вызвала выраженное увеличение гидрофобности поверхности - значение краевого угла смачивания возросло с исходных 80° до 100° , что свидетельствует о значительной модификации поверхностных свойств покрытия.

Альтернативным подходом к получению алкидно-силоксановых олигомеров выступает реакция между эпоксидными группами в жирнокислотных остатках масел и аминогруппой соответствующего силана, хотя это требует дополнительной стадии эпоксидирования алкидного олигомера [114]. Химическая модификация алкидного олигомера происходит за счет реакции между эпоксидными группами в его жирнокислотных остатках и аминогруппами 3-аминопропилтриметоксисилана, что приводит к образованию гибридного материала с принципиально улучшенными свойствами. Получаемые покрытия демонстрируют комплексное повышение эксплуатационных характеристик, включая термическую стабильность до 350-370 °С и коррозионную стойкость, превышающую показатели исходных алкидов в 2-3 раза. Улучшение защитных свойств, аналогичное результатам предыдущих исследований [107], обусловлено двумя ключевыми факторами. Во-первых, формированием плотной сшитой структуры благодаря реакционной способности метоксисильных групп привитого силана. Во-вторых, созданием дополнительных молекулярных барьерных слоев. Такие усовершенствованные материалы представляют особый интерес для применения в условиях агрессивных сред, где традиционные алкидные покрытия не обеспечивают достаточной долговечности. Механизм модификации позволяет целенаправленно регулировать свойства покрытий за счет варьирования степени функционализации и условий проведения реакции, открывая новые возможности для разработки специализированных защитных систем.

В работе Т. Канай и соавторов [113] представлен классический метод модификации алкидных олигомеров, основанный на реакции конденсации между гидроксильными группами алкидной матрицы и силанольными группами (-SiOH) силикон-акрилового мономера (схема синтеза представлена на рисунке 17).

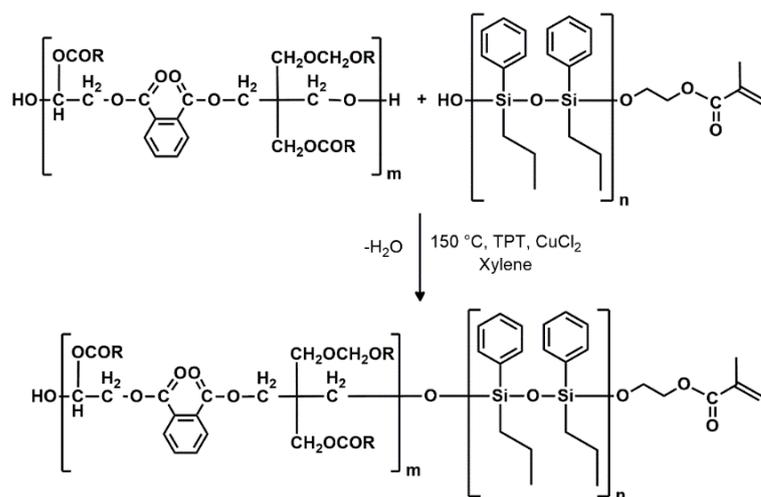


Рисунок 17 – Синтез силиконакрилат-алкидного олигомера

Синтез проводили при пониженных температурах (150 °С) в присутствии каталитической системы, включающей тетраизопропоксид титана в качестве катализатора конденсации и хлорид меди (II) (CuCl_2) как ингибитора радикальной полимеризации акриловых фрагментов, что позволило контролировать селективность процесса конденсации, предотвращать побочные реакции полимеризации.

Метод с применением катализатора Уилкинсона ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) представляет значительный интерес для модификации алкидных олигомеров [115]. Данный подход основан на реакции дегидросочетания между гидроксильными группами (R-OH) алкидного олигомера и гидридсилильными группами ($\text{R}'\text{-Si-H}$) полиорганосилоксана, приводящей к образованию устойчивых связей $\text{R-O-Si-R}'$ (рисунок 18). Реакция протекает в мягких условиях (60 °С) с высокой степенью функционализации, обеспечивая контролируемое введение силоксановых фрагментов без нарушения структурной целостности основного олигомера (например, за счет высоких температур).

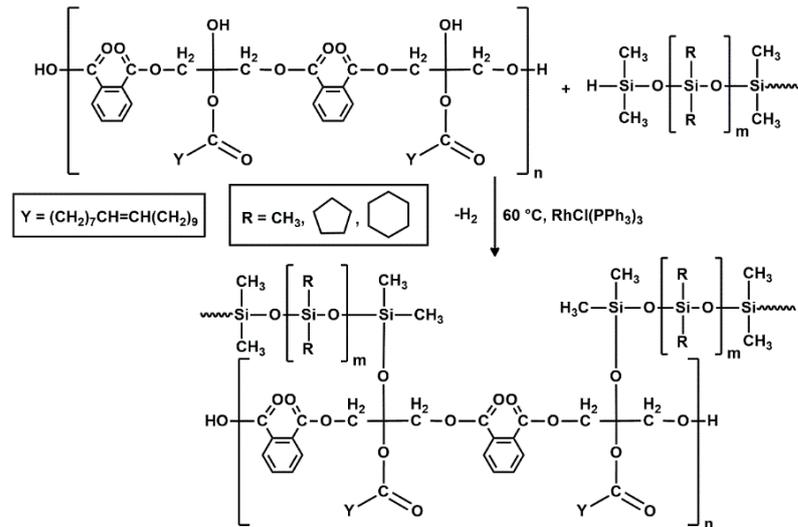


Рисунок 18 – Синтез гибридного алкидно-силоксанового олигомера реакцией дегидросочетания

В работе Р. Чакраборти и коллег также показано, что заместитель у атома кремния влияет на процесс пленкообразования. Например, объемные циклоалифатические заместители снижают скорость окислительной полимеризации за счет увеличения стерических затруднений. Также это подтверждается термическими исследованиями, где с увеличением бокового заместителя у атома кремния увеличивается температура стеклования покрытий. В то же время они увеличивают механическую прочность гибридных алкидно-силоксановых покрытий. При этом сохраняются ключевые свойства алкидных покрытий, таких как адгезия и эластичность. Таким образом реакция дегидросочетания обеспечивает больший контроль над реакцией прививки и ограничивает побочные реакции по сравнению со случайными реакциями конденсации силоксана. Предполагается, что подход конденсации и прививки силоксана приводит к большей самоконденсации силоксана, чем к фактической прививке.

Исследования Р. Чакраборти и коллег [115] продемонстрировали ключевую роль заместителей у атома кремния в процессе формирования гибридных покрытий. Было установлено, что объемные циклоалифатические группы оказывают комплексное влияние на свойства покрытий. Они снижают скорость

окислительной полимеризации из-за стерических затруднений, одновременно повышая температуру стеклования, при этом увеличивается механическая прочность покрытий. Реакция дегидросочетания, в отличие от традиционной конденсации, обеспечивает значительно более высокую селективность за счет минимизации побочных процессов самоконденсации силоксанов, что позволяет осуществлять точный контроль степени функционализации. Это делает метод гидросилилирования особенно перспективным для создания материалов с заданными свойствами.

Научный и практический интерес представляет метод ковалентной модификации алкидных олигомеров через двойные связи в их жирнокислотных остатках. Данный подход был успешно реализован при синтезе водоразбавляемого алкидно-акрилового олигомера, где на стадии модификации, наряду с акриловыми мономерами, в реакцию вводили винилтриметоксисилан (ВТМС). В результате полимеризации формировалась гибридная структура, в которой силоксановые фрагменты были ковалентно включены в полимерную цепь (схематичное строение полученного соединения представлено на рисунке 19).

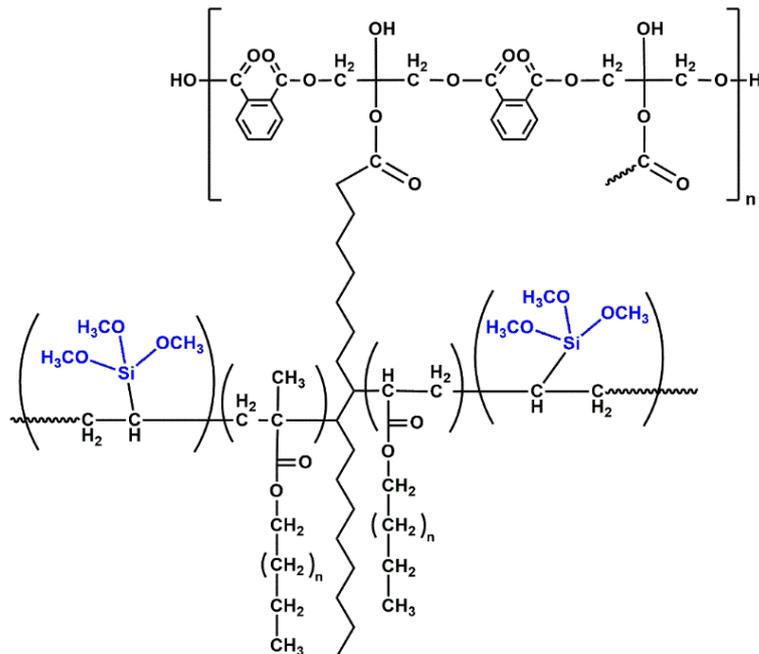


Рисунок 19 – Синтез гибридного алкидно-акрилового олигомера с включениями кремнийорганических фрагментов

Модификация алкидно-акрилового олигомера винилтриметоксисиланом (ВТМС) позволила существенно улучшить свойства покрытий благодаря участию алкоксигрупп ($-\text{OSiH}_3$) в процессах термического отверждения при 170°C . В ходе отверждения непрореагировавшие метоксильные группы ВТМС вступают в реакции конденсации, формируя дополнительную сетку Si-O-Si связей, что приводит к увеличению плотности сшивки полимерной матрицы и значительному повышению твердости покрытий. Экспериментальные данные показывают, что образцы с 8% содержанием ВТМС демонстрируют в 1,6 раз меньшую площадь коррозии по сравнению с немодифицированными аналогами [116], что объясняется образованием более плотной полимерной сетки, уменьшением свободного объема и созданием дополнительных диффузионных барьеров для агрессивных сред.

Полученные результаты подтверждают эффективность применения данного подхода к модификации алкидных олигомеров для разработки защитных покрытий с улучшенными механическими и барьерными свойствами.

Таким образом химическая прививка обеспечивает ряд существенных преимуществ:

- Формирование устойчивых химических связей между компонентами
- Более равномерное распределение силоксановых фрагментов
- Улучшенную совместимость органической и неорганической составляющих
- Возможность направленного регулирования свойств материала

Выбор конкретного метода синтеза определяется требованиями к конечному продукту и условиями его эксплуатации. В то время как физическое смешение сохраняет свою актуальность для некоторых приложений благодаря технологической простоте, химическая модификация открывает новые возможности для создания материалов с заданными свойствами.

1.2 УФ-отверждаемые материалы

1.2.1 Основные понятия, классификация и применение

Фотохимия изучает процессы взаимодействия света с веществом, приводящие к химическим реакциям. Однако при детальном анализе выясняется, что эти реакции часто соперничают с фотофизическими явлениями, такими как люминесценция или преобразование электронной и иных форм энергии в тепловую. Поэтому область фотохимии включает и те процессы, которые правильнее было бы отнести к фотофизическим.

Фотохимия основана на принципах квантовой теории. Поглощение светового кванта может запускать различные химические и физические процессы, в ходе которых его энергия неизбежно рассеивается. Согласно закону сохранения энергии, суммарный квантовый выход всех первичных процессов должен равняться единице. Однако в реальных фотохимических реакциях обычно участвует не один фотон, а множество, поэтому для удобства расчётов используют понятие **моля фотонов – 1 эйнштейн**, что соответствует $6,023 \cdot 10^{23}$ фотонов.

Энергия одного фотона определяется формулой 1:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (1)$$

где $h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$ эрг·с·квант⁻¹ (постоянная Планка), $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$ см/с (скорость света). При использовании мольных величин E (кДж / эйнштейн) = $11,962 \cdot 10^4 / \lambda$ (где λ – длина волны, нм) [117].

При поглощении света молекулой фотон взаимодействует с её атомами, вызывая переходы между квантовыми уровнями. Молекула переходит в возбуждённое состояние, которое, будучи неравновесным, существует крайне недолго. Возврат в основное состояние происходит через различные процессы дезактивации. Если в результате такого процесса образуется новое химическое вещество, он считается фотохимическим. К фотохимическим путям релаксации возбуждённых молекул относятся: образование свободных радикалов, циклизация,

внутримолекулярные перегруппировки, реакции отщепления (элиминирования). Если же энергия рассеивается без изменения химического состава, процесс называют фотофизическим. К таким процессам относят: тепловую диссипацию, безызлучательные переходы между состояниями, перенос энергии, излучательную диссипацию.

Фотоиницированная полимеризация виниловых мономеров представляет собой перспективное направление исследований в полимерной химии. Исследования в этой области не только позволили углубить понимание кинетических закономерностей цепных процессов, но и обеспечили получение принципиально важных данных о механизмах полимеризации. В классическом варианте фотополимеризации УФ-излучение выполняет исключительно инициирующую функцию, генерируя активные центры (свободные радикалы или ионы), которые в дальнейшем участвуют в цепном процессе роста макромолекул [118, 119].

Фотохимическое отверждение представляет собой специфическую разновидность фотоиницируемой свободнорадикальной полимеризации, приводящей к формированию трехмерной сшитой структуры. Данный УФ-процесс заключается в превращении многофункциональных мономеров в сшитые полимеры через цепные реакции, активируемые активными частицами (свободными радикалами или ионами), образующимися под действием ультрафиолетового излучения. Поскольку большинство мономеров не обладают достаточной фоточувствительностью, в состав систем обязательно вводят фотоинициаторы. Последующее развитие цепной реакции протекает аналогично термической полимеризации, но с существенно более высокой скоростью инициирования благодаря возможности интенсивного облучения [120]. Ароматические карбонильные соединения под действием УФ-излучения легко генерируют свободные радикалы посредством двух основных механизмов: гомолитического расщепления углерод-углеродных связей либо процесса отщепления водорода от молекул-доноров (рисунок 20).

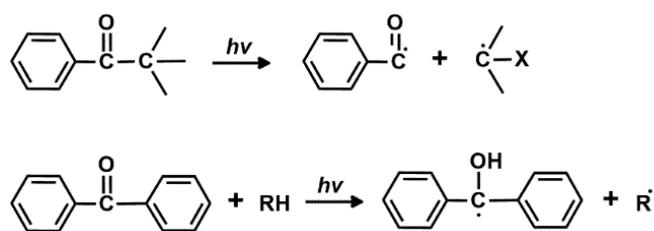


Рисунок 20 – Распад фотоинициатора под действием света

Бензоильный радикал выступает ключевым инициатором процесса, тогда как сопутствующий радикальный фрагмент также может участвовать в иницировании [121]. Образующийся при фотолизе бензофенона кетильный радикал практически не взаимодействует с винильными двойными связями, в связи с чем иницирующая активность реализуется через радикал, отщепляющий водород (H-донор). В большинстве случаев эту роль выполняет *o*-аминоалкильный радикал, что объясняет широкое применение третичных аминов в качестве соинициаторов. К числу наиболее распространенных фотоинициаторов относятся следующие классы соединений: бензоин и его производные, бензилкетали, гидроксиалкилфеноны, α -аминокетоновые соединения, ацилфосфиноксиды, а также бензофеноновые и тиоксантоновые производные [120].

Современные технологии УФ-отверждения подразделяются на два основных типа – радикальный и катионный механизмы. Катионная полимеризация инициируется при УФ-облучении фотоинициатора, который превращается в сильную кислоту, запускающую процесс. Как видно на рисунке 21, рост полимерной цепи происходит за счет последовательного присоединения эпоксидных групп до момента обрыва цепи или достижения состояния отверждения, когда резко снижается молекулярная подвижность и реакция прекращается. По сравнению с радикальным механизмом, катионная полимеризация протекает медленнее и включает выраженную темновую стадию, при этом тепловое излучение от УФ-ламп существенно влияет на скорость и полноту протекания реакции.

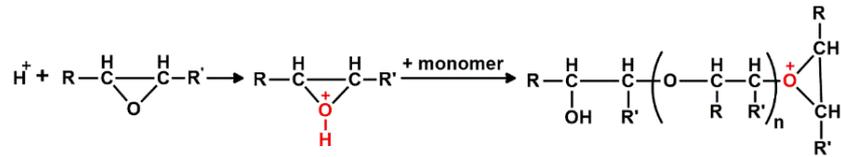


Рисунок 21 – Катионный механизм фотополимеризации

Ключевые преимущества катионных УФ-материалов заключаются в их устойчивости к кислородному ингибированию и способности продолжать полимеризацию даже после прекращения облучения. Благодаря механизму раскрытия эпоксидных колец такие материалы демонстрируют исключительно низкую усадку (5% и менее), что обеспечивает высокую адгезию и минимизирует внутренние напряжения в покрытии. Замедленная кинетика реакции дает краске дополнительное время для релаксации, улучшая качество конечного продукта. В качестве связующих в этих системах преимущественно используются эпоксидные смолы, что позволяет достичь оптимального баланса между скоростью отверждения и эксплуатационными характеристиками покрытия [122].

В основе фотоотверждения по радикальному механизму лежит традиционный процесс радикальной полимеризации, где центральное место занимают винильные фрагменты ненасыщенных соединений, в частности акрилатных производных. Как показано на рисунке 22, данный процесс наглядно демонстрируется на примере фотополимеризации диакрилатного мономера, приводящей к образованию трёхмерной сшитой структуры.

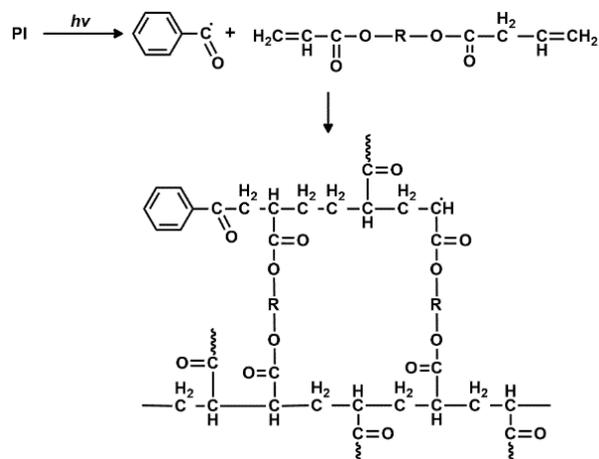


Рисунок 22 – Катионный механизм фотополимеризации

Главными преимуществами радикального механизма являются исключительно высокая скорость отверждения и значительно меньшая зависимость от температуры по сравнению с катионными системами, что позволяет использовать менее мощные УФ-лампы без потери эффективности. Кроме того, доступен значительно более широкий выбор фотоинициаторов, генерирующих свободные радикалы, чем в случае катионной полимеризации. Однако радикальный механизм имеет и определённые ограничения – сильная усадка (до 15%), вызванная высокой скоростью процесса и особенностями механизма полимеризации, может приводить к недостаточной гибкости отверждённого материала и расслоению при тепловом или физическом воздействии [122]. Также следует учитывать чувствительность процесса к кислороду, которая успешно преодолевается использованием более мощных УФ-ламп, введением специальных фотоинициаторов (например, третичных аминов) или применением кислородостойких составов. Несмотря на эти ограничения, УФ-материалы радикального механизма отверждения остаются более дешёвой и высокопроизводительной альтернативой, сохраняя свои позиции как экономически выгодное и технологически эффективное решение для многих промышленных применений.

Особый интерес представляет тиол-еновая «клик»-реакция, являющаяся специфическим вариантом радикальной фотополимеризации, инициируемой ультрафиолетовым излучением. В отличие от классических механизмов, данный процесс протекает по механизму ступенчатого роста через реакцию присоединения, где ключевую роль играет тиольный радикал ($RS\cdot$), обеспечивающий эффективный перенос активного центра. Характерной особенностью этой реакции является высокая селективность и предсказуемость протекания процесса. Более детальное рассмотрение механизмов и особенностей тиол-еновой «клик»-реакции представлено в следующем разделе (1.2.2).

Современные исследования в области органических покрытий активно развивают направление УФ-отверждаемых материалов, сочетающих высокую

технологичность с экологической безопасностью. Основное внимание уделяется разработке композиций на основе акриловых производных [123], эпоксидно-акрилатных [124–126] и уретан-акрилатных систем [127–129], демонстрирующих оптимальное сочетание скорости отверждения и эксплуатационных характеристик. Параллельно ведутся интенсивные исследования по внедрению возобновляемого сырья, в частности модифицированных растительных масел [130] и других биосоединений [131], что позволяет создавать экологичные аналоги традиционных покрытий. Особый интерес представляют гибридные системы, в которых синтетические компоненты (акрилаты и уретан-акрилаты) сочетаются с биовозобновляемыми материалами, обеспечивая уникальный баланс между технологичностью обработки, механическими свойствами и экологичностью [124, 132]. Такие разработки отражают современные тенденции "зеленой" химии в области защитных и декоративных покрытий, открывая новые перспективы для устойчивого развития отрасли.

Современные исследования в области фотоотверждаемых покрытий уделяют особое внимание разработке модифицированных алкидных олигомеров, которые сочетают традиционные преимущества алкидных систем с возможностью УФ-отверждения. Ключевой проблемой классических алкидных составов является чрезвычайно медленное отверждение за счет окислительной полимеризации - процесс может занимать до месяца при комнатной температуре для достижения 80% гель-фракции [2, 12]. В отличие от этого, УФ-инициируемая полимеризация позволяет сократить время формирования покрытия до интервала от нескольких секунд до часов, что значительно повышает технологическую эффективность.

Современные подходы к созданию УФ-отверждаемых алкидных систем включают: химическую модификацию олигомеров путем введения винильных групп [133–136]; синтез реакционноспособных разбавителей на основе растительных масел и акриловых соединений [46, 137–139]; разработку гибридных композиций, сочетающих преимущества традиционных алкидов и современных фотоотверждаемых систем [140]. Такие модификации позволяют сохранить

характерные преимущества алкидных покрытий (хорошую адгезию, гибкость, атмосферостойкость), при этом устраняя их основной недостаток - длительное время отверждения. Особое внимание исследователи уделяют использованию возобновляемого сырья, что соответствует современным тенденциям устойчивого развития в химии покрытий.

Для создания органо-неорганических гибридных фотоотверждаемых материалов широко применяют функционализированные кремнийорганические соединения и их высокомолекулярные аналоги. Ключевыми представителями этого класса являются: глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTMS), содержащий эпоксидную группу; меркаптопропилтриметоксисилан (MPTMS) с тиольной функцией; аминоксодержащие производные - аминопропилтриметоксисилан (APTMS) и аминоэтиламинопропилтриэтоксисилан (AATMS); а также реакционноспособные производные – изоцианатопропилтриэтоксисилан (IPTES) и метакрилоксипропилтриметоксисилан (MAPTMS). Структурные особенности этих соединений, представленные на рисунке 23, позволяют целенаправленно модифицировать свойства гибридных материалов за счет введения различных функциональных групп, что открывает широкие возможности для создания фотоотверждаемых систем с заданными характеристиками.

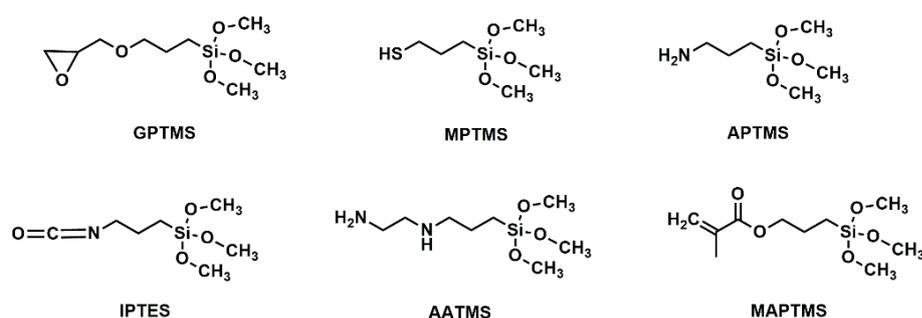


Рисунок 23 – Молекулярные структуры распространенных кремнийорганических мономеров

Современные УФ-отверждаемые материалы представляют собой экологически перспективную альтернативу традиционным покрытиям благодаря отсутствию летучих органических соединений (ЛОС) в их составе. В основе таких

систем лежат реакционноспособные мономеры, функциональные олигомеры и макромономеры, что позволяет минимизировать испарение вредных веществ в процессе переработки материала. Исключительная скорость полимеризации (от нескольких секунд до минут) под действием УФ-излучения делает эти технологии особенно привлекательными для промышленного применения.

Однако УФ-отверждаемые материалы имеют ряд существенных ограничений. К основным технологическим проблемам относятся трудности равномерного отверждения и окрашивания крупногабаритных изделий из-за ограниченного проникновения УФ-излучения, а также чувствительность к кислородному ингибированию на поверхности. Материальные ограничения включают высокую стоимость специализированных компонентов (фотоинициаторов и олигомеров) и необходимость использования дорогостоящего оборудования (УФ-ламп, систем подачи инертного газа).

Эти вызовы стимулируют активные исследования в данной области, направленные на разработку новых составов с улучшенными характеристиками, расширяющими сферу применения УФ-технологий. Перспективные направления включают создание гибридных систем, сочетающих преимущества УФ-отверждения на основе биовозобновляемых соединений, а также разработку составов для объемных и сложнопрофильных изделий.

1.2.2 Применение «клик»-химии тиол-еновой реакции в контексте фотохимического отверждения

В 2022 году Нобелевский комитет отметил выдающийся вклад в развитие современной химии, присудив премию Каролине Бертоцци, Мортену Мелдалу и Барри Шарплесу за революционные работы в области клик-химии и биортогональных реакций. Эти исследования ознаменовали новый этап в химическом синтезе, где на смену традиционным каталитическим системам приходят высокоэффективные и селективные клик-реакции [141, 142]. Среди таких перспективных селективных реакция особое место занимает тиол-еновая "клик"-

реакция [143, 144], которая благодаря своей простоте и эффективности открыла новые возможности в полимерной химии.

Применение тиол-еновой реакции в синтезе и модификации полимеров позволило существенно упростить технологические процессы, отказавшись от дорогостоящих катализаторов и сократив количество стадий производства [145, 146]. Тиол-еновая полимеризация по механизму ступенчатого роста (рисунок 24) обеспечивает образование преимущественно низкомолекулярных промежуточных продуктов до достижения точки гелеобразования, что способствует высоким степеням конверсии на этой стадии и формированию более однородных полимерных сетей. Данные особенности обеспечивают существенные технологические преимущества по сравнению с традиционными процессами радикальной полимеризации акрилатов и метакрилатов, для которых характерны относительно низкие конверсии до гелеобразования и образование структурно неоднородных сетчатых полимеров [144].

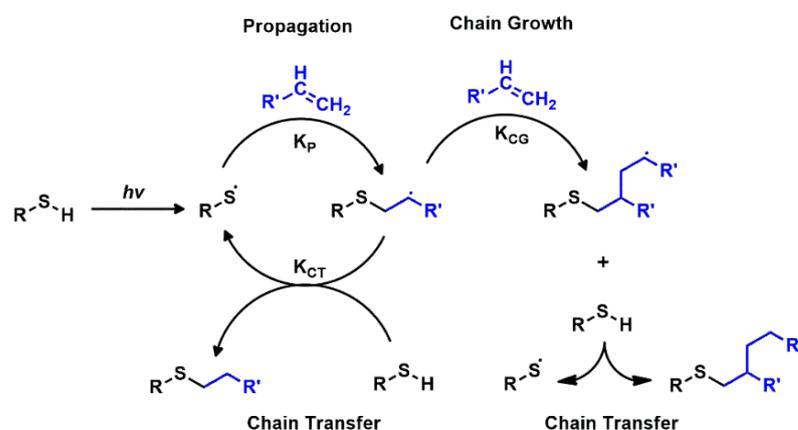


Рисунок 24 – Процессы распространения, передачи цепи и роста цепи, действующие в каталитическом цикле радикально-иницированной тиол-еновой «клик»-реакции

Тиол-еновая «клик»-реакция находит применение в области органических покрытий, выступая эффективным инструментом как для модификации различных соединений [147–149] (включая растительные масла и жирные кислоты [150–154]), так и для процессов отверждения. Этот подход позволяет проводить направленную

функционализацию соединений, вводя в его структуру реакционноспособные группы, что особенно ценно при создании экологичных аналогов традиционных полимерных материалов.

Тиол-еновая химия обладает рядом ключевых преимуществ при использовании в процессах отверждения, включая исключительную селективность реакций, практически полное отсутствие побочных продуктов и возможность проведения процессов в мягких условиях. В отличие от классических методов радикальной полимеризации, данный подход позволяет формировать более однородные полимерные 3D сетки.

Эти особенности делают тиол-еновые реакции перспективной платформой для создания инновационных материалов с регулируемыми свойствами, которые сочетают экологическую безопасность с выдающимися эксплуатационными характеристиками [155]. Особое внимание исследователей уделяется разработке УФ-отверждаемых систем на основе тиол-функционализованных силоксанов, позволяющих получать различные кремнийорганические сшитые полимеры и покрытия [156–161].

Ярким примером успешного применения этого подхода является работа Чжэнь Ян и соавторов, в которой описано создание фторсилоксановых покрытий посредством тиол-еновой фотополимеризации двух силоксановых сополимеров – содержащего винильные группы и содержащего тиольные группы (рисунок 25).

ИК-спектроскопический анализ продемонстрировал высокую скорость реакции – более 95% конверсии достигается всего за 5 секунд облучения. Полученные покрытия обладали комплексом ценных характеристик: высокой оптической прозрачностью, выраженной гидрофобностью, термостойкостью, а также устойчивостью к воздействию кислот, солей и масел. Эти преимущества делают разработанную технологию перспективной для применения в микроэлектронике и других высокотехнологичных отраслях [156]

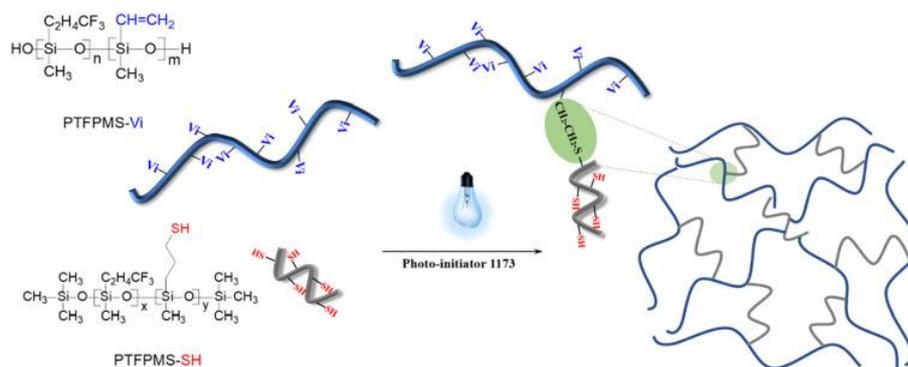


Рисунок 25 – Принципиальная схема реакции фотоотверждения фторсиликоновых покрытий [156]

В современных исследованиях особое внимание уделяется разработке экологичных гибридных покрытий на основе тиол-содержащих кремнийорганических соединений. Такой подход позволяет не только повысить устойчивость материалов к воздействию окружающей среды, но и значительно улучшить их термические и гидрофобные характеристики.

Яркой иллюстрацией этого направления стала работа К. Шуберта, в которой представлен инновационный метод синтеза кремнийорганического аддукта. Исследователи успешно провели реакцию между метилолеатом и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (рисунок 26) с использованием фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона [162]. Важно отметить, что фотополимеризация продемонстрировала существенно более высокую эффективность по сравнению с традиционным термическим инициированием при помощи AIBN, что подтверждается данными о степени конверсии двойных связей олеата.

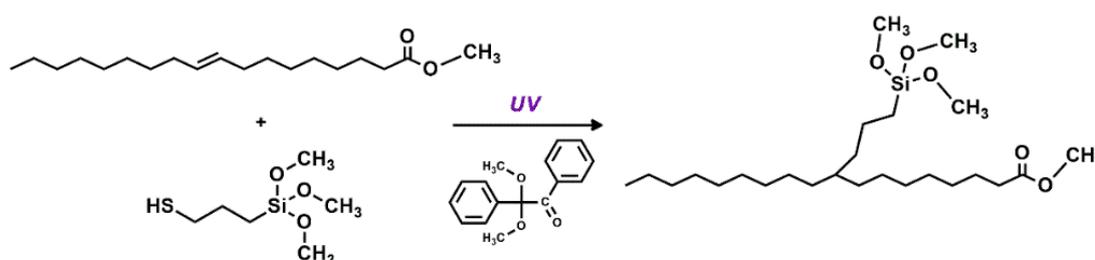


Рисунок 26 – Синтез кремнийорганического аддукта тиол-еновой реакцией

Полученный аддукт был успешно применен для создания защитного покрытия на бетонной поверхности. Результаты испытаний показали гидрофобные свойства материала – краевой угол смачивания превышал 93° , что свидетельствует о ярко выраженной водоотталкивающей способности покрытия.

В рамках другого исследования [163] был разработан метод модификации алюминиевых поверхностей, сочетающий обработку МРТМС с последующей прививкой льняного масла посредством тиол-еновой реакции. Этот комбинированный подход позволил значительно улучшить эксплуатационные характеристики покрытия – гидрофобность и износостойкость. Однако исследование выявило критическую зависимость качества покрытия от толщины наносимого слоя: при превышении 200 \AA наблюдалось образование микротрещин, снижение адгезии и неравномерность структуры, что связано с внутренними напряжениями при отверждении.

В своей работе Чанцин Фу и коллеги представили перспективный метод синтеза гибридных покрытий на основе модифицированного касторового масла 3-меркаптопропилтриметоксисиланом и изофорондиизоцианата [164]. Исследование показало, что введение МРТМС приводит к системному улучшению характеристик материала: снижению поверхностной энергии и увеличению термической стабильности, причем последняя демонстрирует прямую зависимость от содержания МРТМС в композиции. Особую ценность работе придает использование возобновляемого сырья – касторового масла, что делает разработанный метод экологически предпочтительной альтернативой традиционным нефтехимическим технологиям. Данный подход не только демонстрирует эффективную стратегию комбинирования природных и синтетических компонентов, но и демонстрирует новый подход к модификации покрытий.

В другом исследовании был успешно разработан метод получения прозрачных гибридных покрытий на основе акрилизованного касторового масла (АСО) и тиол-функционализированного полиэдрического олигомерного

силсесквиоксана (POSS) с использованием фотоиницируемой реакции (рисунок 27) [165]. Ключевой особенностью полученных материалов стала их оптическая прозрачность в видимой области спектра при полном отсутствии фазовой сепарации, что свидетельствует о превосходной совместимости компонентов. Наночастицы POSS продемонстрировали выдающуюся диспергируемость в матрице АСО, сохраняя гомогенное распределение даже при концентрациях, превышающих 60%. Введение POSS привело к значительному улучшению эксплуатационных характеристик: наблюдалось снижение поверхностной энергии и повышение термической стабильности, прямо пропорциональное содержанию наночастиц POSS. Разработанный подход не только предлагает перспективную альтернативу традиционным методам получения покрытий, но и открывает новые возможности для создания прозрачных защитных материалов с регулируемыми свойствами для различных применений.

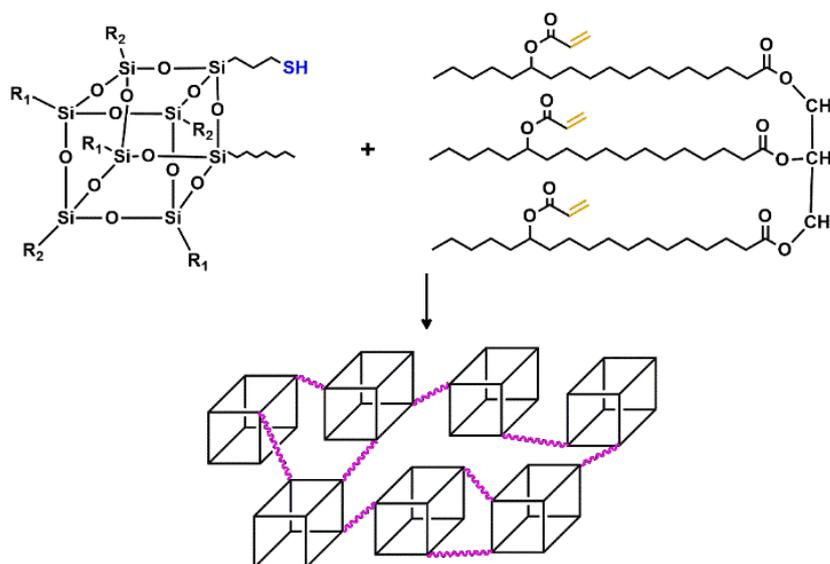


Рисунок 27 – Механизм фотоотверждения гибридного материала

Тиол-еновая реакция демонстрирует ключевое преимущество перед классической радикальной полимеризацией – устойчивость к ингибирующему действию кислорода, что было экспериментально подтверждено исследованиями французских ученых на примере метиловых эфиров жирных кислот [166]. Этот аспект особенно важен для алкидных олигомеров, склонных к образованию

пероксидов в кислородсодержащей среде. Как показано на рисунке 28, фотоиницируемая тиол-еновая реакция протекает через сложный механизм, включающий как классическое тиол-еновое присоединение, так и параллельные окислительные процессы. В ходе реакции наблюдаются: прямое перекисное окисление ненасыщенных жирных кислот, окисление образовавшихся тиол-еновых аддуктов, а также формирование межмолекулярных связей через рекомбинацию пероксильных радикалов и взаимодействие промежуточных цвиттер-ионных частиц с жирными фрагментами. Примечательно, что несмотря на отсутствие радикального присоединения продуктов тиол-еновой реакции к двойным связям жирных кислот, эти процессы объясняют эффективное сшивание триглицеридов в ходе фотоиницируемой тиол-еновой реакции даже в присутствии монотиолов.

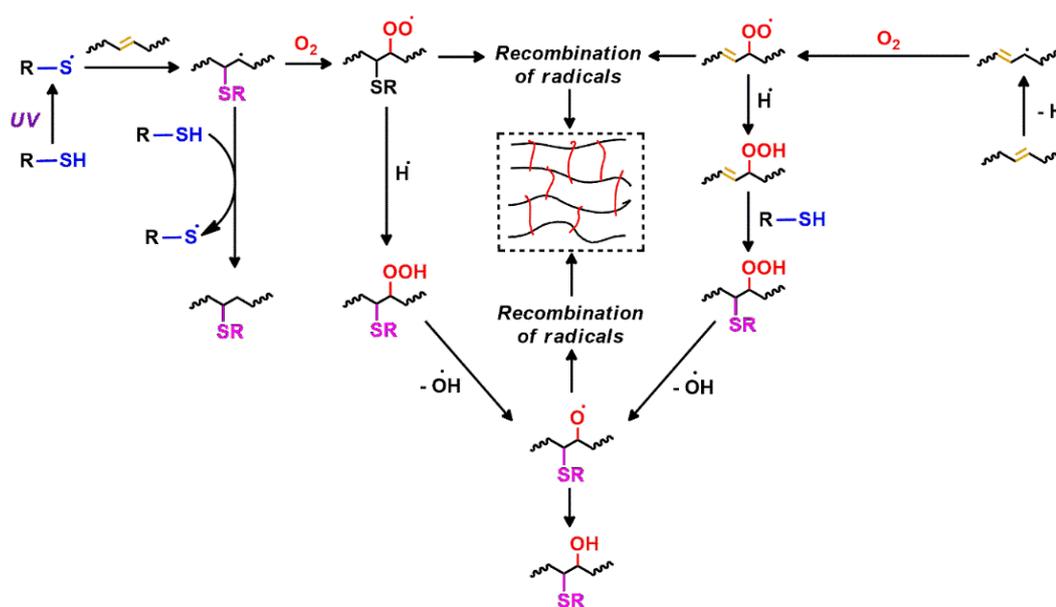


Рисунок 28 – Механизмы фотоиницированного присоединения тиола-ена на воздухе

В своей работе Ю. Х. Чжао и коллеги представили метод получения трехмерных сшитых покрытий на основе льняного масла с использованием фотоиницируемой тиол-еновой реакции, как альтернативу окислительной полимеризации [167]. Непосредственно процесс образования трехмерно сшитой сетки химических связей представлен на рисунке 29. Для формирования

полимерной сетки исследователи применили многофункциональные тиолы различной архитектуры: двухфункциональные этиленгликольбисмеркаптоацетат и 1,6-гександитиол, а также четырехфункциональный пентаэритриттетраakis-3-меркаптопропионат. Такой подход позволил не только реализовать эффективное трехмерное сшивание, но и обеспечить контроль над плотностью полимерной сетки за счет варьирования функциональности тиоловых компонентов. Использование возобновляемого льняного масла в сочетании с фотохимической активацией реакции обеспечило экологичность и энергоэффективность процесса, при этом сохранив высокую скорость формирования покрытий. Полученные результаты демонстрируют значительный потенциал комбинации растительных масел с тиоловой химией для создания устойчивых полимерных материалов с регулируемыми физико-химическими свойствами, открывая новые перспективы для разработки экологичных покрытий.

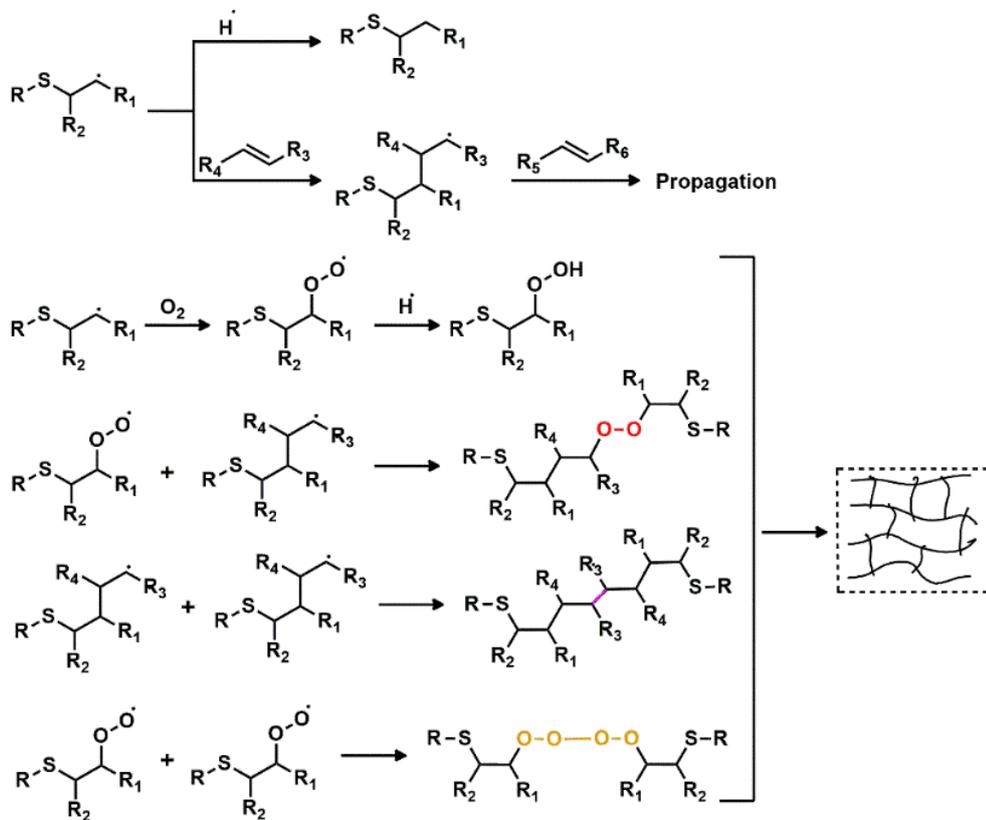


Рисунок 29 – Механизмы фотоиницированного присоединения тиола-ена на воздухе

Покрyтия, полученные методом тиол-еновой реакции, показали сопоставимые или превосходящие физико-химические характеристики по сравнению с пленками, сформированными обычным окислительным способом. Оптимальные свойства были достигнуты при использовании композиции, содержащей 1,6-гександитиол. Такие тиол-еновые системы обладают значительными преимуществами перед традиционными покрытиями на основе олифы.

Выводы из литературного обзора

Современные исследования демонстрируют устойчивый научный интерес к алкидным, силоксановым и гибридным материалам на их основе. Особое место занимают гибридные алкидно-силоксановые олигомеры, которые сочетают ценные эксплуатационные свойства с возможностью использования возобновляемого сырья. Постоянное расширение сырьевой базы для их синтеза открывает новые возможности для направленного дизайна материалов с заданными характеристиками, подчеркивая актуальность этих систем.

В литературе подробно освещены различные подходы к синтезу гибридных алкидно-силоксановых олигомеров, включая:

1. Конденсацию гидроксильных групп алкидов с силанольными группами кремнийорганических соединений
2. Реакцию изоцианат-функционализированных силанов с гидроксильными группами алкидов
3. Гидросилилирование ОН-групп алкидных олигомеров
4. Взаимодействие эпоксидных групп жирных кислот с аминорганосилоксановыми функциональными силанами

Особого внимания заслуживает метод фотоиницируемого отверждения, который представляет значительный интерес благодаря:

- Соответствию современным экологическим требованиям
- Высокой скорости процесса

- Широкому выбору мономерных компонентов

Применение тиол-еновой «клик»-реакции для создания трехмерных сетчатых полимеров позволяет достичь:

- Высокой селективности процесса
- Регулярности полимерной структуры
- Контролируемых свойств конечного материала

Исследования тиол-еновой реакции с участием растительных масел выявили сложный двойной механизм отверждения, включающий:

1. Окислительную полимеризацию
2. Тиол-еновое присоединение

Экспериментально доказано, что оба механизма вносят вклад в формирование трехмерной сшитой структуры, что стало научной основой для разработки новых УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов. Представленные исследования в литературном обзоре открывают перспективы для создания экологичных покрытий нового поколения.

Таким образом, анализ данных, представленных в литературном обзоре, позволяет сформулировать следующие задачи для настоящей диссертационной работы:

- Синтезировать и охарактеризовать олигомеры для получения УФ-отверждаемых пленкообразующих материалов.
- Получить водные эмульсии на основе УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой системы.
- Исследовать закономерности процесса отверждения алкидно-силоксановых материалов.
- Исследовать свойства гибридных покрытий.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реагенты и материалы

Пентафталевый алкидный олигомер синтезировали азеотропным методом из пентаэритрита, фталевого ангидрида и жирных кислот таллового масла с толуолом в качестве азеотропного агента [168].

Гипперазветвлённый алкидный олигомер получали на основе пентаэритрита и 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты (Б-МПА) с добавлением 4-толуолсульфоновой кислоты (ПТСК) [174].

Меркапто-олигоорганосилоксан (ООС) синтезировали из 3-меркаптопропилтриметоксисилана (3-МППМС) и гексаметилдисилоксана (ГМДС) с уксусной кислотой (активный разбавитель) и ацетилхлоридом (катализатор) [161].

Для эмульгирования применяли неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7, лаурилсульфат натрия (ЛС), поливиниловый спирт (ПВС 16/1), триэтиламин (Et_3N) и пеногаситель «Пента-475».

Растворители: толуол, ацетон; активный разбавитель: триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3).

При отверждении использовали:

- Окислительная полимеризация: кобальтовый и марганцевый сиккативы.
- Тиол-еновая реакция: фотоинициатор Irgacure 651 (2,2-диметокси-2-фенилацетофенон).

2.2 Методы исследования

Определение кислотного числа алкидных олигомеров проводили методом титрования спирто-толуольного раствора пробы 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия [170]. Для этого в коническую колбу вместимостью 100-250 мл вносили точную навеску исследуемого олигомера массой 0,5-2,0 г, добавляли 20-50 мл спирто-толуольной смеси (соотношение 1:10 по объему) и перемешивали до

полного растворения пробы. После растворения вносили 2-3 капли 1% спиртового раствора фенолфталеина в качестве индикатора и титровали полученный раствор 0,1 н. спиртовым раствором КОН до появления слабо-розового окрашивания, устойчивого в течение 30 секунд. Кислотное число, выраженное в мг КОН на 1 г олигомера, рассчитывали по формуле 2:

$$\text{К.Ч.} = \frac{\alpha \cdot F \cdot 5,61}{g}, \quad (2)$$

где α – количество КОН, израсходованное на титрование, мл; F – поправка к титру 0,1н. КОН; g – масса навески, г; 5,61 – коэффициент, показывающий количество КОН в 1 мл 0,1н.

Определение бромного числа алкидных олигомеров проводили аналитическим методом [170]. В колбу с притертой пробкой на 250 см³ вносили навеску исследуемого олигомера массой 0,1-0,2 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяли в 10 см³ хлороформа. К полученному раствору добавляли 10 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 10% и 25 см³ раствора бромид-бромата калия. Содержимое колбы перемешивали и оставляли в темноте на 30 минут. Затем добавляли 10 см³ раствора иодида калия (массовая доля иодида калия 10 %) и тщательно перемешивали. Выделившийся иод титровали раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,05 моль/дм³ до слабо желтого окрашивания, добавляли 5-6 капель раствора крахмала и продолжали титрование до обесцвечивания раствора. В аналогичных условиях проводили контрольный опыт без навески.

Бромное число вычисляли по формуле 3:

$$\text{Бр.Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,008 \cdot 100}{g}, \quad (3)$$

где V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, см³; V_2 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³; g – масса навески олигомера, г; K – поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия

с концентрацией 0,05 моль/дм³; 0,008 - масса брома, соответствующая 1 см³ раствора бромид-бромата калия с концентрацией 0,05 моль/дм³, г.

ИК-спектры регистрировали на приборе «Jasco FT-IR-4600» (Япония) с Фурье-преобразованием, с использованием приставки НПВО (кристалл – сапфир) в диапазоне волновых чисел от 4500 до 500 см⁻¹ с функцией коррекции сигнала CO₂.

ЯМР-спектры на ядрах ¹H и ¹³C регистрировали на приборе «Bruker WB Avance III» (Германия) с рабочей частотой 600,13 и 150,92 МГц соответственно. Калибровку шкалы химических сдвигов для ядер ¹H и ¹³C производили относительно ТМС (0 ppm), с использованием остаточного сигнала дейтерорастворителей.

Анализ методом ГПХ производили на жидкостном хроматографе WATERS GPCV 2000 (США) с использованием двух последовательно подключенных универсальных колонок, заполненных гелем на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Термограммы ДСК получали на приборе Netzsch 204 F1 «Phoenix» (Германия) со скоростью нагрева и охлаждения 10 К/мин с использованием алюминиевых тиглей. В качестве инертного газа использовали N₂. Расход газа = 40 мл/мин, расход защитного газа = 60 мл/мин на протяжении всех измерений. Перед исследованием все образцы были подвергнуты изотермической релаксации при 30 °С в течении 20 мин.

Реологические свойства композиций, а именно зависимости вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, получали на реометре KINEXUS ULTRA+, Netzsch (Германия) при температуре 25 °С с использованием измерительной геометрии плоскость-плоскость. Диаметр верхней (подвижной) плоскости – 25 мм, зазор между плоскостями – 1 мм.

Проводили измерение зависимости вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ от 0,1 до 100 с⁻¹, затем материал выдерживали при скорости $\dot{\gamma} = 100$ с⁻¹ в течение 300 секунд.

Скорость сдвига для системы плоскость-плоскость определяется по следующей формуле 4:

$$\dot{\gamma} = M \cdot \omega, \quad (4)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с^{-1} ; $M = R / h$ – геометрический коэффициент; $\omega = \frac{2\pi n}{60}$ – угловая частота вращения ротора, рад/с ; R – внешний радиус, м ; h – зазор между плоскостями, м ; n – скорость вращения привода, с^{-1} .

Напряжение сдвига определяется по следующей формуле 5:

$$\bar{\tau} = T \cdot A, \quad (5)$$

где $A = \frac{2}{\pi \cdot R^3}$ – геометрический коэффициент; σ – напряжение сдвига, Па ; T – крутящий момент.

Сдвиговая вязкость, η , рассчитывается как отношение напряжения сдвига σ , к скорости сдвига $\dot{\gamma}$, по формуле 6:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

Определение коэффициента светопропускания (τ) покрытий проводили при длине волны 395 нм с помощью фотоэлектрического фотометра КФК-3-01 (ЗОМС, Россия). В качестве вспомогательных материалов использовалась алюминиевая фольга различной толщины (13, 13, 50, 74, 110 и 214 мкм), предметное стекло с размерами 26×76×1 мм (ООО «МиниМед», Брянская область, Россия), канцелярские зажимы (32 мм), пипетка Пастера на 2 мл.

Методика определения τ :

Перед проведением измерений выполняли калибровку измерительной ячейки (рисунок 30). Для этого между двумя предметными стеклами, расположенными параллельно с зазором, создаваемым алюминиевой фольгой по краям, формировали воздушный слой заданной толщины. Собранную ячейку фиксировали канцелярскими зажимами с обеих сторон и устанавливали в фотометр, после чего проводили калибровку, принимая светопропускание воздушного зазора за 100%.



Рисунок 30 – Фотография импровизированной ячейки с толщиной слоя 214 мкм

Для подготовки образца на предметное стекло наносили 0,5 мл УФ-отверждаемой композиции с использованием пипетки Пастера. По краям стекла размещали полоски алюминиевой фольги, выполняющие роль прокладок для создания заданной толщины слоя. Композицию накрывали вторым стеклом, равномерно распределяли и фиксировали конструкцию зажимами. После УФ-отверждения ячейку выдерживали при постоянной температуре в течение 5 минут для термостатирования, затем удаляли излишки материала фильтровальной бумагой.

Измерения проводили на предварительно откалиброванном фотометре. Ячейку с образцом помещали в измерительную камеру и регистрировали значения коэффициента светопропускания до получения пяти последовательных сходящихся результатов. Окончательное значение τ рассчитывали как среднее арифметическое полученных данных.

Исследование реокинетики фотоотверждения образцов осуществлялось *in situ* на ротационном вискозиметре (реометре) в режиме осцилляции с разверткой по времени — HAAKE RheoStress 1 (Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Germany) с лазерным модулем видимого света, разработанным в Лаборатории структурно-морфологических исследований (ИФХЭ РАН, Москва, Россия). Реометр подключен к циркуляционному термостату HAAKE F6 (Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Germany). Для получения реокинетических характеристик (комплексной вязкости и модулей накопления и потерь) применялась измерительная система «плоскость–плоскость». В качестве нижней плоскости служило силикатное покровное стекло с размерами 24×24×0,18 мм (ООО «МиниМед», Брянская область, Россия), а в качестве верхней – стандартный титаново-стальной ротор PP20 (диаметр $d = 20$

мм). УФ-модуль оснащен лазером Laserland Dot 1668-405D (Wuhan RLTC Technology Co., Ltd., Wuhan City, China) с длиной волны $\lambda = 405$ nm, мощностью $N = 20$ мВт и интенсивность на поверхности $I_0 = 1,723$ мВт/см². При этом в экспериментах использовался рассеянный пучок лазера.

Лазер расположен соосно ротору, на котором закрепляется стандартная верхняя плоскость PP20 (диаметр 20 мм). В модуле также имеется специальный паз для покровного стекла, которое служит нижней плоскостью.

Зазор составлял между плоскостями составлял 0,1 мм. Время до начала облучения 1 мин. Температура на термостате 25°C. Образцы были предварительно уравновешены и термостатированы в течение 5 мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris (Германия) в атмосфере азота в диапазоне исследуемых температур от 50 до 600 °C со скоростью нагрева 10 К/мин, с использованием корундовых тиглей.

Оптическая интерферометрия

Для исследования совместимости компонентов композиций был использован оптический диффузиометр ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Москва, Россия) [169]. Метод оптической интерферометрии основан на явлении многолучевой интерференции от двух металлизированных поверхностей плоскопараллельных пластинок, которые образуют между собой небольшой угол $\Theta < 2^\circ$. При прохождении пучка монохромного света через клиновой зазор различной толщины, за счет разности хода между прошедшим и отраженным лучом, возникает интерференционная картина, состоящая из чередующихся полос, и локализованная на нижней поверхности клина.

Между пластинами диффузионной ячейки помещали один из исследуемых олигомеров. В оставленный зазор между металлизированными стеклами вводили другой олигомер при определённых условиях (температура, время). Момент их соприкосновения считался началом процесса смешения компонентов композиции. По изменению положения интерференционных полос судили о размерах зон

диффузии, совместимости двух олигомеров (компонентов), скорости процесса смешения.

В работе этот метод был использован для определения совместимости компонентов в системах: Alk – OOS, HA – OOS, HA – ТГМ-3 и OOS – ТГМ-3. Измерения проводили при комнатной температуре и 140 °С.

Фазовое и диффузионное поведение УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций определяли следующим образом (25°С):

- Для систем OOS-50 – OOS и HAS-50 – OOS

1. На металлизированное стекло наносили УФ-отверждаемую композицию для последующего отверждения в течение времени t .
2. Для контроля толщины покрытия и формирования угла Θ использовали алюминиевую фольгу толщиной 13 мкм.
3. Собирали диффузионную ячейку, фиксировали фазовую границу «композиция – воздух», после чего в зазор между стеклами вводили подвижный компонент OOS.
4. Наблюдение проводили через 1, 4, 9, 16 и 25 минут.

- Для систем OOS-50 – Alk и HAS-50 – HA

1. На металлизированное стекло наносили УФ-отверждаемую композицию для последующего отверждения в течение времени t .
2. Для регулировки толщины покрытия и создания угла Θ применяли алюминиевую фольгу толщиной 13 мкм.
3. Из-за высокой вязкости олигомеров Alk и HA их введение в зазор между стеклами оказалось невозможным. Поэтому рядом с отвержденным гибридным покрытием помещали каплю олигомера.
4. Собирали диффузионную ячейку, после чего исследуемую систему приводили в контакт путем поджатия стекол.
5. Наблюдение проводили через 1, 4, 9, 16 и 25 минут.

Микрофотографии поверхности образца получали на сканирующем электронном микроскопе «Quattro C» Thermo Scientific (США) в интерфейсе

Microscope Control (User Interface (UI)) программного обеспечения xT с применением SE-детектора R580 вторичных электронов Эверхарта-Торнли в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ, зондовом токе 2,5 нА, размере диафрагмы 30 мкм, в высоком вакууме. На поверхности образцов предварительно напыляли 10 нм токопроводящего слоя углерода/золота, для ликвидации помех в виде вспышек и ярких полос характерных для непроводящих образцов. Для подтверждения состава покрытия была использована энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) для элементного анализа [171]. EDS производилось по атомам C, O, Si и S.

Определение гидродинамического диаметра капель эмульсий проводили методом динамического светорассеяния (ДРС) с помощью многоугольного анализатора размеров частиц Photocor Complex (ООО «Фотокор», Россия), включающем термостабилизированный полупроводниковый лазер (длина волны - 668 нм, мощностью до 25 мВт), встроенный коррелятор Photocor-FC 36 для авто- и кросскорреляционных измерений.

Для **определения коллоидной устойчивости** использовали центрифугу ИКА G-L (Германия) с рабочим диапазоном вращающего момента 800-15700 об/мин. Центрифугирование проводили в течение 5, 10, 15, 20, 30 минут при 6000 об/мин и 30 минут при 10000 об/мин. После завершения центрифугирования пробирку типа Эппендорф доставали из центрифуги и осматривали визуально на наличие разделения водной и органической фазы. Далее содержимое пробирки встряхивали в течение 1 минуты и перемешивали тонкой стеклянной палочкой, после чего разбавляли дистиллированной водой и анализировали с помощью метода ДРС.

Дзета потенциал (ζ-потенциал) эмульсий определяли методом электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора Photocor Compact-Z (ООО «Фотокор», Россия). Параметры проведения измерения задавались программой прибора автоматически. Каждое измерение проводилось не менее 5 раз.

Устойчивость эмульсий к перепаду температур определяли следующим образом, в пробирки типа эппендорф вместимостью 2 мл наливают 1 мл испытуемого образца и плотно закрывают крышкой. Помещают пробирки в морозильную камеру с температурой $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 12 часов, после чего их достают и оставляют при комнатной температуре на 12 часов. Данный цикл заморозки-нагрева повторяют до 4 раз. Стабильность определяют, как визуально, так и по гидродинамическому диаметру до и после его испытания.

Исследования седиментационной устойчивости проводили методом фотометрических измерений на фотометре КФК-3-01 (ЗОМС, Россия) при длине волны 565 нм. Перед началом измерений выполняли калибровку прибора по дистиллированной воде, устанавливая нулевое значение оптической плотности. В стандартную закрытую кювету помещали 2 мл исследуемой эмульсии, предварительно разбавленной до оптимальной концентрации, после чего фиксировали значения оптической плотности по цифровому дисплею. В течение первого месяца измерения проводили с недельными интервалами, затем переходили на ежемесячные замеры вплоть до достижения трехмесячного срока наблюдений.

Методика **исследования поверхностной энергии** покрытий основывалась на измерении краевых углов смачивания стандартным набором тестовых жидкостей с известными значениями поверхностной энергии (γ) и её составляющих - полярной (γ^P) и дисперсионной (γ^D) компонент (таблица 1) [175]. Экспериментальную процедуру выполняли с использованием микрошприца, нанося на поверхность образцов по 5-7 капель каждой тестовой жидкости объемом $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ см³. Определение равновесных краевых углов смачивания θ проводили при помощи прецизионного горизонтального оптического микроскопа CAM 101 (KSV Instruments Ltd., Finland), оснащенного гониометрической приставкой, с погрешностью измерений $\pm 1^{\circ}$.

Таблица 1 – Поверхностная энергия тестовых жидкостей (мДж/м²) при °С

| Жидкость | γ | γ^D | γ^P |
|----------|----------|------------|------------|
| Вода | 72,2 | 22 | 50,2 |
| Глицерин | 64 | 30 | 34 |
| ЭГ | 48,3 | 29,3 | 19 |
| ЭЦ | 28,6 | 23,6 | 5 |

Полученные данные о краевых углах смачивания затем использовали для расчёта полной поверхностной энергии покрытий и её компонентного состава по уравнению Оуэнса-Вендта (формула 7):

$$1 + \cos \theta = \frac{2 \cdot (\gamma_s^D)^{1/2} \cdot (\gamma_{lv}^D)^{1/2}}{\gamma_{lv}} + \frac{2 \cdot (\gamma_s^P)^{1/2} \cdot (\gamma_{lv}^P)^{1/2}}{\gamma_{lv}}, \quad (7)$$

где $\gamma_s^D, \gamma_s^P, \gamma_{lv}^D, \gamma_{lv}^P$ – дисперсионные и полярные составляющие поверхностных энергий твердой и жидкой фаз соответственно. После несложных алгебраических преобразований и построения экспериментальных данных в координатах « $\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_{lv}}{2 \cdot (\gamma_{lv}^P)^{1/2}}$ » vs. « $\frac{(\gamma_{lv}^D)^{1/2}}{(\gamma_{lv}^P)^{1/2}}$ » получаем прямые, тангенс угла наклона которых имеет значение $(\gamma_s^D)^{1/2}$, а отрезок, отсекаемый от оси ординат равен $(\gamma_s^P)^{1/2}$.

Сорбционные исследования осуществляли эксикаторным методом, используя набор эксикаторов с различной влажностью, создаваемой водными растворами серной кислоты заданной плотности (таблица 2) [172]. Плотность растворов предварительно измеряли ареометрами с точностью $\pm 0,001$ г/см³ с последующим уточнением методом пикнометрии. Исследование начиналось с кондиционирования образцов покрытий в эксикаторе с прокаленным CaCl₂ для достижения нулевой влажности, при этом постоянство массы контролировали периодическими взвешиваниями с интервалом 12-24 часа. После стабилизации массы образцы последовательно помещали в эксикаторы с различной влажностью, где проводили регулярные взвешивания на аналитических весах Ohaus Pioneer PR224 (США) с точностью 0,1 мг, извлекая образцы в чашках Петри через

установленные временные интервалы. Процесс продолжали до достижения сорбционного равновесия, соблюдая постоянные условия эксперимента: температуру $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и атмосферное давление 760 ± 10 мм рт.ст.

Таблица 2 – Соотношение между плотностью растворов и относительной влажностью среды в эксикаторе при 20°C [175].

| p/p _s , % | Плотность раствора H ₂ SO ₄ в воде |
|----------------------|--|
| 10 | 1,58 |
| 20 | 1,48 |
| 30 | 1,43 |
| 40 | 1,37 |
| 50 | 1,335 |
| 60 | 1,30 |
| 65 | 1,27 |
| 70 | 1,25 |
| 80 | 1,19 |
| 90 | 1,12 |
| 100 | 1,00 |

По результатам эксикаторных измерений строили, главным образом, изотермы сорбции.

Адгезию покрытий к стальным и стеклянным подложкам определяли методом решетчатых надразов по методике, описанной в ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013), с использованием ножа-адгезиметра Константа КН1 (Россия).

Твердость покрытий определяли с использованием твердомера Точприбор ТМЛ 2124 (Россия) маятникового типа по методике, описанной в ГОСТ 5233-2021.

Толщину покрытий на металлических подложках определяли с использованием многофункционального электромагнитного толщиномера Константа К5 (Россия) с вихретоковым частотным (параметрическим) преобразователем ПД0 по методике описанной в ГОСТ 31993-2013 (метод 7D).

Толщину покрытий на стеклянных подложках определяли с использованием

цифрового электронного микрометра МКЦ-25 0.001 КЛБ (Россия) по методике, описанной в ГОСТ 31993-2013 (метод 4А).

Эластичность покрытий определяли методом изгиба с использованием прибора Константа ШГ1 (Россия) по методике описанной в ГОСТ 6806-2024.

Блеск покрытий определяли по методике описанной в ГОСТ 31975-2017 при углах измерения 20° и 60°. Значения блеска покрытий фиксировали с помощью блескомера GLOSSMETER GM-26 (Китай).

Определение гель-золь фракции адгезионных покрытий на стеклянных подложках проводили с использованием аппарата Сокслета [177]. Метод определения степени отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь-фракции основан на способности растворимой части пленки (золь-фракция), не связанной в полимерную сетку (гель-фракция), вымываться органическим растворителем. Метод заключается в количественном определении золь-фракции с помощью экстрактора Сокслета, работающего в автоматическом режиме.

Лаковая композиция наносилась на стеклянные пластины, с помощью щелевого аппликатора с зазором 30 мкм. Отверждение проводилось в зависимости от исследуемого пленкообразующего материала. Стеклянные пластинки с отвержденным покрытием взвешивались с использованием аналитических весов Ohaus Pioneer PR224 (США) (с точностью до 0,0001 г). После этого они помещались в предварительно взвешенные и промаркированные простым карандашом конверты из фильтровальной бумаги. Экстракцию проводили в течении 24 часов при температуре кипения экстрагента (ацетон, $T_{\text{кип.}} (760 \text{ мм рт.ст.}) = 56.1 \text{ }^\circ\text{C}$). Перед испытанием пластины с покрытиями выдерживали в течении 12 часов в экстрагенте при температуре 25 °С.

Содержание гель-фракции G (%) вычисляют по формуле 8.

$$G = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100, \quad (8),$$

где m_0 , m_1 – масса стеклянной пластинки с покрытием до и после экстрагирования в течение 24 часов, г;

Потенциодинамические исследования коррозионной стойкости покрытий проводили с использованием прибора Metrohm AutoLAB PGSTAT302N (Нидерланды). В качестве коррозионно активной среды использовали 3 мас.% NaCl. Измерения производились в изотермических условиях при 25 °С без перемешивания в трехэлектродной системе с Ti в качестве противоэлектрода, Ag/AgCl в качестве электрода сравнения и образцами покрытий в качестве рабочего электрода.

2.3 Методики синтеза олигомеров

Синтез пентафталевого алкидного олигомера (Alk)

В реакционную колбу через горло, предназначенное для термометра, загружали 120 г (~0,40 моль) ЖКТМ, 39,5 г (0,29 моль) пентаэритрита и 40,5 г (0,27 моль) фталевого ангидрида, после чего добавляли 10 г толуола (3–5 % от массы реакционной смеси). В это же отверстие устанавливали термометр и начинали нагрев. Перед началом синтеза в реакционную колбу подавали газообразный азот и проводили синтез в инертной атмосфере. Поскольку пентаэритрит находился в твердом состоянии, мешалку включали после начала его плавления, хотя допускалось и раннее включение на минимальных оборотах для предотвращения разбрызгивания реакционной массы. Толуол заливали в ловушку Дина-Старка через обратный холодильник в переливную трубку. Реакционную смесь нагревали до 200–210 °С и выдерживали при этой температуре до завершения синтеза, контролируя процесс по изменению кислотного числа. Отбор проб для анализа начинали через 30 минут после старта отгонки воды и продолжали синтез до достижения кислотного числа не более 20 мг KOH/г. Окончательную очистку олигомера от следов растворителя проводили в вакуумном сушильном шкафу при 45 °С и остаточном давлении 675 мм рт. ст. в течение суток.

Спектр ^1H ЯМР (600,13 МГц, Ацетон- d_6), δ (ppm): 7,84 – 7,74 (m, 1H), 7,68 – 7,56 (m, 1H), 5,37 (dtt, J = 18,6; 12,3; 7,5 Hz, 4H), 4,58 – 4,45 (m, 1H), 4,47 – 4,37 (m, 1H), 4,32 – 4,11 (m, 2H), 3,77 (ddt, J = 17,3; 11,3; 6,8 Hz, 1H), 3,72 – 3,68 (m, 1H), 3,64

(s, 1H), 2,81 (d, $J = 6,6$ Hz, 1H), 2,34 (qd, $J = 10,9; 9,7; 5,8$ Hz, 3H), 2,16 – 2,07 (m, 2H), 2,09 – 2,04 (m, 4H), 1,71 – 1,54 (m, 3H), 1,40 – 1,36 (m, 2H), 1,35 (s, 6H), 1,38 – 1,32 (m, 1H), 1,32 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,31 (s, 12H), 0,90 (dq, $J = 7,8; 4,8; 3,8$ Hz, 4H).

Спектр ^{13}C ЯМР (150,92 МГц, Ацетон- d_6), δ (м.д.): 172,04; 130,41; 129,33; 129,30; 129,23; 129,20; 129,16; 128,66; 128,39; 128,22; 127,88; 127,66; 127,43; 127,36; 62,02; 61,89; 61,78; 61,72; 60,53; 59,83; 43,97; 43,79; 43,07; 42,96; 42,85; 33,24; 33,19; 33,13; 32,62; 31,92; 31,31; 30,90; 29,16; 29,12; 29,04; 28,92; 28,75; 28,63; 28,53; 28,49; 26,66; 26,49; 25,89; 24,91; 24,30; 24,27; 23,10; 22,02; 21,91; 20,17; 13,12.

ГПХ: $M_n = 2,3$ кДа, $M_w = 4,8$ кДа, PDI = 2,07

К.Ч. = 18 мг КОН/г; Бр.Ч. = 60,8 г Br_2 / 100 г

Синтез гиперразветвленного полиэфира (НР)

Гиперразветвленный полиэфир (НР) синтезировали методом кислотно-катализируемой поликонденсации в расплаве по модифицированной методике L. Chikh и соавторов [174], используя пошаговый режим добавления реагентов для получения третьего псевдопоколения полимера. Синтез проводили в четырехгорлой колбе, оборудованной впускным штуцером для азота, насадкой Дина-Старка, механической мешалкой и ртутным термометром, помещенной в предварительно нагретую до 150-155°C масляную баню на магнитной мешалке (RCT Basic, ИКА, Германия). Для получения первого поколения (G1) в колбу загружали 2,72 г (20 ммоль) ПЭ, 10,73 г (80 ммоль) Б-МПК и 0,0429 г (0,26 ммоль) ПТСК, поддерживая температуру реакционной массы на уровне 140°C в течение 24 часов. По завершении синтеза поток азота прекращали, колбу герметизировали и создавали вакуум 675 мм рт.ст. на 1 час при той же температуре для удаления низкомолекулярных соединений. Для синтеза второго поколения (G2) добавляли 21,46 г (160 ммоль) Б-МПК и 0,0858 г (0,45 ммоль) ПТСК, а для третьего поколения (G3) - 42,92 г (320 ммоль) Б-МПК и 0,1717 г (0,90 ммоль) ПТСК, в каждом случае соблюдая аналогичные условия процесса. Полученный расплав НР сливали в

алюминиевый противень для последующего использования в синтезе гиперразветвленного алкидного олигомера.

Спектр ^1H ЯМР (600,13 МГц, Диметилсульфоксид- d_6), δ (ppm): 4,97 (s, 1H), 4,66 (s, 1H), 4,17 – 4,08 (m, 1H), 3,58 – 3,48 (m, 3H), 3,45 (d, $J = 10,3$ Hz, 1H), 3,41 (dd, $J = 24,5; 8,8$ Hz, 1H), 1,26 – 1,02 (m, 6H).

Спектр ^{13}C ЯМР (150,92 МГц, Диметилсульфоксид- d_6), δ (м.д.): 174,28; 173,14; 173,02; 64,98; 63,82; 63,67; 50,20; 48,20; 46,21; 16,82; 16,74; 16,68.

ГПХ: $M_n = 1,9$ кДа, $M_w = 3,2$ кДа, PDI = 1,71.

Синтез гиперразветвленного алкидного олигомера (НА)

В реакционную колбу через горло, предназначенное для термометра, загружали 77,84 г (0,64 моль) НР и 84,36 г (0,26 моль) ЖКТМ, после чего добавляли 4,83 г толуола (3 % от массы реакционной смеси). Через то же горловое отверстие устанавливали термометр для контроля температуры. Перед началом нагрева систему продували газообразным азотом в течение 15 минут для создания инертной атмосферы, которую поддерживали на протяжении всего синтеза. Толуол заливали в ловушку Дина-Старка через обратный холодильник в переливную трубку. Реакционную смесь нагревали до 200–210 °С и выдерживали при этой температуре до завершения синтеза, контролируя процесс по изменению кислотного числа. Отбор проб для анализа начинали через 30 минут после старта отгонки воды и продолжали синтез до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г. Окончательную очистку олигомера от следов растворителя проводили в вакуумном сушильном шкафу при 45 °С и остаточном давлении 675 мм рт. ст. в течение суток.

Спектр ^1H ЯМР (600,13 МГц, Ацетон- d_6), δ (ppm): 5,41 – 5,31 (m, 3H), 4,34 (s, 1H), 4,29 – 4,18 (m, 1H), 3,68 (d, $J = 9,6$ Hz, 1H), 2,88 – 2,78 (m, 1H), 2,40 – 2,32 (m, 1H), 2,32 (dd, $J = 7,7; 3,9$ Hz, 1H), 2,13 – 2,05 (m, 1H), 2,08 (s, 1H), 1,61 (td, $J = 12,3; 6,7$ Hz, 2H), 1,40 – 1,36 (m, 1H), 1,35 – 1,25 (m, 16H), 1,25 – 1,16 (m, 1H), 0,97 – 0,84 (m, 3H).

Спектр ^{13}C ЯМР (150,92 МГц, Ацетон- d_6), δ (м.д.): 130,85; 130,73; 128,96; 65,95; 34,61; 32,82; 32,43; 30,66; 30,49; 30,20; 30,06; 28,02; 26,45; 25,81; 23,49; 18,25; 17,85; 14,58.

ГПХ: $M_n = 3,4$ кДа, $M_w = 9,2$ кДа, PDI = 2,7

К.Ч. = 4,7 мг КОН/г; Бр.Ч. = 65,7 г Br_2 / 100 г

Синтез меркапто-олигоорганосилоксана (OOS)

Синтез проводили по ранее опубликованной методике [161]. В круглодонную колбу, оборудованную обратным холодильником, загружали 50 г (0,254 моль) 3-меркаптопропилтриметоксисилана, 178,33 г (2,972 моль) уксусной кислоты, 23 г (0,142 моль) гексаметилдисилоксана и 0,5 г (0,0064 моль) ацетилхлорида в качестве катализатора. Реакционную смесь нагревали до кипения при постоянном перемешивании в течение 24 часов. По окончании реакции добавляли 200 мл толуола для экстракции продукта, после чего органическую фазу тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали над безводным сульфатом натрия. Основную часть растворителя удаляли на роторном испарителе при пониженном давлении, после чего продукт подвергали окончательной очистке в вакуумном сушильном шкафу при 25°C и остаточном давлении 675 мм рт. ст. в течение 7 суток для полного удаления следов растворителей. В результате был получен целевой продукт с выходом 96%.

Спектр ^1H ЯМР (600,13 МГц, Хлороформ- d), δ (ppm): 2,55 – 2,40 (m, 6H), 1,71 – 1,54 (m, 6H), 1,37 – 1,19 (m, 3H), 0,71 – 0,45 (m, 6H), 0,13 – 0,03 (m, 27H).

ГПХ: $M_n = 1,3$ кДа, $M_w = 2,0$ кДа, PDI = 1,53

2.4 Методики получения УФ-отверждаемых пленкообразующих материалов

Получение пленкообразующих материалов осуществляли двумя методами: с использованием органического растворителя и в безрастворительной системе. В

первом случае синтезированные олигомеры смешивали в заданных пропорциях вводили фотоинициатор и растворяли в органическом растворителе. Во втором варианте жидкие олигомеры смешивали между собой в заданных соотношениях непосредственно без применения растворителя, добавляя к полученной смеси фотоинициатор и модифицирующие добавки. Составы разработанных УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Составы УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций

| Наименование композиции | Содержание, масс. % | | | | | |
|----------------------------|---------------------|------|------|-------|--------|-----|
| | Alk | OOS | HA | ТГМ-3 | Толуол | ФИ |
| OOS 10 | 73,2 | 8,1 | - | - | 16,3 | 2,4 |
| OOS 30 | 56,9 | 24,4 | - | - | 16,3 | 2,4 |
| OOS 50 | 40,7 | 40,7 | - | - | 16,3 | 2,4 |
| HAS-10 | - | 9,7 | 87,4 | - | - | 2,9 |
| HAS-30 | - | 29,1 | 68,0 | - | - | 2,9 |
| HAS-50 | - | 48,5 | 48,5 | - | - | 2,9 |
| HAST | - | 37,6 | 37,6 | 22,6 | - | 2,3 |
| Alk(p)* | 60,0 | - | - | - | 40,0 | - |
| HA(p)* | 60,0 | - | - | - | 40,0 | - |

* – дополнительно вводили сиккатив, после приготовления раствора

Приготовление композиций осуществлялось путем смешения компонентов в заданных пропорциях. На первом этапе смешивали синтезированные олигомеры, после чего добавляли фотоинициатор (ФИ) и перемешивали состав до полного растворения последнего. Затем вводили вспомогательные компоненты: растворитель, разбавитель и сиккатив. Количество сиккатива для растворов Alk и HA рассчитывали по формуле _.

$$W_{\text{des}} = \frac{D \cdot 0,01 \cdot P_v \cdot W_v}{Me} \quad (9)$$

где D – процентное содержание по отношению к сухому остатку алкидного олигомера; для кобальта 0,03-0,05; для марганца 0,02-0,04; P_v – массовая доля олигомера, %; W_v – масса раствора, г; Me – содержание металла, %.

Получение УФ-отверждаемого алкидно-силоксанового пленкообразующего материала (эмульсии) на водной основе осуществляли по трем технологиям.

Процесс эмульгирования алкидно-силоксановых композиций проводили различными способами, представленными схематично на рисунке 31. Для получения эмульсий использовался лабораторный диспергатор ИКА Т 18 digital ULTRA-TURRAX (Германия).

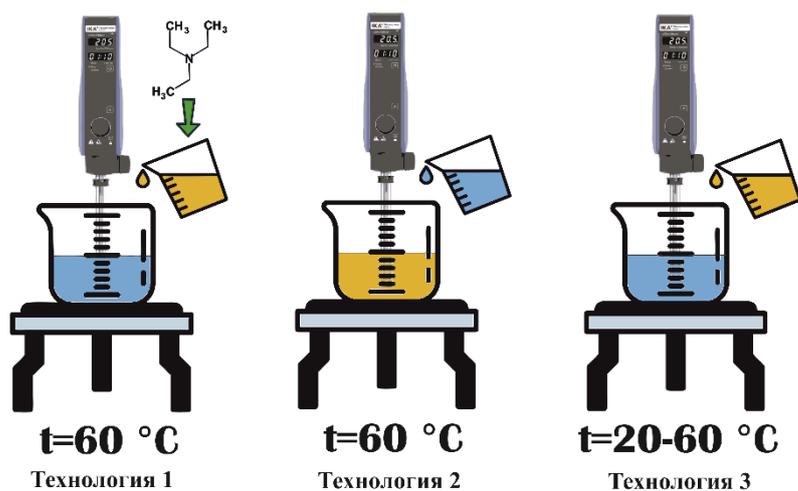


Рисунок 31 – Технологии получения алкидно-силоксановых эмульсий

Получение эмульсий по первой технологии

Процесс приготовления эмульсии начинали со смешения Alk и OOS в массовом соотношении 1:1 при комнатной температуре до получения прозрачной массы светло-желтого цвета, после чего вводили 3% ФИ и перемешивали до его полного растворения в органической фазе.

Проводили нейтрализацию алкидно-силоксановой композиции триэтиламиноом. Количество нейтрализатора рассчитывали исходя из кислотного числа алкидного олигомера. В приготовленный заранее 1% раствор ПВС вводили ЛС, ОП-7 и Пента-475 (0,2 % от массы загрузки). Фарфоровый стакан с подготовленной дисперсионной средой помещали в масляную баню, где нагревали до температуры 60 °C. После чего насадку диспергатора опускали в фарфоровый стакан и включали перемешивание. Далее в водную среду тонкой струйкой вливали нейтрализованную алкидно-силоксановую композицию. После введения всей органической фазы продолжали перемешивание в течение 30 минут.

Получение эмульсий по второй технологии

Процесс приготовления эмульсии начинали со смешения Alk и OOS аналогично первой технологии.

При получении эмульсий по второй технологии ПАВ в равных частях растворяли органической и водной фазе. Также вводили пеногаситель в количестве 0,2 % от массы загрузки. В фарфоровый стакан помещали органическую фазу, стакан устанавливали в масляную баню, где нагревали до температуры 60 °С. После чего насадку диспергатора опускали в фарфоровый стакан и включали перемешивание. Водную фазу аккуратно тонкой струей вливали в фарфоровый стакан с алкидно-силоксановой композицией. После введения всей органической фазы продолжали перемешивание в течение 30 минут.

Получение эмульсий по третьей технологии

Процесс приготовления эмульсии начинали со смешения Alk и OOS аналогично первой технологии.

В приготовленный заранее 1% раствор ПВС вводили ЛС, ОП-7 и Пента-475 (0,2 % от массы загрузки). Фарфоровый стакан с подготовленной дисперсионной средой помещали в масляную баню. После чего насадку диспергатора опускали в фарфоровый стакан и включали перемешивание. Далее в водную среду тонкой струйкой вливали алкидно-силоксановую композицию. После введения всей органической фазы продолжали перемешивание в течение 30 минут. По данной технологии эмульгирование проводили при комнатной температуре, 40 и 60 °С.

Таблица 4 – Составы водоземulsionных алкидно-силоксановых материалов

| Эмульсия | ОП-7, % | ЛС, % | 1% раствор ПВС, % | Alk, % | OOS, % | Et ₃ N, % |
|------------|---------|-------|-------------------|--------|--------|----------------------|
| AS-1 | 1,23 | 1,23 | 50,23 | 23,28 | 23,28 | 0,76* |
| AS-2 | 1,25 | 1,25 | 50,00 | 23,75 | 23,75 | - |
| AS-3.1-3.3 | 1,25 | 1,25 | 50,00 | 23,75 | 23,75 | - |

^{a)} Из расчета, что кислотное число алкидного олигомера составляет 18 мг КОН/г.

В таблице 4 приведены рецептуры получения водной эмульсии для различных технологий. Для сходимости результатов исследования приготовление

эмульсии по каждой технологии повторяли минимум 4 раза. Вне зависимости от технологии получения эмульсии процесс проводили при скорости смешения 10000 об/мин.

2.5 Методика получения покрытий

Методика получения покрытий включала три различных технологических подхода. Покрытия на основе алкидных олигомеров Alk(p) и НА(p) формировали с использованием стержневого аппликатора АП-101 (ООО «К.И.Д.», Россия) с зазором 60 мкм в соответствии с ГОСТ 8832-76 (п. 4.5) при стандартных условиях (25 ± 1 °С, $53\pm 2\%$ относительной влажности). Отверждение осуществляли в конвекционном шкафу ЭКРОС ES-4610 (Россия) при 80 ± 2 °С в течение 6 часов, что обеспечивало формирование покрытий толщиной 32-34 мкм за счет окислительной полимеризации.

Для УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций применяли аналогичную методику нанесения, но с уменьшенным зазором аппликатора до 30 мкм. Отверждение проводили в УФ-камере со светодиодным источником ($\lambda=395$ нм, 600 Вт, интенсивность 1100 мВт/см²) в течение 10-15 минут.

Водоэмульсионные алкидно-силоксановые покрытия формировали по двухстадийной технологии: предварительную сушку при 40 ± 2 °С в течение 1 часа (шкаф ЭКРОС ES-4610) с последующим УФ-отверждением (аналогичные параметры). Все полученные покрытия перед испытаниями выдерживали при 25 ± 1 °С не менее 24 часов для завершения релаксационных процессов.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Характеристика пентафталевого алкидного олигомера

Пентафталевый алкидный олигомер (Alk) синтезировали по жирнокислотному методу на основе пентаэритрита, фталевого ангидрида и ЖКТМ. На рисунке 32 представлена схема синтеза алкидного олигомера.

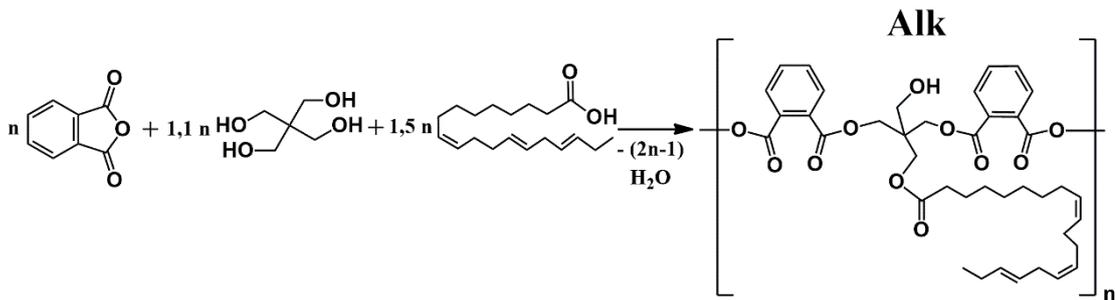


Рисунок 32 – Схема синтеза пентафталевого алкидного олигомера

Для подтверждения структуры синтезированного алкидного олигомера были использованы методы ЯМР- и ИК-спектроскопии. На спектре ^1H ЯМР (Рисунок 33) наблюдаются характерные сигналы, соответствующие протонам основных атомов алкидного олигомера.

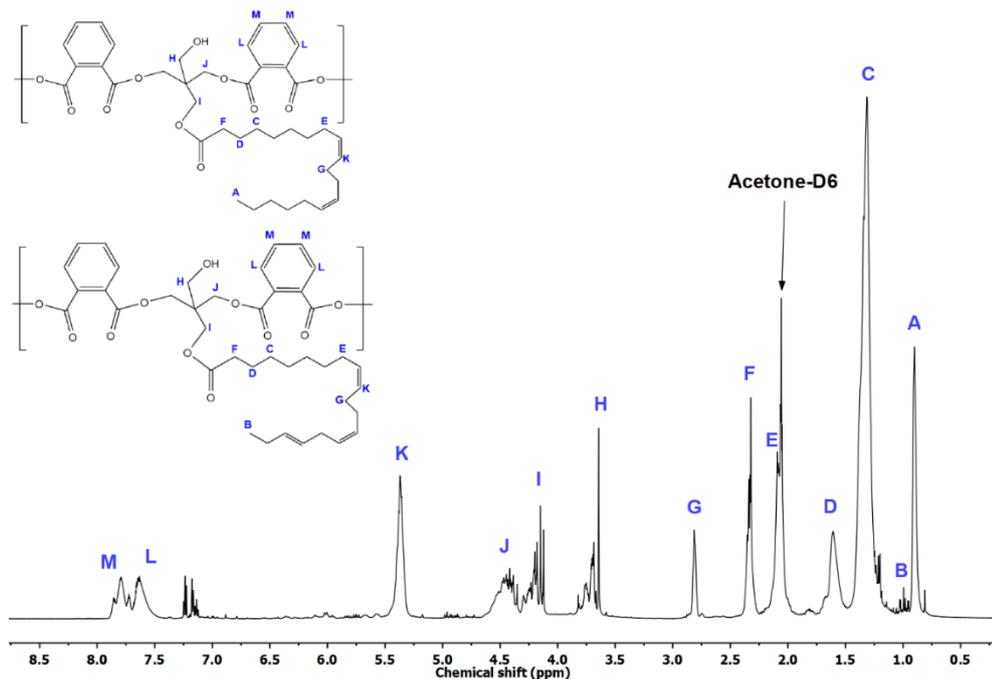


Рисунок 33 – ^1H ЯМР-спектр алкидного олигомера

В частности, сигнал в области $\delta = 6,5-8,0$ ppm соответствует протонам ароматических колец фталевого ангидрида. Сигнал при $\delta = 5,4$ ppm относится к протонам виниловых заместителей. В области $\delta = 3,4-4,8$ ppm наблюдаются сигналы, соответствующие атомам водорода в метиленовых группах. Резонанс при $\delta = 2,8$ ppm связан с протонами метиленовых групп, экранированных соседними виниловыми фрагментами. Сигналы при $\delta = 0-2,6$ ppm соответствуют атомам водорода у sp^3 -гибридизованных атомов углеродов. Соотношение интегральных интенсивностей протонов согласуется с теорией, подтверждая структуру олигомера.

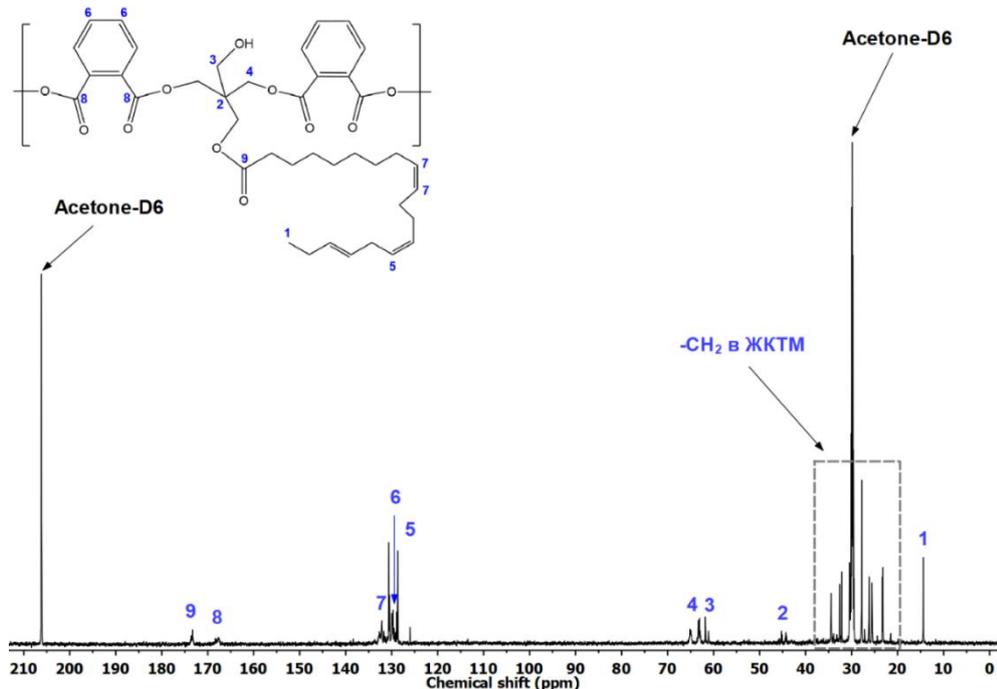


Рисунок 34 – ^{13}C ЯМР-спектр алкидного олигомера

Сигналы метильных ($-\text{CH}_3$) и метиленовых ($-(\text{CH}_2)_n$) групп в жирнокислотных цепях наблюдались в области высокого поля ($\delta = 10-40$ ppm, рисунок 34). В области $\delta = 40-70$ ppm наблюдались атомы углерода, непосредственно связанные с атомом кислорода в спиртовых фрагментах, в том числе пики пентаэритрита регистрировались при $\delta = 60-64$ ppm. Карбонильные группы эфиров фталевой и жирной кислот проявлялись при $\delta = 173,3$ ppm и $\delta = 167,7$ ppm соответственно. В диапазоне от $\delta = 126$ ppm до $\delta = 132$ ppm наблюдались сигналы ароматических

углеродов и винильных углеродов ненасыщенных жирнокислотных цепей, которые на спектре ^{13}C ЯМР перекрываются, что затрудняет их однозначное разделение. Анализ интегральных интенсивностей сигналов в спектре ^{13}C ЯМР показывает хорошее соответствие с теоретическими расчетами и литературными источниками, что служит подтверждением корректности предложенной структуры олигомера.

На рисунке 35 представлен спектр алкидного олигомера с характерными значениями пиков.

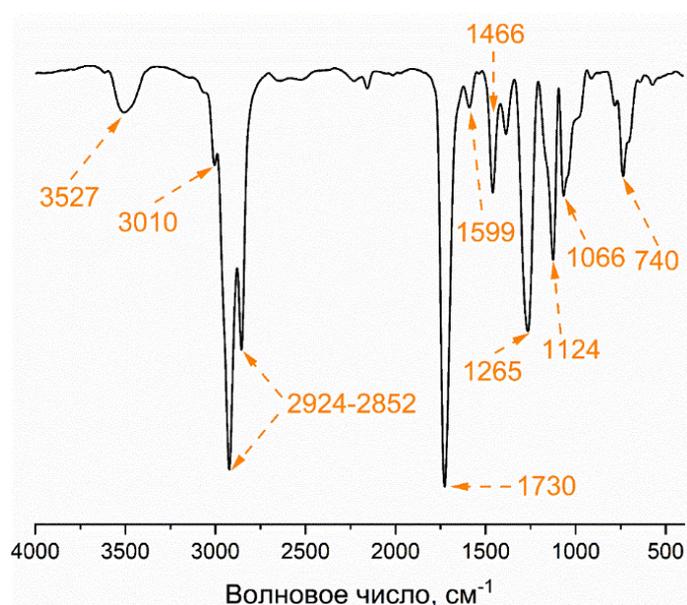


Рисунок 35 – ИК-спектр пентафталевого алкидного олигомера

Пики поглощения в диапазоне $2924\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ и при 740 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}\text{--}\text{H}$ в группах CH_2 . Широкая полоса поглощения в области 3527 cm^{-1} связана с колебаниями гидроксильных групп (--OH) в многоатомном спирте. Интенсивная полоса при 1730 cm^{-1} указывает на наличие карбонильных связей ($\text{C}=\text{O}$) в молекуле. Пик при 1466 cm^{-1} обусловлен деформационными колебаниями групп CH_3 . Слабоинтенсивная полоса при 1599 cm^{-1} соответствует колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце фталевого ангидрида. Полосы в области 3010 cm^{-1} характерны для групп $=\text{CH}_2$, присутствующих в жирнокислотных остатках растительного масла. Полоса поглощения при 1265 cm^{-1} связана с антисимметричными валентными колебаниями связей $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ в сложноэфирных группах, а полоса при 1124 cm^{-1} – с их

симметричными колебаниями. Пик при 1066 см^{-1} соответствует колебаниям связей С–О в спиртовых остатках (–С–ОН) [168].

Таким образом, с использованием методов ИК-спектроскопии в дополнение к данным ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии было подтверждено строение алкидного олигомера, синтезированного на основе фталевого ангидрида (ФА), пентаэритрита (ПЭ) и жирных кислот таллового масла (ЖКТМ). ИК-спектры позволили идентифицировать характерные функциональные группы, такие как ванильные (C=C), карбонильные (C=O), гидроксильные (–ОН), сложноэфирные (C–O–C) и ароматические (C=C) фрагменты, что согласуется с предполагаемой структурой олигомера. Результаты спектральных методов анализа подтверждают образование целевого высокомолекулярного соединения и соответствие его ожидаемому химическому строению.

3.2 Характеристика меркапто-олигоорганосилоксана

Меркапто-олигоорганосилоксан был получен методом ацидогидролитической поликонденсации с использованием 3-меркаптопропилтриметоксисилана в качестве основного прекурсора и гексаметилдисилоксана в качестве обрывателя цепи (рисунок 36).

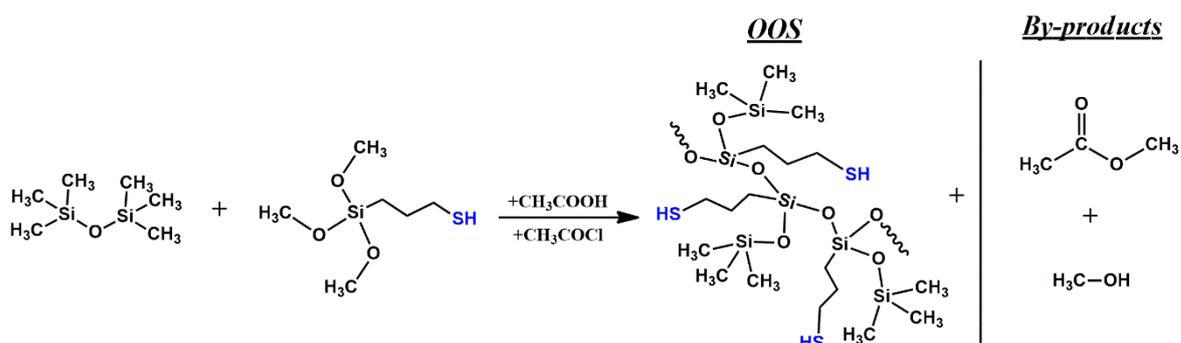


Рисунок 36 – Схема синтеза меркапто-олигоорганосилоксана

Для подтверждения структуры, синтезированного OOS, были применены методы ЯМР- и ИК-спектроскопии. На спектре ^1H ЯМР (рисунок 37)

зафиксированы характерные сигналы, которые соответствуют протонам ключевых фрагментов меркапто-олигоорганосилоксана.

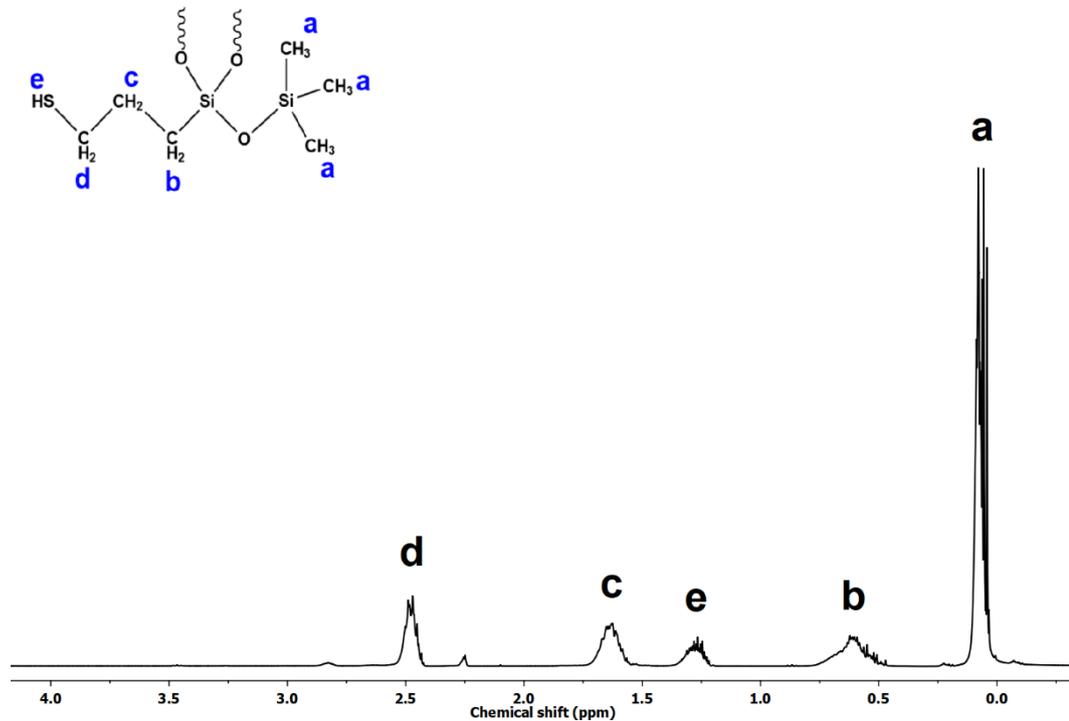


Рисунок 37 – ^1H ЯМР-спектр меркапто-олигоорганосилоксана

Сигнал при $\delta = 1,30$ ppm относится к протону меркапто- группы ($-\text{SH}$, 1H). Сигналы при $\delta = 0,01-0,10$ ppm соответствуют протонам метильной группы, связанной с атомом кремния ($\text{CH}_3\text{Si}-$, 3H). Мультиплет в области $\delta = 2,50$ ppm принадлежит протонам метиленовой группы ($-\text{CH}_2\text{SH}$, 2H), соединенной с тиольной группой. Сигналы в диапазоне $\delta = 1,57-1,70$ ppm соответствуют протонам метиленовой группы ($-\text{CH}_2\text{SH}$, 2H), которая находится на равном удалении как от атома кремния, так и от атома серы. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов согласуется с теоретически ожидаемыми значениями.

С помощью ИК-Фурье спектроскопии была определена структура полученного меркапто-олигоорганосилоксана (рисунок 38) [168]. На спектре наблюдаются пики, соответствующие различным типам колебаний. Асимметричные и симметричные колебания валентных связей Si-O-Si проявляются при 1036 и 754 cm^{-1} соответственно. Колебания Si-C отмечены пиками при 1251 и 838 cm^{-1} . Пики поглощения в диапазоне $2957-2934$ cm^{-1} , а также при 689 cm^{-1} ,

соответствуют колебаниям С-Н, связанным с растяжением групп CH_2 . Слабоинтенсивная полоса поглощения при 2568 см^{-1} указывает на колебания валентных связей тиола S-H. Пик при 3515 см^{-1} соответствует растяжению валентной связи O-H.

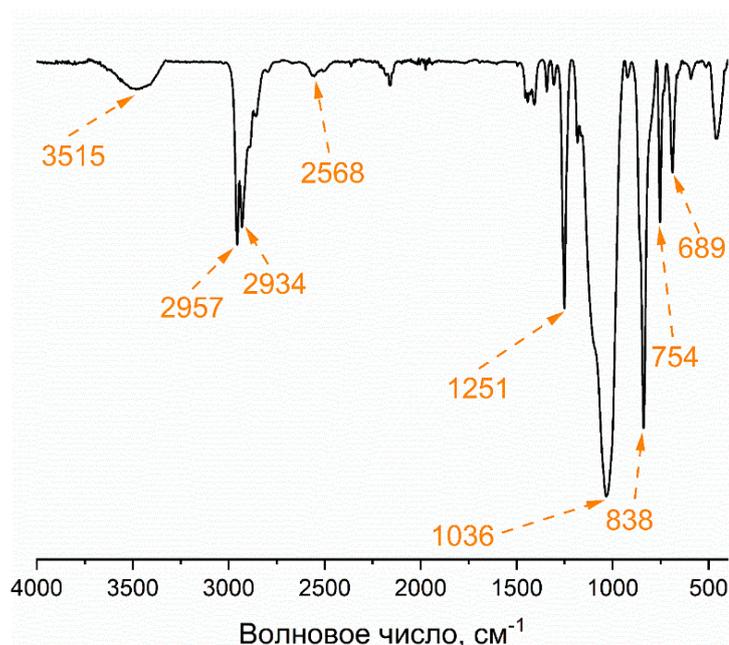


Рисунок 38 – ИК-спектр меркапто-олигоорганосилоксана

На основании данных ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии было подтверждено строение синтезированного меркапто-олигоорганосилоксана. Полученные спектры демонстрируют характерные сигналы, соответствующие связям Si-O-Si, Si-C, C-H, S-H, что согласуется с теоретически предсказанной структурой.

3.3 Характеристика гиперразветвленного алкидного олигомера

Гиперразветвленный алкидный олигомер синтезировали в два этапа: на первой стадии получали насыщенный полиэфир третьего псевдопоколения на основе пентаэритрита и 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты (рисунок 39).

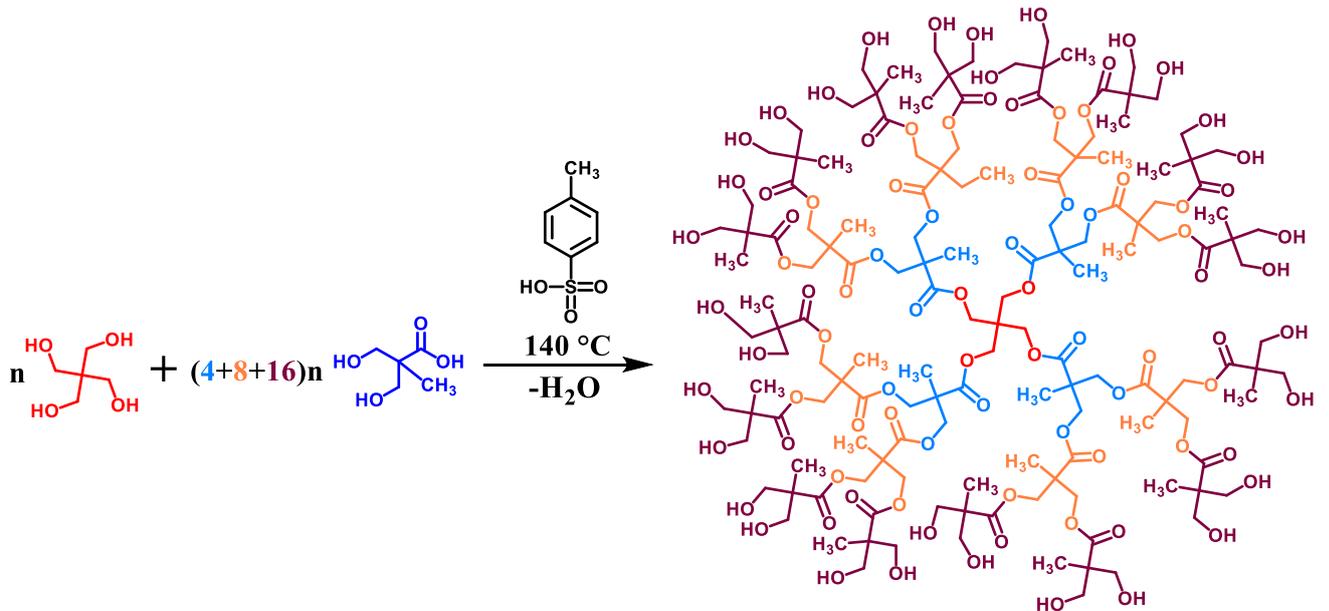


Рисунок 39 – Схема получения гиперразветвленного полиэфира

На втором этапе проводили реакцию этерификации полученного гиперразветвленного полиэфира ЖКТМ (рисунок 40). Мольное содержание ЖКТМ составляло 40 мол. % по отношению к НР.

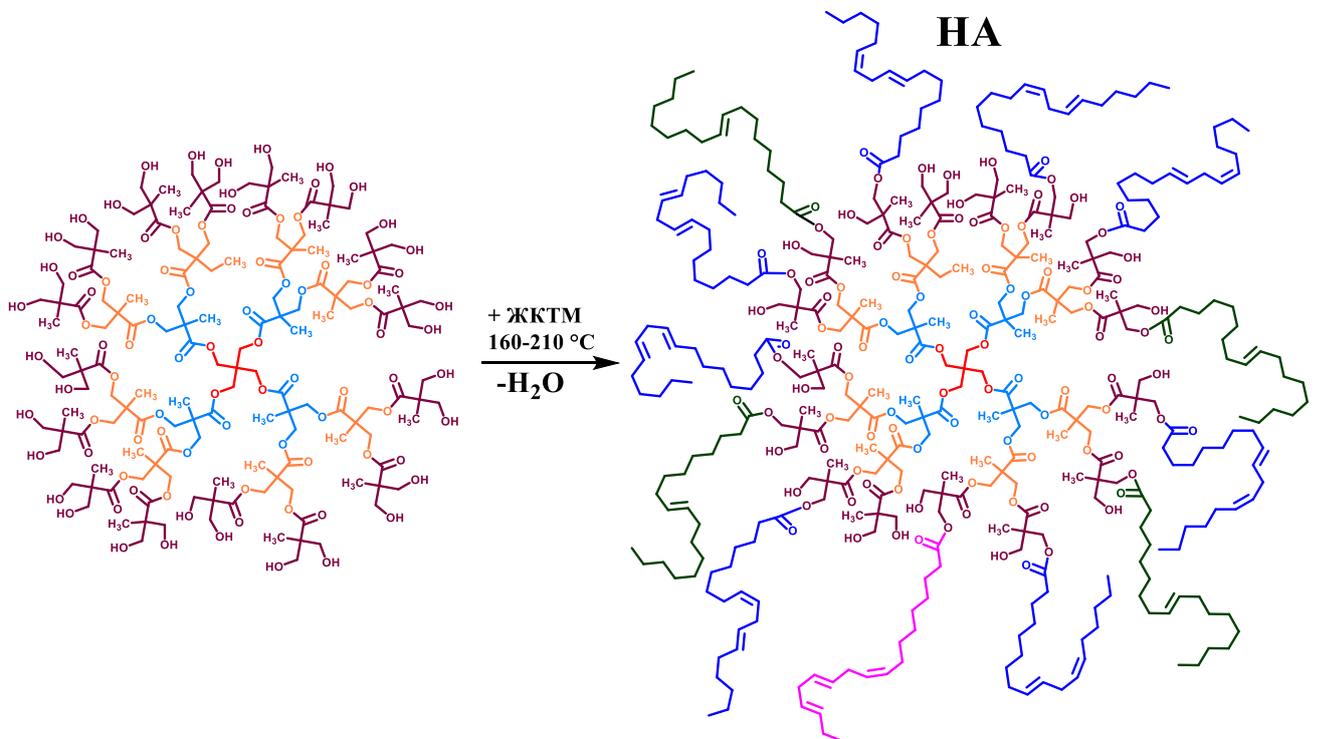


Рисунок 40 – Схема получения гиперразветвленного алкида

Полученные НР и НА были охарактеризованы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии, с помощью которой было подтверждено наличие дендримероподобных структур.

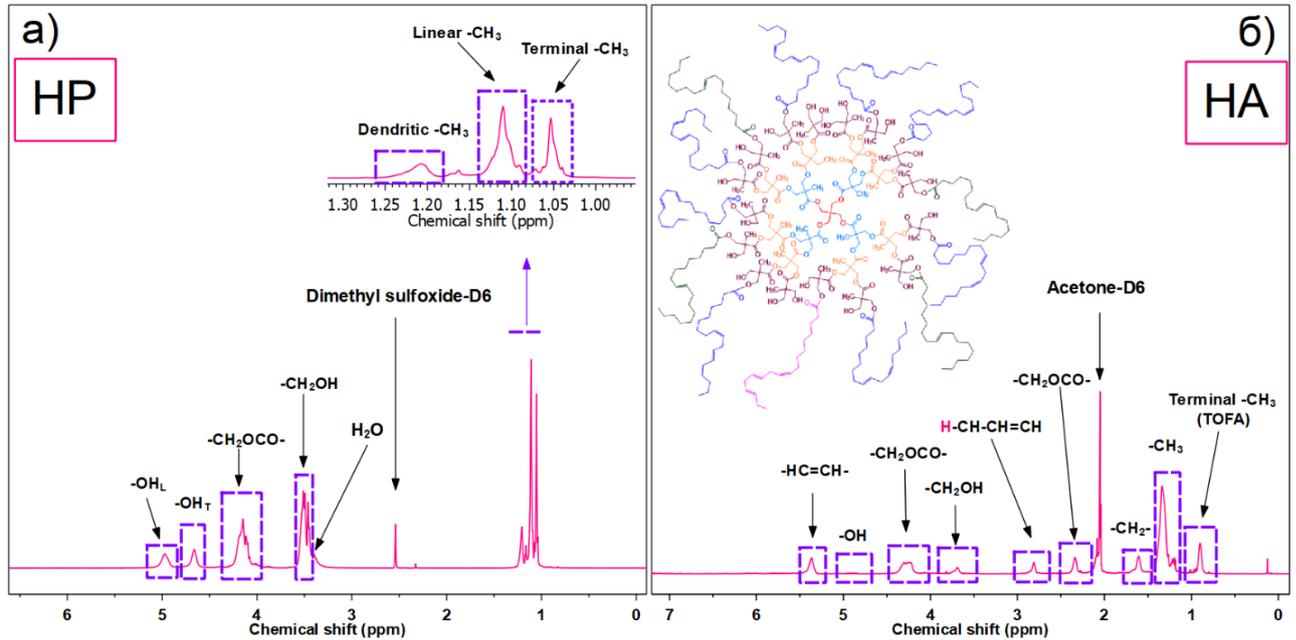


Рисунок 41 – ^1H ЯМР-спектр НР (а) и НА (б)

На рисунке 41 а (НР) наблюдаются следующие сигналы, соответствующие группам (ppm): 1,05-1,22 ($-\text{CH}_3$), 3,5-3,65 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 3,4 (H_2O), 3,9-4,2 ($-\text{COOCH}_2$), 4,66 ($-\text{OH}$)_T и 4,83 ($-\text{OH}$)_L. Протоны метильной группы Б-МПА в дендритных повторяющихся единицах резонируют 1,22 ppm, что подтверждает наличие гиперразветвленных участков цепи. После модификации гиперразветвленного полиэфира ЖКТМ на рисунке 41 б (НА) наблюдаются уменьшение пиков в области 4,8-4,9 и 3,4-3,8 ppm соответствующие группам $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2\text{OH}$, что свидетельствует о протекании реакции и образованию нового продукта. А также наблюдается сигнал при 5,33 ppm соответствующий протону $-\text{CH}=\text{CH}-$ жирных кислот, привитых к НР.

Полученные олигомеры НР и НА также были охарактеризованы с помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Анализ спектра ^{13}C ЯМР гиперразветвленного полимера (НР) (рисунок 42 а) показал отсутствие сигнала, соответствующего четвертичному атому углерода в Б-МПА, который обычно наблюдается в области 49,45 ppm [173]. Это свидетельствует о полной конверсии мономера типа AB_2 . На спектре также

зафиксированы сигналы, характерные для различных структурных единиц: T-терминальных (50,21 ppm), L-линейных (48,20 ppm) и D-дендритных (46,22 ppm) четвертичных атомов углерода. Кроме того, наблюдается сигнал F_D , соответствующий мольным долям дендритных фокальных единиц, резонирующих при 45,66 ppm [173, 174]. Наличие данного сигнала указывает на образование в продукте поликонденсации гиперразветвленной структуры поли(Б-МПА), характеризующейся отсутствием основной молекулы, то есть пентаэритрита. Таким образом проведенный анализ спектра ^{13}C ЯМР позволяет сделать вывод о формировании дендримероподобных структур в исследуемом полиэфире.

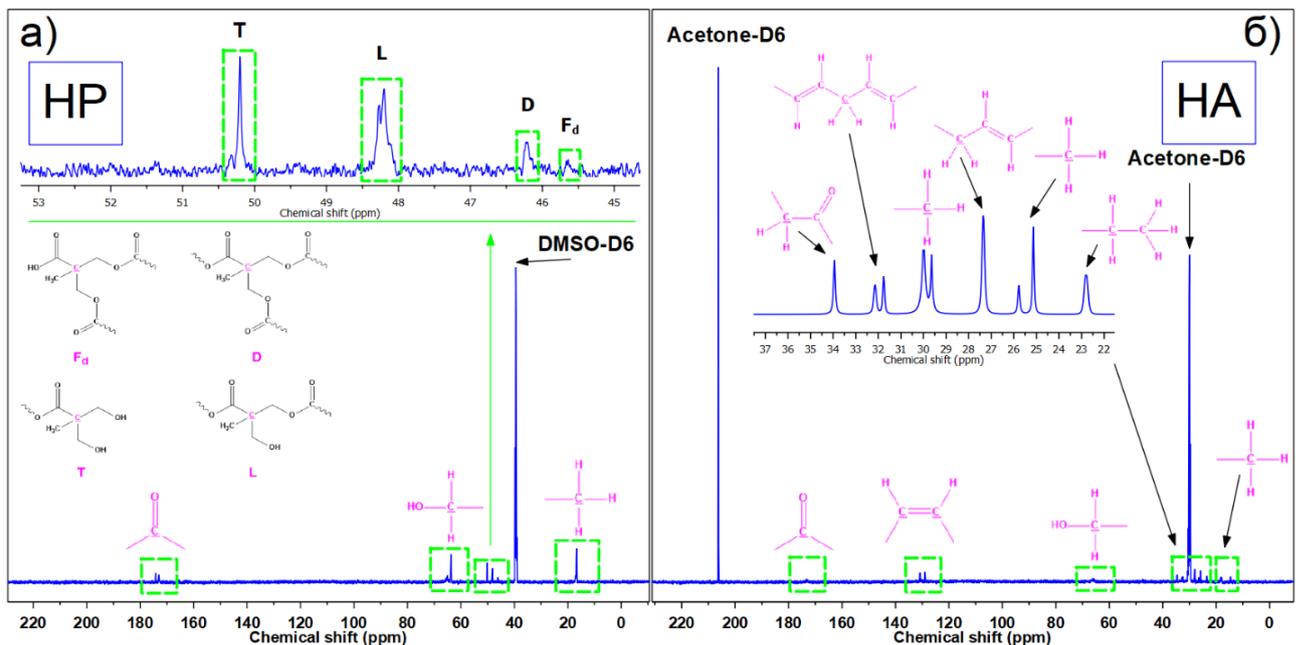


Рисунок 42 – ^{13}C ЯМР-спектр HP (а) и HA (б)

Для получения гиперразветвленного алкидного олигомера была проведена реакция этерификации гидроксилсодержащего предшественника (HP) с ЖКТМ. Успешное протекание реакции подтверждается уменьшением интенсивности сигнала при 63,66 ppm на спектре ЯМР, что соответствует гидроксильной группе HP (рисунок 42 б). На спектре также наблюдаются сигналы при 130,89 и 128,86 ppm, которые относятся к двойным связям ($-\text{C}=\text{C}-$) в жирнокислотных остатках. В области 22-35 ppm на ^{13}C ЯМР-спектре HA появляются сигналы, характерные для ненасыщенных масел или их жирных кислот. В частности, сигналы при 32,17 и

31,77 ppm соответствуют атому углерода, находящемуся между двумя двойными связями (сопряженная двойная связь), а сигнал при 27,36 ppm указывает на наличие изолированной двойной связи. Наличие двойных связей в НА играет ключевую роль, так как позволяет использовать данный олигомер в тиол-еновой «клик»-реакции, что открывает возможности для создания гибридных покрытий.

С помощью ИК-спектроскопии были получены спектры НА и НР, на рисунке 43 представлены основные характерные отличия сигналов. Анализ спектров позволил подтвердить успешное протекание реакции между НР и ЖКТМ на основе различий в положении и интенсивности характерных пиков.

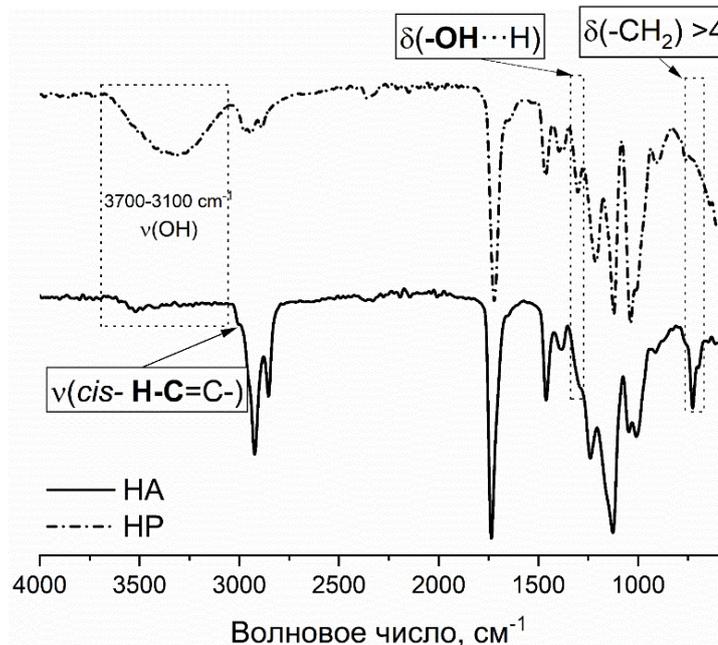


Рисунок 43 – ИК-спектры гиперразветвленного полиэфира и алкида

В области валентных колебаний гидроксильных групп (3100-3700 cm^{-1}) наблюдается существенная разница по интенсивности в спектрах НР и НА, где сильный широкий соответствующий большому количеству -ОН связей в НР практически незаметен для НА. Пик при 724 cm^{-1} указывает на маятниковые колебания цепочек из более чем четырёх метиленовых групп, а полоса около 3010 cm^{-1} подтверждает формирование гиперразветвлённой алкидной смолы.

Наблюдаемое отличие ИК-спектров в области 1304 cm^{-1} связано с образованием водородных связей в насыщенном полиэфире [176]. Вероятно, в

процессе получения алкидного олигомера сначала происходит разрушение связей -ОН · · ·Н за счет нагрева реакционной массы так как диссоциация такого рода связей имеет низкую энергию активации. А полученных продукт имеет уже меньшее количество гидроксильных групп и также наличие привитых жирных кислот экранирует водородные взаимодействия по остаточным гидроксилам. Наличие пика в этой области связывают с гидратацией гиперразветвленного полиэфира и образованием Н-связей. В случае НА жирнокислотные остатки обуславливают неполярные свойства, что вероятно позволяет избежать активной сорбции воды. Отсутствие пика при 1304 см^{-1} на спектре НА может служить косвенным подтверждением успешного протекания реакции, указывая на отсутствие гидратации и приобретение неполярных свойств продуктом.

Помимо отличительных признаков на спектрах наблюдаются общие характерные пики. Полосы поглощения при 2855 и 2925 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям групп $-\text{CH}_2$, тогда как пики при 1462 и 1375 см^{-1} связаны с их деформационными колебаниями. Сигналы в области 1045 , 1129 и 1230 см^{-1} характерны для валентных колебаний эфирных связей С–О.

Модификация насыщенного полиэфира жирными кислотами таллового масла привела к увеличению молекулярной массы (M_n) и полидисперсности (PDI), как видно из таблицы 5. В ходе синтеза M_w увеличилась с 3421 до 9209 г/моль, а PDI с 1,71 до 2,69, что в целом согласуется с данными, приведенными в литературных источниках.

Таблица 5 – ГПХ олигомеров НР и НА

| Олигомер | Результаты ГПХ | | | ММ (теор.) |
|----------|----------------|----------------|------|------------|
| | M_n , г/моль | M_w , г/моль | PDI | |
| НР | 1857 | 3172 | 1,71 | 3401 |
| НА | 3421 | 9209 | 2,69 | ~6793 |

Одной из возможных причин повышения полидисперсности, может быть, образование различных фракций олигомера, отличающихся степенью замещения

свободных гидроксильных групп (-ОН). Другой фактор, способствующий увеличению полидисперсности при синтезе гиперразветвленного алкида, может быть связан с особенностями жирных кислот, в частности, наличием двойных связей в их структуре. В процессе синтеза ЖКТМ могут увеличивать свою молекулярную массу за счет реакций окислительной полимеризации, несмотря на подачу инертного газа в реакционную среду. Высокие температуры и периодический отбор проб могут способствовать активации этого процесса. В результате увеличение молекулярной массы ЖКТМ без изменения функциональности карбоксильных групп приводит к неравномерной модификации насыщенного полиэфира, что, в свою очередь, вызывает рост индекса полидисперсности (PDI).

3.4 Растворимость и диффузия в смесях олигомеров

Исследование взаимной растворимости компонентов в системе Alk-OOS проводилось с использованием метода оптической интерферометрии, представленное в работе [168]. На рисунке 44 показаны интерферограммы взаимной диффузии системы алкидный олигомер – меркапто-олигоорганосилоксан. Область «Alk» на интерференционной картине соответствует чистому алкидному олигомеру, а область «OOS» – чистому меркапто-олигоорганосилоксану. Между ними находится зона взаимной диффузии, которая формируется при контакте компонентов системы. Наблюдается непрерывное и монотонное изменение показателя преломления, что указывает на полную совместимость (взаимную растворимость) компонентов при температуре 20°C. При температуре 140 °C отклонений от монотонности не наблюдается, а распределение интерференционных полос соответствует традиционной картине. Это позволило установить верхний предел эксплуатационных условий, что может свидетельствовать о стабильности системы при температурах вплоть до 140 °C.

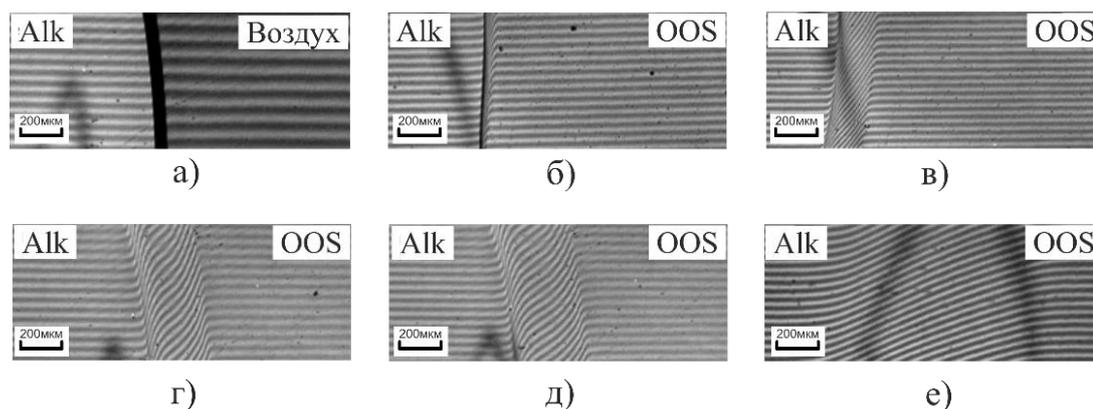


Рисунок 44 – Интерферограммы, полученные при массопереносе при температуре 20 °С в системе Alk – OOS в течение 0 мин (а), 2 мин 33 с (б), 6 мин 31 с (в), 16 мин 42 с (г), 37 мин 35 с (д), последний снимок был сделан при температуре 140 °С (е)

Вероятно, аномальное искривление интерференционных полос обусловлено различиями в плотности или вязкости чистых олигомеров. Наблюдаемое на рисунках 44 г, д явление можно объяснить разницей в плотности компонентов: более плотный компонент за счет своей инерции слегка сместил второй компонент в момент их контакта. Аналогичное явление наблюдалось при приготовлении УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций, когда в первую очередь загружался Alk, а только потом добавляли OOS. Более плотный силоксан вытеснял менее плотный алкидный олигомер со дна емкости, после чего начинался процесс взаимного растворения компонентов.

Таким образом, подтверждается полная взаимная совместимость компонентов, что делает возможным применение алкидно-силоксановых композиций в качестве УФ-отверждаемых пленкообразующих систем. Это также открывает перспективы для создания водоэмульсионных материалов, что способствует снижению токсичности и уменьшению класса опасности конечного продукта.

Аналогично были исследованы системы: гиперразветвленный алкидный олигомер – меркапто-олигоорганосилоксан; гиперразветвленный алкидный олигомер – ТГМ-3; меркапто-олигоорганосилоксан – ТГМ-3. Такие исследования

необходимы для оценки возможности создания безрастворных форм УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов. Наблюдается непрерывное, но немонотонное изменение показателя преломления (рисунок 45), аналогичное системе Alk-OOS. Причина такого немонотонного изменения, как и в предыдущем случае, связана с различиями в плотности компонентов системы. Несмотря на указанный факт, общая картина исследования подтверждает полную совместимость компонентов в системе HA-OOS. Для системы HA-ТГМ-3 на интерференционных картинах не наблюдалось аномалий (рисунок 45 а, б, в): показатель преломления в зоне взаимной диффузии изменялся плавно и равномерно с течением времени. Этот результат свидетельствует о полной совместимости между гиперразветвленным алкидным олигомером и триэтиленгликольдиметакрилатом.

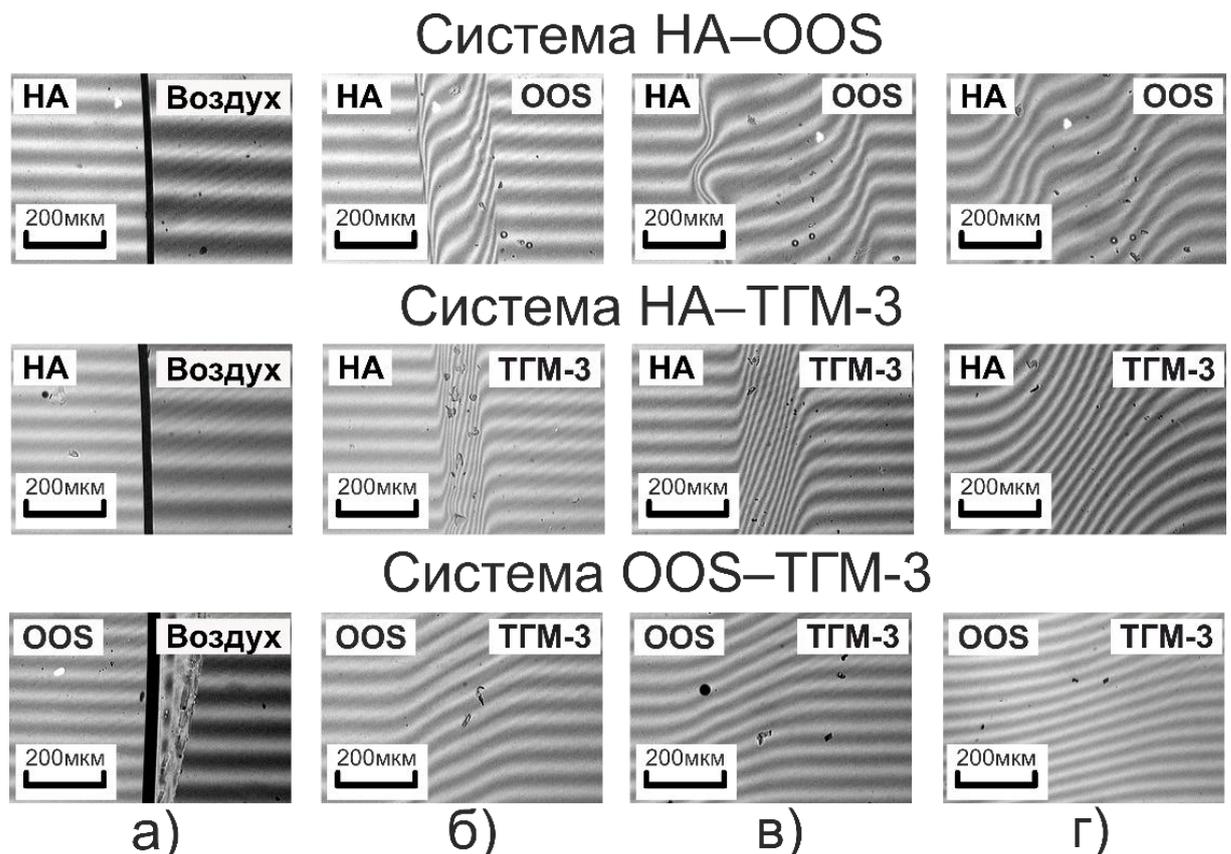


Рисунок 45 – Интерферограммы зоны взаимодействия полученные в процессе массопереноса в системах HA-OOS, HA-ТГМ-3, OOS-ТГМ-3 за время: а) 0 мин. (25 °C); б) 1 мин. (25 °C) в) 3 мин. (25 °C); г) 9 мин. (140°C)

Анализ диффузионных зон интерференционных картин для системы OOS–ТГМ-3 (рисунок 45 а, б, в) показал, что при столкновении полубесконечных сред система характеризуется отсутствием фазовой границы при температуре 25 °С. Это также подтверждает полную совместимость компонентов во всем концентрационном диапазоне.

С целью исключить возможность протекания реакции между компонентами при повышенной температуре был произведен нагрев до 140 °С бинарной системы в ячейке прибора. Анализ результатов исследования при $T=140$ °С (рисунок 45 г) показал, что отклонений от монотонности не наблюдается, а распределение интерференционных полос соответствует традиционной картине, за исключением системы НА–OOS. Этот факт подтверждает, что нагрев системы не оказывает существенного влияния на её поведение, что позволяет корректно оценить эксплуатационные свойства композиции.

3.5 Исследование свойств УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов

В данном разделе представлены результаты исследований неотвержденных алкидно-силоксановых композиций, включающие анализ их реологических и оптических свойств. Для проведения исследований были подготовлены УФ-отверждаемые составы на основе синтезированных олигомеров, фотоинициатора и органического растворителя.

3.5.1 Реологические свойства олигомеров и композиций на их основе

Вязкость – ключевое свойство пленкообразующих материалов, определяющее условия эксплуатации конечного продукта. Зависимости вязкости от скорости сдвига (рисунок 46 а, б, в) соответствуют типичным кривым течения полимеров. У алкидного олигомера при низких скоростях сдвига наблюдается зона максимальной ньютоновской вязкости, затем – структурная ветвь (равновесие

разрушения и восстановления структуры), а при скоростях выше 70 с^{-1} – зона минимальной ньютоновской вязкости. Олигомеры НА и OOS демонстрируют схожий характер кривой, но без участка максимальной ньютоновской вязкости.

Сравнивая значения вязкости для олигомеров, стоит отметить, что наименьший порядок значений наблюдался для OOS $\eta_{\text{oos}} = 0,13\text{-}0,15 \text{ Па}\cdot\text{с}$ сопоставимый с вязкостью растительных масел при температуре $5 \text{ }^\circ\text{C}$ [178].

Для гиперразветвленного алкидного олигомера сдвиговая вязкость изменяется в диапазоне от $137,70$ до $30,94 \text{ Па}\cdot\text{с}$ в зависимости от скорости сдвига, что существенно ниже, чем у пентафталевого алкидного полимера ($451,70\text{--}47,39 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Данный результат подтверждает, что полимеры с гиперразветвленной структурой часто используются в качестве модификаторов реологических свойств благодаря их низкой вязкости и высокой растворимости по сравнению с полимерами иной структуры [51].

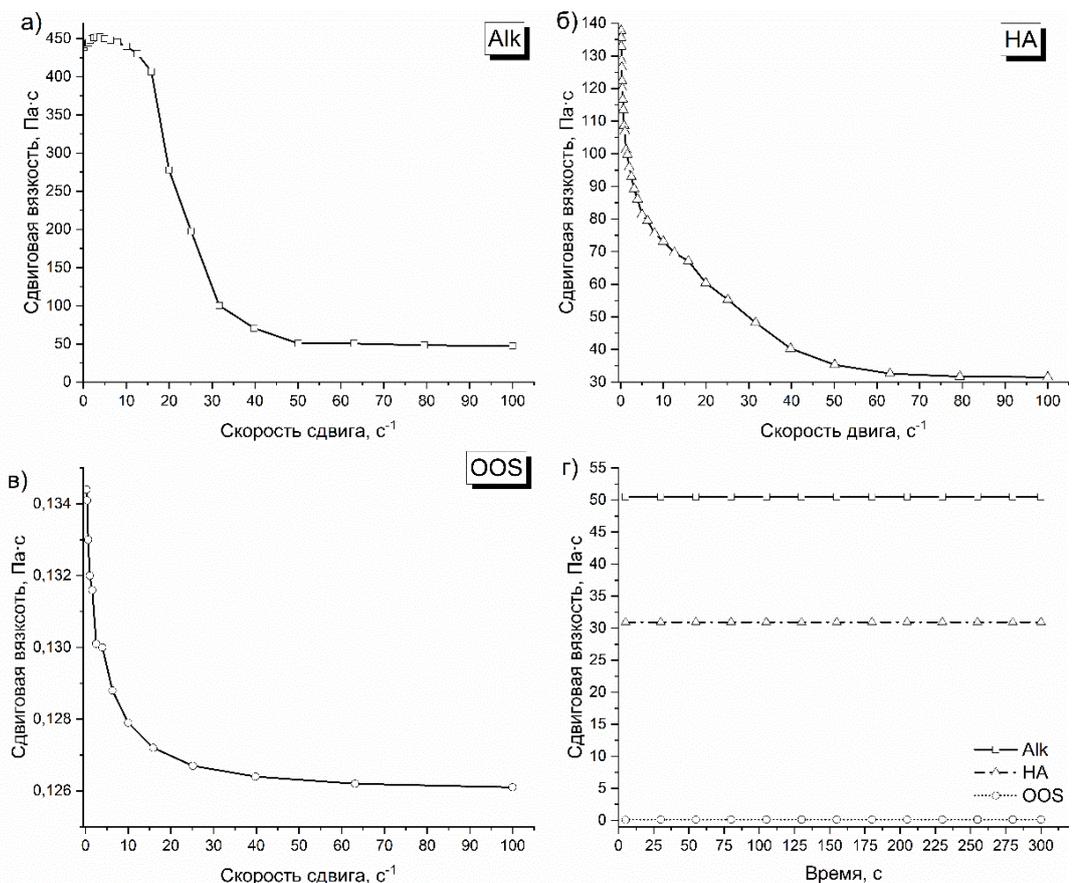


Рисунок 46 – Вязкостные кривые течения олигомеров: а) Alk; б) НА; в) OOS; г) зависимость вязкости от времени при скорости сдвига 100 с^{-1}

На основе синтезированных олигомеров были получены УФ-отверждаемые композиции, реологические свойства которых также были исследованы. Как видно на рисунке 47, все кривые течения композиций имеют линейный характер, что свидетельствует о независимости вязкости от скорости сдвига. Таким образом, УФ-отверждаемые пленкообразующие материалы на основе алкидных олигомеров и меркапто-олигоорганосилоксана можно классифицировать как ньютоновские жидкости. Следует отметить, что обозначения Alk (p) и HA (p) на графике соответствуют 60 % растворам олигомеров в толуоле. При сравнении их вязкостных характеристик видно, что раствор на основе гиперразветвленного алкидного олигомера обладает почти в 2,5 раза меньшей вязкостью по сравнению с раствором алкидного олигомера на основе фталевого ангидрида.

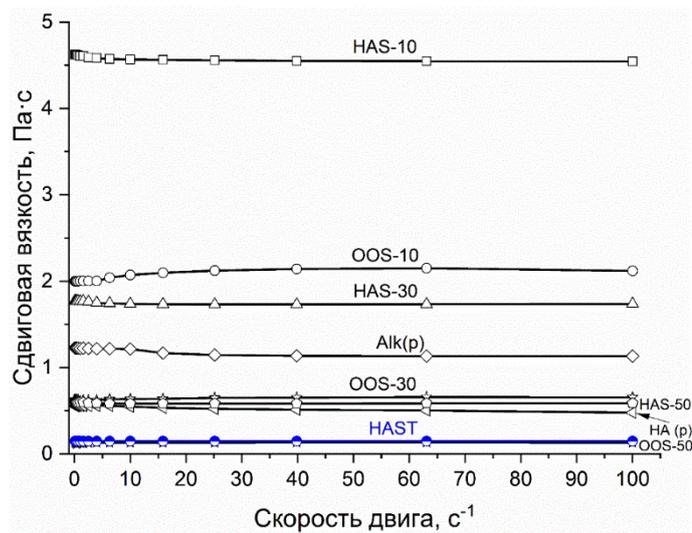


Рисунок 47 – Вязкостные кривые течения алкидно-силоксановых композиций

Кроме того, отчетливо видно, что с увеличением содержания OOS в композициях наблюдается значительное снижение вязкости, что наглядно продемонстрировано на рисунке 48. При увеличении содержания меркапто-олигоорганосилоксана с 10 до 50 % вязкость систем с индексом OOS снижается в 16 раз, а для систем с индексом HAS – почти в 8 раз. Такое поведение объясняется низкой собственной вязкостью OOS, который выполняет функцию разбавителя, образуя единую фазу с алкидными олигомерами благодаря процессу взаимодиффузии, что было подтверждено ранее оптической интерферометрией.

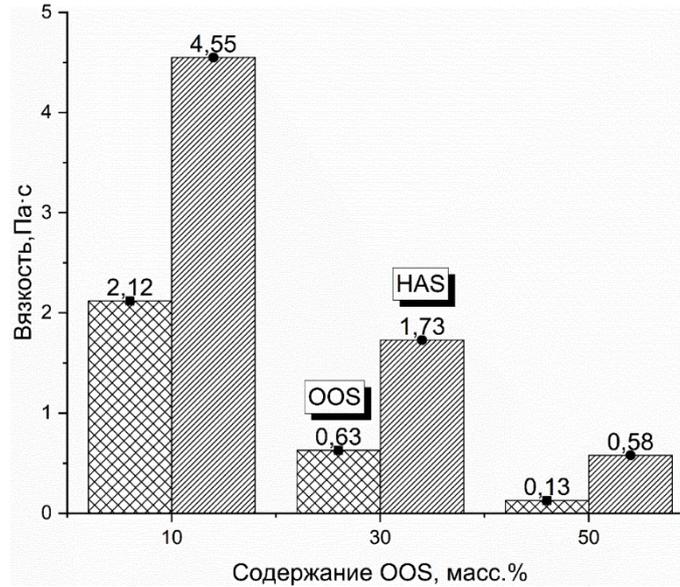


Рисунок 48 – Влияние содержания OOS на вязкость композиций

Композиции на основе OOS имеют меньшую вязкость из-за содержания толуола, тогда безрастворные системы HAS показали приемлемые значения, подходящие для нанесения покрытий.

Для снижения вязкости алкидно-силоксановых материалов до уровня толуольных растворов в HAS-50 ввели активный разбавитель (ТГМ-3). Композиции HAST (HA + OOS, 1:1) с 10–30% ТГМ-3 также продемонстрировали снижение вязкости, что особенно заметно на примере HAS-50 с триэтиленгликольдиметакрилатом (рисунок 49).

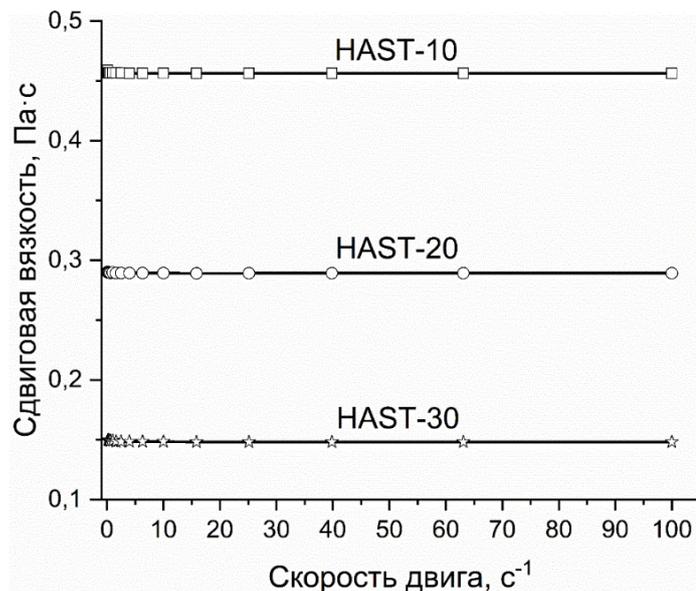


Рисунок 49 – Влияние содержания ТГМ-3 на вязкость композиций

Наблюдается, что с увеличением содержания ТГМ-3 вязкость композиции значительно снижается: при 10 масс. % вязкость составляет 0,45 Па·с, при 20 масс. % – 0,29 Па·с, а при 30 масс. % достигает 0,15 Па·с. Значения вязкости систем OOS-50 и HAST оказались сопоставимы, что свидетельствует о достижении поставленной цели. Таким образом, реологические свойства системы HAST делают ее пригодной для нанесения покрытий методом пневматического распыления в ряде случаев. В дальнейших исследованиях процессов отверждения и характеристик покрытий была выбрана единственная система, содержащая метакриловый разбавитель, – HAST (HAST-30).

Исследование подтвердило, что структура алкидных олигомеров критически влияет на реологию: гиперразветвленный олигомер эффективно снижает вязкость. Применение ТГМ-3 в качестве активного разбавителя позволило достичь оптимальной вязкости для пневматического распыления.

3.5.2 Определение коэффициента пропускания алкидно-силоксановых композиций

Ключевым параметром УФ-отверждаемых материалов является их светопропускание в области поглощения фотоинициатора, определяющее эффективность отверждения. Исследования выявили, что при толщине покрытий свыше 120 мкм возникает усадка, обусловленная неоднородностью структуры по толщине, разной скоростью тиол-еновой реакции на поверхности и в объеме, а также неравномерным распределением УФ-излучения. Это приводит к различиям в степени отверждения и возникновению внутренних напряжений, что делает контроль толщины наносимого слоя критически важным для формирования оптимальных оптических и механических характеристик материала.

В текущем разделе представлены результаты экспериментального исследования, проведенного на фотометре при длине волны 395 нм, что соответствует спектру излучения УФ-лампы, используемой для отверждения

покрытий. На рисунке 50 представлена зависимость τ при длине волны 395 нм от толщины отвержденного слоя для композиции OOS 10-50.

Изменение коэффициента пропускания от толщины покрытия носит нелинейный характер и зависит от соотношения между OOS и Alk. При толщине 13 мкм светопропускание отвержденного слоя достигает почти 100 % независимо от соотношения компонентов композиции. Однако для композиции OOS 10 увеличение толщины покрытия приводит к более резкому снижению коэффициента светопропускания – вплоть до 60 %. В случае пленкообразующих систем OOS 30 и OOS 50 снижение светопропускания в зависимости от толщины слоя происходит менее интенсивно. Наилучшие показатели демонстрирует система OOS 50, даже при толщине 214 мкм коэффициент светопропускания сохраняется на уровне 82 %. Это указывает на прямое влияние соотношения Alk:OOS на светопропускание композиции. Вероятно, алкидный олигомер обладает способностью поглощать свет в данной спектральной области, что приводит к снижению пропускающей способности покрытий.

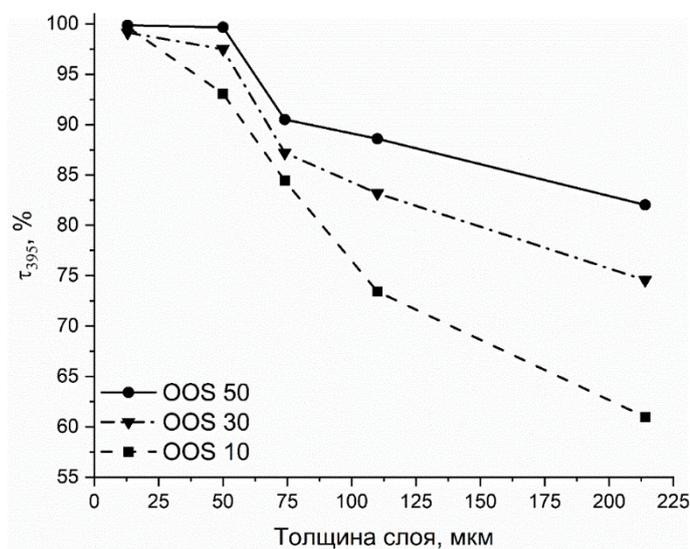


Рисунок 50 – Зависимость коэффициента светопропускания от толщины слоя для систем на основе Alk

Аналогичным образом исследованы оптические свойства отвержденных композиций на основе гиперразветвленного алкида (рисунок 51).

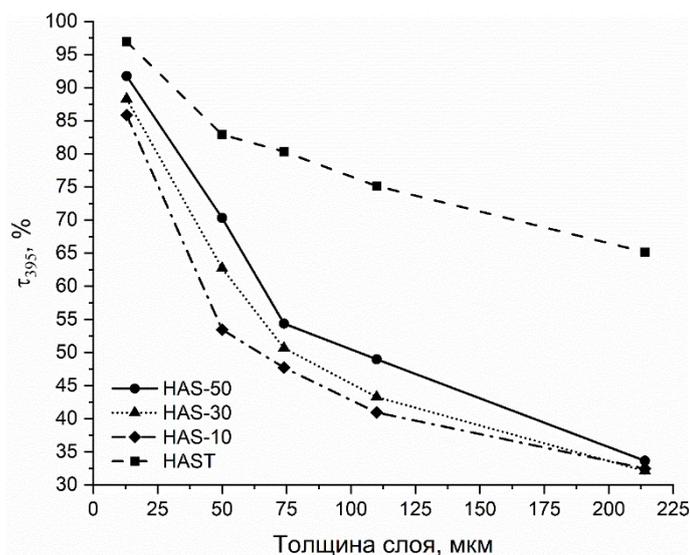


Рисунок 51 – Зависимость коэффициента светопропускания от толщины слоя для систем на основе НА

Наименьшие значения коэффициента светопропускания были зафиксированы для системы HAS-10, где с увеличением толщины слоя пропускание снижалось с 85 % до 32 %. Увеличение содержания компонента OOS до 30 % позволило повысить светопропускание отвержденного покрытия в диапазоне толщин от 13 до 110 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации OOS до 50 % также положительно сказалось на коэффициенте пропускания. Однако, анализируя значения τ_{395} полученные при толщине 214 мкм, позволяет сделать вывод о незначительном влиянии соотношения компонентов композиции в данных условиях. Наилучшие показатели светопропускания были продемонстрированы покрытиями на основе HAST, для которых не характерно резкое снижение коэффициента пропускания, в отличие от систем, не содержащих ТГМ-3. Так, при толщине слоя 13 мкм τ_{395} составил 97%, а для 214 мкм – 65%. Это явление объясняется высокой оптической прозрачностью акрилового мономера в области длины волны, используемой для отверждения.

Сравнение результатов исследования композиций HAS(T) 10-50 и OOS 10-50 показывает, что зависимость коэффициента светопропускания от толщины отвержденного слоя для пленкообразующих систем на основе гиперразветвленного алкидного олигомера выражена более резко по сравнению с системами OOS 10-50.

Системы на основе пентафталевого алкида обладают более высокой светопропускной способностью по сравнению с системами на основе гиперразветвленного алкида, что обусловлено различиями в полимерном строении олигомеров и их химической природе.

Различия в коэффициентах светопропускания отвержденных композиций объясняется способностью индивидуальных компонентов поглощать или пропускать свет при длине волны в 395 нм. Об этом свидетельствует зависимость τ_{395} от толщины слоя (рисунок 52).

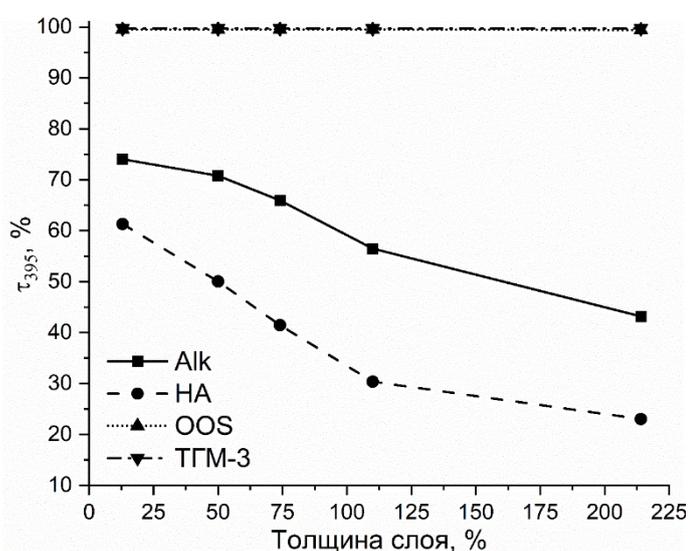


Рисунок 52 – Зависимость коэффициента светопропускания от толщины слоя для исходных веществ

Для OOS и TGM-3 коэффициент светопропускания близок к 100% во всем диапазоне исследуемых толщин, что говорит об оптической прозрачности данных компонентов при длине волны 395 нм. В отличие от тиолсодержащего олигоорганосилоксана и диметакрилового эфира триэтиленгликоля, алкидные олигомеры обладают цветовой гаммой, варьирующейся от светло- до темно-коричневого оттенка. Цвет вещества обусловлен хромофорными группами, к таким относят винильную ($-C=C-$), карбонильную ($-C=O$), азогруппу ($-N=N-$), нитрозогруппу ($-N=O$) и другие. Цвет алкидных олигомеров преимущественно характеризуется наличием сопряжённых винильных хромофорных групп, входящих в состав остатков жирных кислот таллового масла. Одним из наиболее

близких по составу масел к талловому является подсолнечное. Так вот известно, что подсолнечное масло имеет две выраженные полосы поглощения около 300 и 340 нм [179]. В нашем случае мы имеем дело с высокомолекулярным соединением, что допускает возникновение полисопряжения не только внутри одной молекулы (линоленовая кислота) или звена полимерной цепи, но и между разными молекулами или звеньями полимерной цепи. Наличие полисопряжения хромофорных групп в соединении является причиной батохромного эффекта, то есть смещения спектра поглощения в длинноволновую область. Следовательно, снижение коэффициента светопропускания в алкидно-силоксановых композициях обусловлено природой алкидного олигомера, содержащего такие хромофорные системы.

Стоит отметить, что коэффициент светопропускания Alk и HA отличается друг от друга на 15-20 % в зависимости от толщины отвержденного слоя. Вероятно, причиной такой разницы в показателе пропускающей способности является строение ненасыщенных полиэфиров. Пентафталевый алкидный олигомер представляет собой макромолекулу, содержащую как линейные, так и разветвлённые участки цепи. В то же время гиперразветвлённый алкидный олигомер имеет дендримероподобную структуру с жирнокислотными остатками, расположенными на периферии молекулы. Следовательно, физический размер макромолекулы HA будет превосходить размер макромолекулы Alk при условии одинаковой молекулярной массы, что, вероятно, и объясняет разницу в пропускающей способности композиций (рисунок 53).

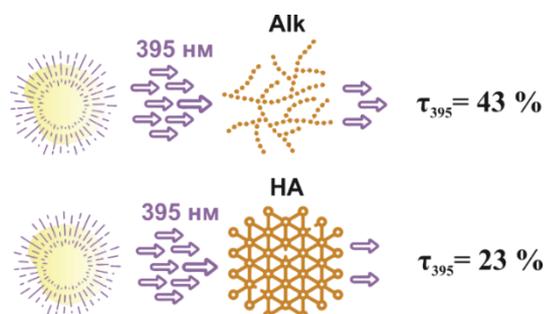


Рисунок 53 – Предположительный механизм светопропускания для алкидных олигомеров

В связи с этим дальнейшие исследования УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов проводились в диапазоне толщин от 13 до 60 мкм.

3.6 Отверждение алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов

Целью разработки УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов является получение гибридных покрытий (сшитых полимеров). Для того, чтобы в полной мере иметь понимание об особенностях формирования покрытий были изучены процессы отверждения с помощью ИК-спектроскопии, гель-золь метода и фотореологии.

Реакция отверждения алкидно-силоксановых композиций представляет собой тиол-еновую «клик»-реакцию, которая протекает между двойными связями алкидного олигомера и тиольными функциональными группами олигоорганосилоксана. Тиол-еновая сшивка инициируется за счет возбуждения фотоинициатора расщепления, который под действием поглощенного фотона света образует бензоильный радикал и третичный углеродный радикал. На рисунке 54 показан механизм фотоиницирования тиол-еновой реакции с 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном.

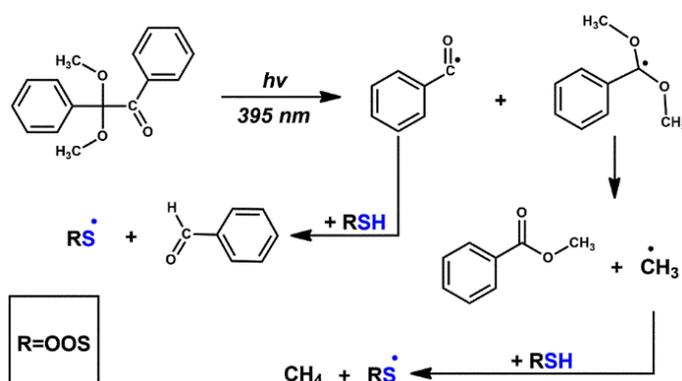


Рисунок 54 – Механизм фотоиницирования тиол-еновой свободнорадикальной реакции с использованием фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона

Сама реакция гидротиилирования протекает между образованными тиольными радикалами и двойными связями в жирнокислотных остатках

алкидного олигомера. Для упрощения схематичного изображения реакции отверждения композиций представим в виде взаимодействия эфиров жирных кислот таллового масла и меркапто-олигоорганосилоксана. Схематично реакция между эфирами линолевой кислоты, олеиновой кислоты, линоленовой кислоты и меркапто-олигоорганосилоксаном представлена на рисунке 55.

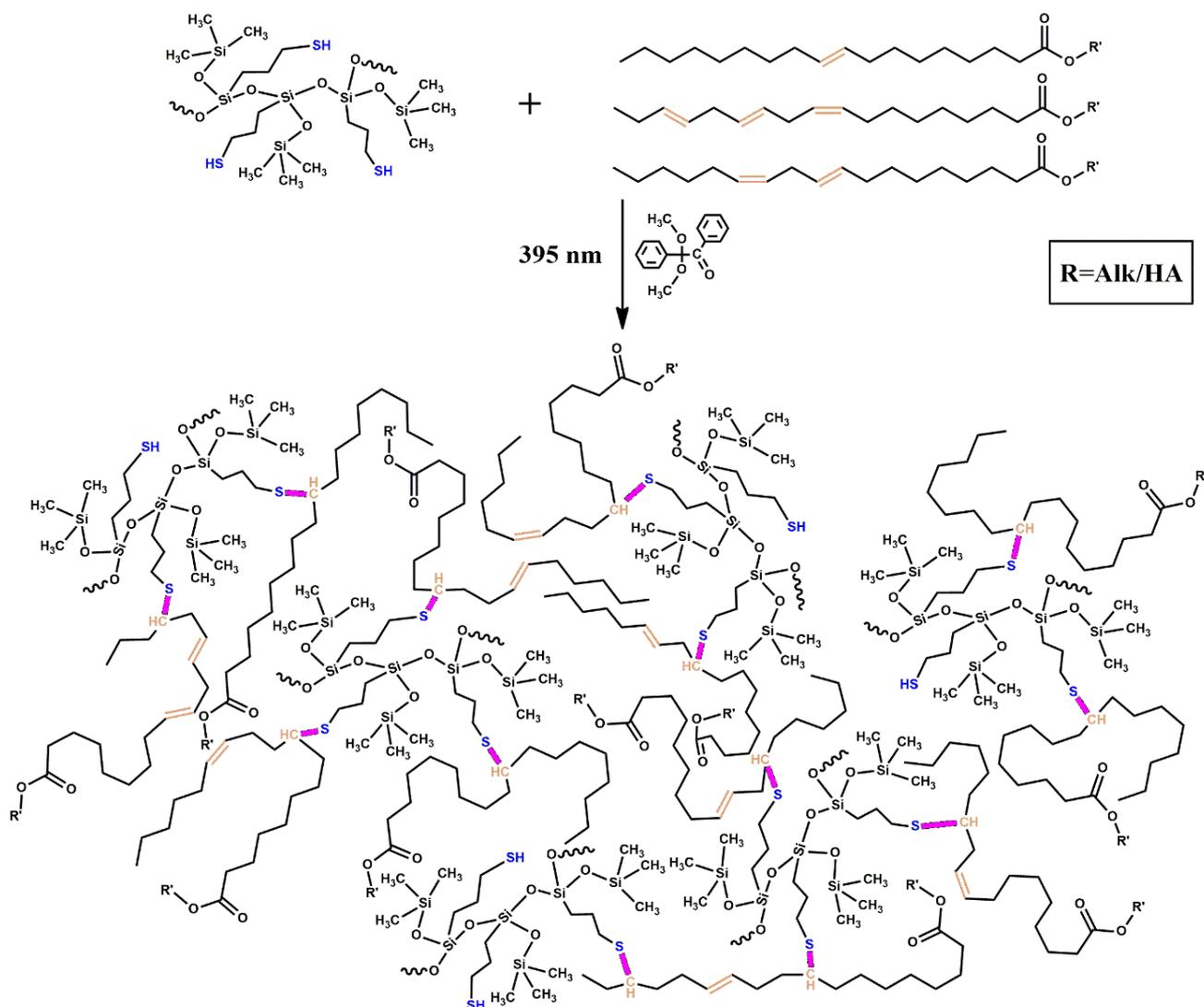


Рисунок 55 – Реакция тиол-еновой сшивки между алкидными олигомерами и меркапто-олигоорганосилоксаном

Протекание реакции отверждения контролировали по изменению интенсивности полосы поглощения при 3007-3010 см⁻¹ соответствующей растяжению двойной связи (*цис*-H-C=CH-) в жирнокислотных остатках алкидного олигомера (рисунок 56).

Для построения кинетической кривой область, соответствующая валентным **C-H** колебаниям (от 2755 до 3045) была инвертирована, нормализована и разложена на гауссовы составляющие для композиции OOS-50. Обнаружено, что деконволюция всех спектров, кроме спектров с покрытий с временем облучения 450, 600 и 900 секунд раскладываются на 4 гауссиана. Гауссова функция с наибольшим волновым числом соответствует **=C-H** колебаниям наблюдаемая на спектрах вплоть до 450 секунд. В оставшихся трех спектрах скрытых пиков обнаружить не удалось, что говорит о том, что для времени 450, 600 и 900 секунд тиол-еновая реакция протекает полностью и двойных связей не остается. Разложенные полосы для времени 30 (а) секунд и 10 (b) минут представлены на рисунке 57.

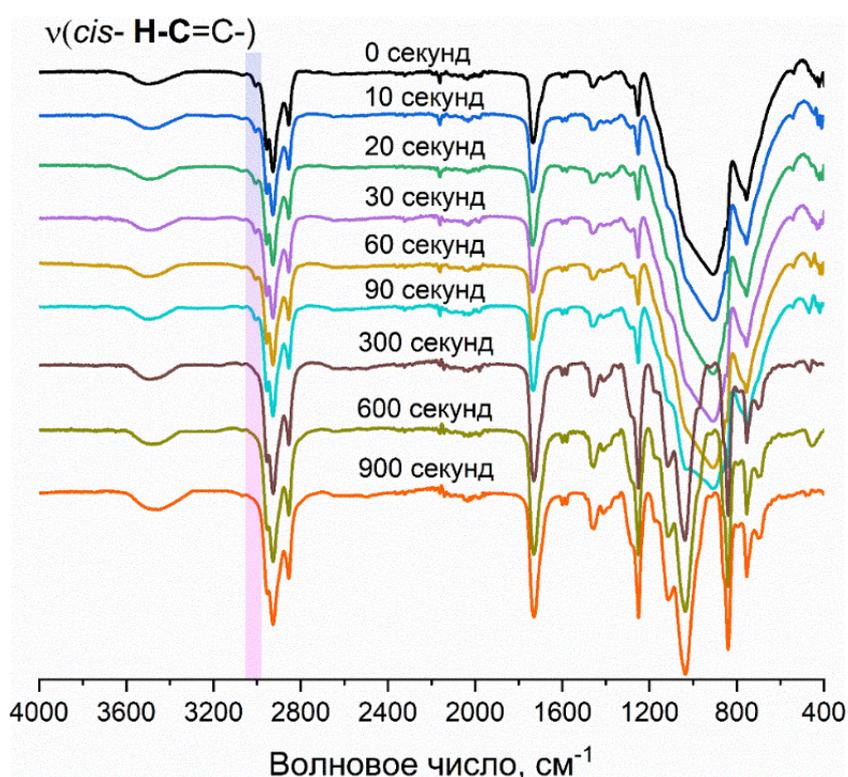


Рисунок 56 – ИК-спектры исследованных покрытий OOS-50 при разном времени облучения

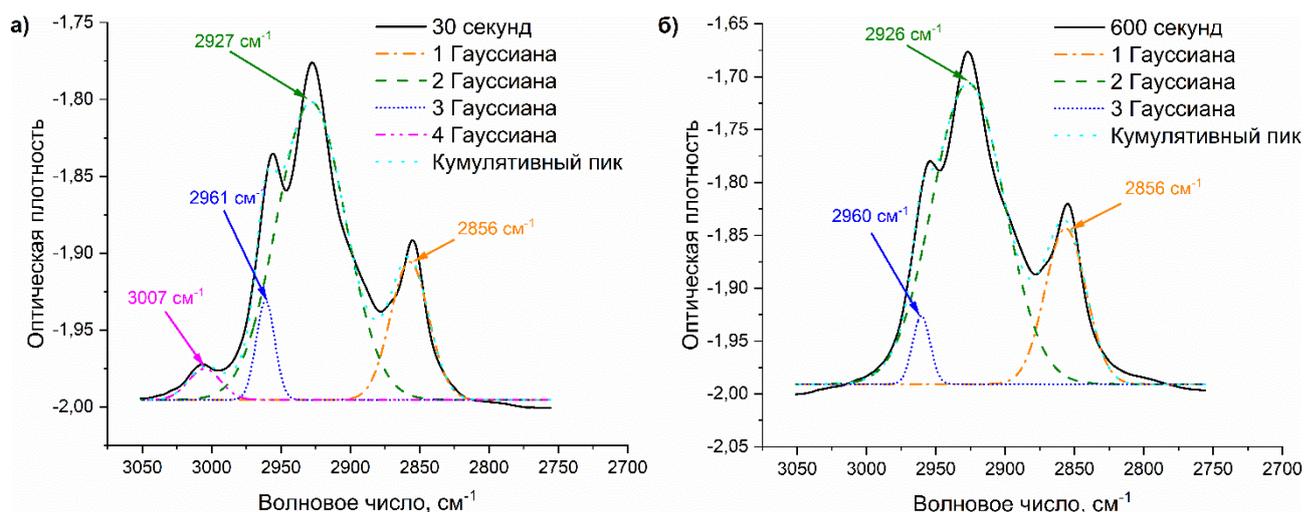


Рисунок 57 – Области деконволюции и функции Гаусса для ИК-спектров покрытий с временем облучения 30 секунд (а) и 600 секунд (б)

Далее, для оценки относительной интенсивности полосы =C-H колебаний площадь под функциями 4 были отнесены к суммарной площади под остальными функциями по формуле 10.

$$I = \frac{G_4}{G_1 + G_2 + G_3} \cdot 100\% \quad (10),$$

где G_1, G_2, G_3, G_4 – площадь гауссиана 1,2,3 и 4.

Полученные данные для композиции OOS-50 представлены в таблице 6. Для покрытий с временем облучения 10 и 15 минут площади таргетного пика приняты за 0 ввиду отсутствия их в разложении спектра.

Таблица 6 – Данные полученные деконволюцией спектров OOS-50

| Время, с | Площадь 1 гауссиана | Площадь 2 гауссиана | Площадь 3 гауссиана | Площадь 4 гауссиана | Интенсивность |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------|
| 0 | 4,06 | 5,62 | 1,47 | 1,49 | 13,23 |
| 20 | 3,81 | 10,81 | 1,51 | 1,69 | 10,48 |
| 30 | 3,82 | 10,85 | 1,47 | 1,50 | 9,24 |
| 60 | 3,84 | 10,78 | 1,45 | 0,78 | 4,90 |
| 90 | 3,86 | 10,86 | 1,44 | 0,63 | 3,89 |
| 120 | 3,89 | 10,90 | 1,43 | 0,53 | 3,27 |
| 180 | 3,91 | 10,81 | 1,47 | 0,48 | 2,97 |
| 300 | 4,08 | 11,21 | 1,34 | 0,42 | 2,53 |
| 450 | 4,12 | 11,27 | 1,31 | 0,14 | 0,84 |
| 600 | 4,05 | 11,24 | 1,29 | 0 | 0 |
| 900 | 4,13 | 11,32 | 1,26 | 0 | 0 |
| 1200 | 4,14 | 11,35 | 1,26 | 0 | 0 |

Степень конверсии определяли по убыванию двойных связей в алкидном олигомере, значения рассчитывали по формуле 11.

$$\alpha_{(H-C=C-)} = \frac{I_0 - I_i}{I_0} \cdot 100\% \quad (11),$$

где I_0 – интенсивность полосы $=C-H$ колебаний для композиции, не подвергавшейся воздействию УФ-излучения; I_i – интенсивность полосы $=C-H$ колебаний с временем облучения 5-900 секунд. Кроме того, для сравнительного анализа рассчитывали относительную скорость тиол-еновой сшивки по уравнению 12.

$$R_{\text{cross-linking}} = \frac{d\alpha}{dt} \quad (12),$$

Аналогичным образом были проанализированы системы с содержанием OOS 10, 30 масс.% и системы на основе гиперразветвленного алкидного олигомера. На рисунке 58 показано изменение степени конверсии и скорости реакции отверждения в зависимости от времени облучения для системы по индексом «OOS».

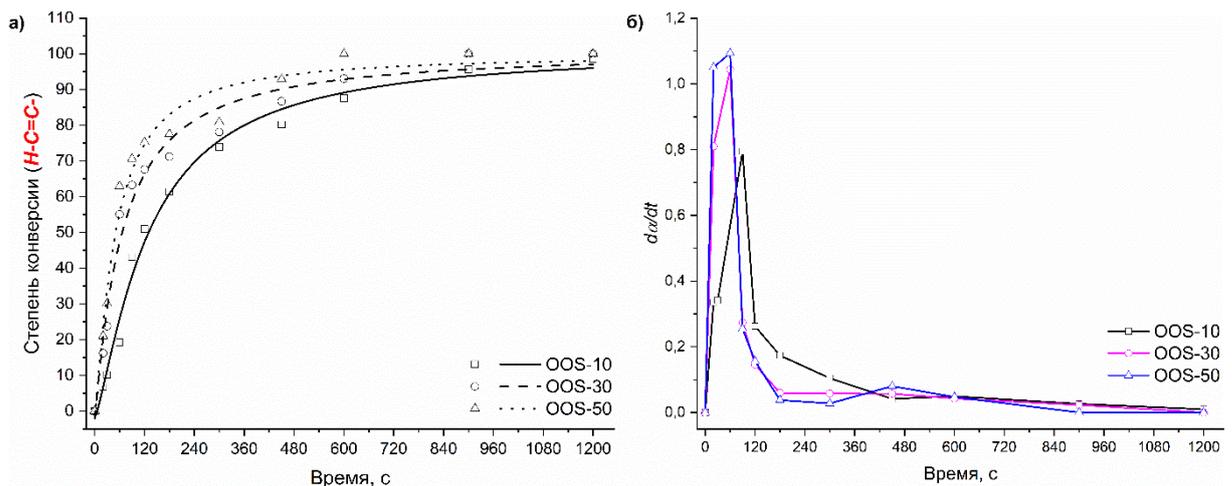


Рисунок 58 – Изменение степени конверсии (а) и скорости реакции отверждения (б) для систем OOS

Для всех исследуемых композиций наблюдается одинаковая зависимость степени конверсии двойных связей в алкидном олигомере от времени отверждения.

Анализ экспериментальных данных показал, что полная конверсия достигается уже через 15 минут воздействия УФ-излучения. Этот результат свидетельствует о высокой скорости отверждения данных материалов по сравнению с чистыми алкидными олигомерами, для которых формирование сетчатой структуры может занимать до 10 недель [180].

Как показали исследования, повышение содержания OOS в композициях способствует увеличению скорости реакции отверждения. Это согласуется с законом действующих масс, согласно которому скорость химической реакции напрямую зависит от концентрации реагирующих веществ. В случае УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций рост концентрации тиолсодержащего компонента повышает вероятность эффективных молекулярных столкновений, что ускоряет процесс отверждения. Кроме того, как уже отмечалось ранее, увеличение доли OOS в композициях приводит к снижению вязкости и повышению коэффициента светопропускания. Эти факторы также вносят значительный вклад в ускорение отверждения, поскольку уменьшают стерические затруднения и увеличивают глубину проникновения УФ-излучения в пленку.

Аналогичные результаты исследования степени конверсии и скорости тиоловой сшивки были получены для композиций на основе гиперразветвленного алкидного олигомера (рисунок 59). Как и в случае композиций на основе пентафталевого алкидного олигомера, увеличение содержания OOS в системах с индексом HAS приводит к росту скорости реакции отверждения. При этом для композиций HAS-30,50 скорость реакции оказывается в 2-2,5 раза выше по сравнению с композициями OOS-30,50. Такое различие можно объяснить особенностями структуры алкидов. Гиперразветвленный олигомер обладает более регулярной структурой с периферийно расположенными жирнокислотными остатками и меньшей вязкостью, что способствует более эффективному взаимодействию функциональных групп. В то же время пентафталевый алкид характеризуется нерегулярной разветвленной структурой, где высока вероятность

запутывания цепей олигомера, что создает стерические затруднения для эффективных столкновений реагирующих групп.

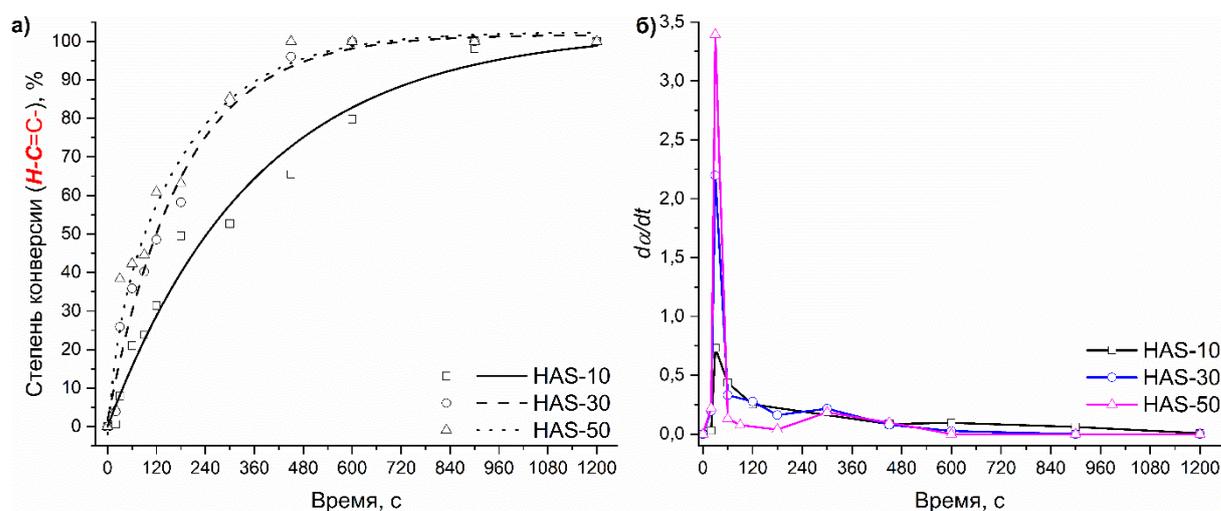


Рисунок 59 – Изменение степени конверсии (а) и скорости реакции отверждения (б) для систем HAS

Следует отметить, что наряду с тиол-еновой реакцией в процессе отверждения могут протекать окислительные процессы. Однако, как показано в ряде исследований, окисление жирнокислотных остатков триглицеридов не только не снижает скорость тиол-еновой реакции, но и может оказывать положительное влияние. Кроме того, данные о степени конверсии для различных производных растительных масел, полученные в этих работах, хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными результатами [166, 167]. Таким образом, на рисунке 60 представлена наиболее достоверная модель трехмерной сетки покрытия. Количество и тип химических сшивок в системе определяются двумя ключевыми факторами: (1) соотношением алкидного олигомера и меркапто-олигоорганосилоксана в исходной композиции и (2) парциальным давлением кислорода в приповерхностном слое во время процесса фотоотверждения.

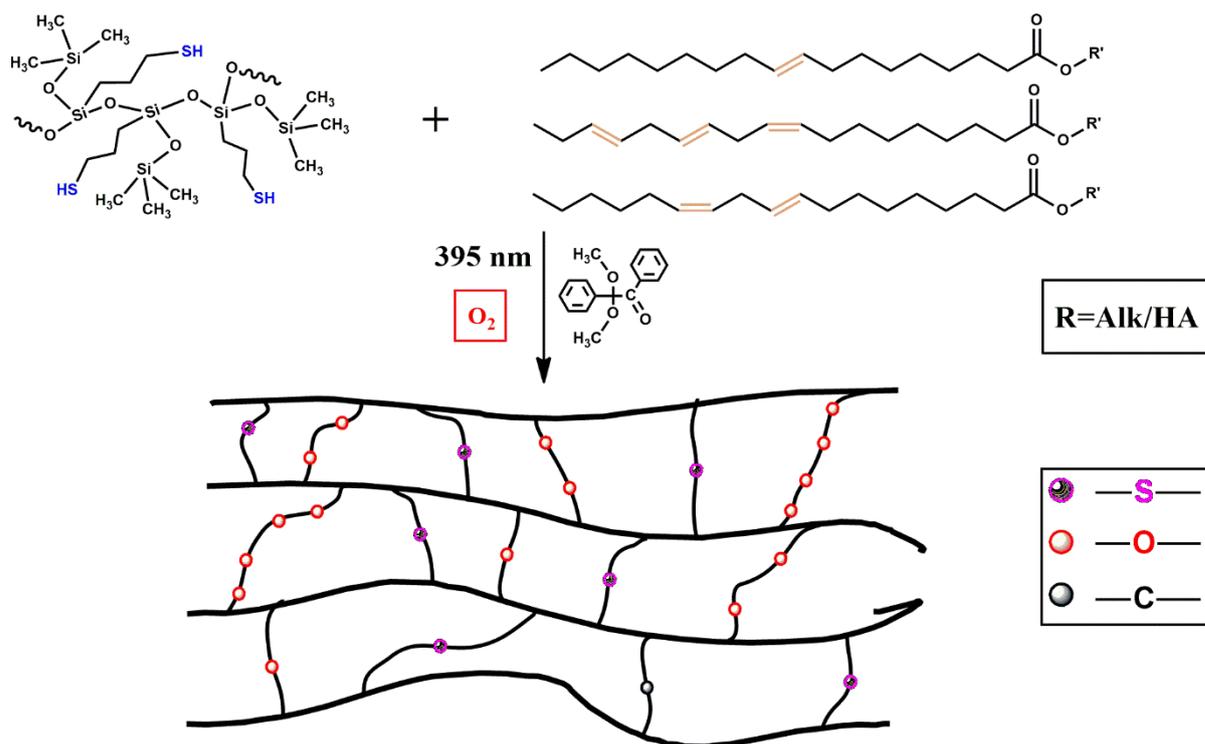


Рисунок 60 – Изменение степени конверсии (а) и скорости реакции отверждения (б) для систем HAS

При использовании мет- и акриловых производных в тиол-еновой реакции полная конверсия (100 %) достигается значительно быстрее благодаря реакционноспособной метакриловой двойной связи. Например, материалы на основе эпоксицированного соевого масла достигают степени конверсии, близкой к 100 %, уже через 120 секунд отверждения [181]. Для исследуемой композиции HAST был получен аналогичный результат. На рисунке 61 представлены ИК-спектры покрытий HAST при различном времени облучения. Сделаем допущение, что в спектрах пик при 3010 см^{-1} соответствует двойным связям в жирнокислотных остатках, а полоса поглощения при 1643 см^{-1} отнесена к связям -C=C- в триэтиленгликольдиметакрилате.

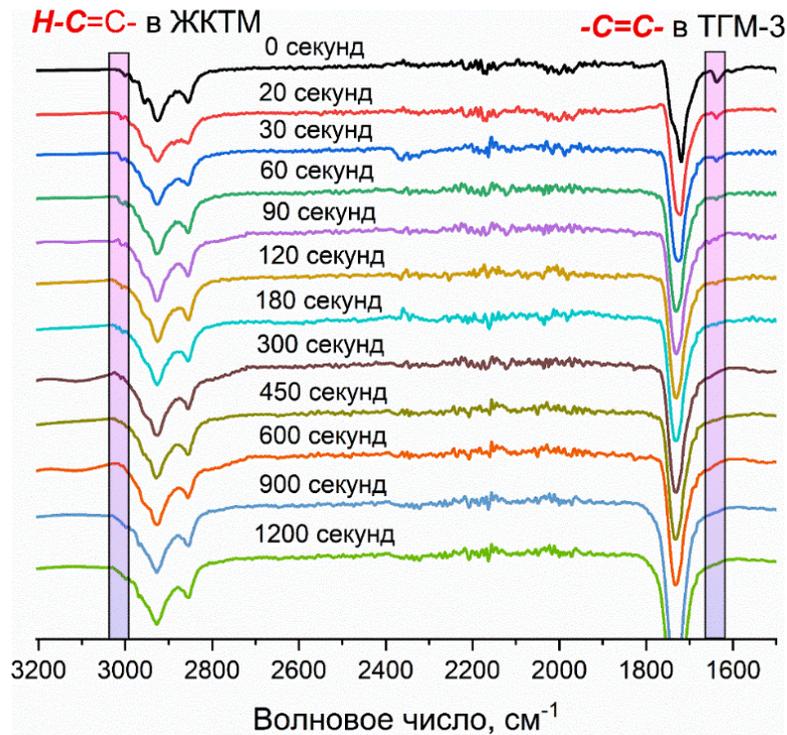


Рисунок 61 – ИК-спектры исследованных покрытий НАСТ при разном времени облучения

Как видно из спектров, интенсивность пика при 1643 см^{-1} снижается значительно быстрее, и уже через 180 секунд он полностью исчезает. В отличие от этого, полоса поглощения при 3010 см^{-1} сохраняется вплоть до 450 секунд. На рисунке 62 показано, что высокие степени конверсии достигаются быстрее для двойных связей ТГМ-3 по сравнению с двойными связями в жирнокислотных остатках.

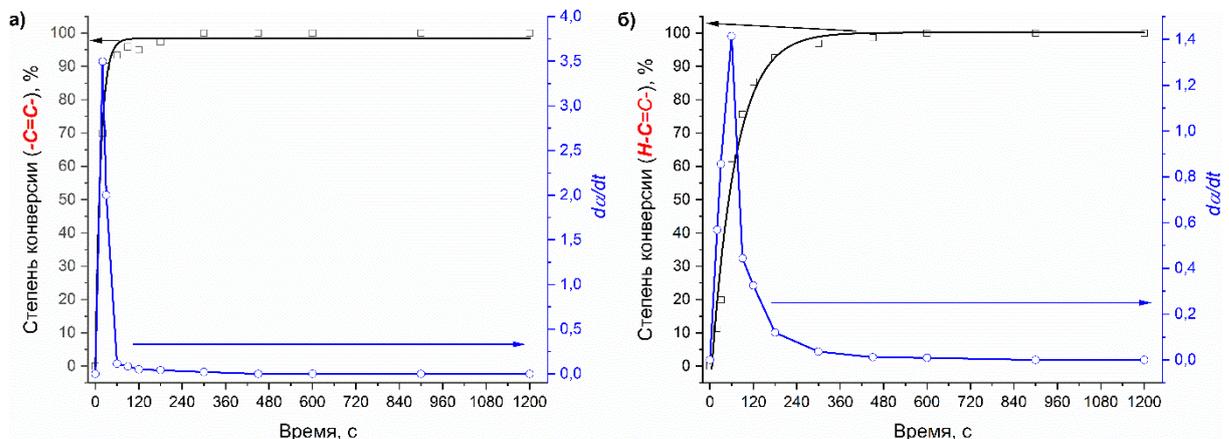


Рисунок 62 – Исследование кинетики отверждения НАСТ по двойным связям в ТГМ-3 (а) и НА (б)

Анализ кинетических кривых свидетельствует о более высокой реакционной способности двойных связей ТГМ-3 в процессе отверждения. Таким образом можно предположить механизм отверждения композиции HAST, на начальном этапе более реакционноспособные метакриловые группы реагируют с меркапто-олигоорганосилоксаном, последовательно-параллельно происходит реакция гидротииолирования с алкидным олигомером формируя единую сшитую сетку (рисунок 63).

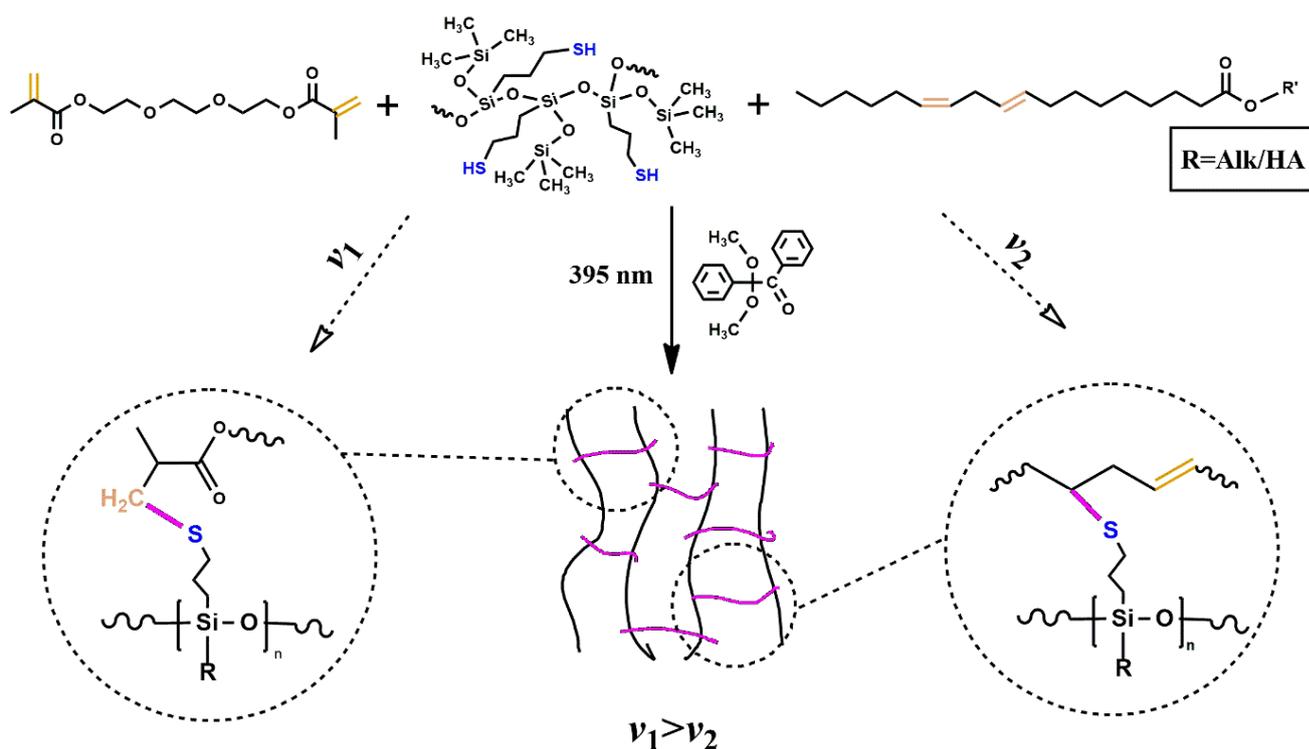


Рисунок 63 – Формирование 3D сетки химических связей из HAST

Дополнительно реакцию отверждения контролировали по содержанию гель-фракции в покрытии. Кинетика накопления нерастворимой фракции в зависимости от времени облучения служит индикатором образования сшитой полимерной структуры. Для всех исследуемых композиций, как видно на рисунке 64, зависимость содержания гель-фракции в покрытиях от времени отверждения имеет одинаковый характер, что согласуется с данными, полученными методом ИК-спектроскопии.

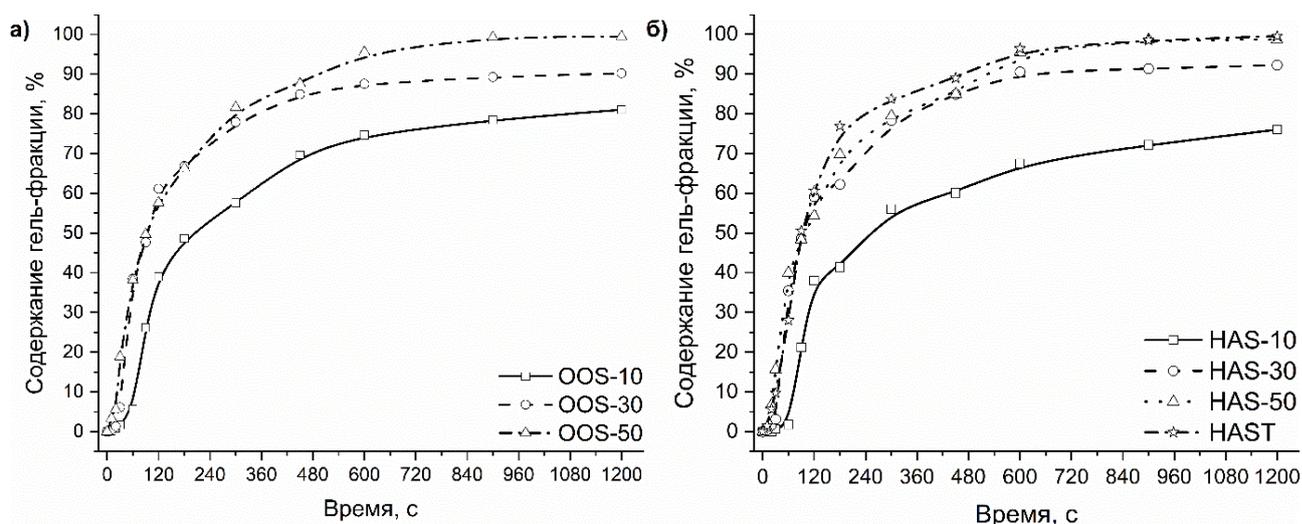


Рисунок 64 – Исследование содержания гель-фракции в покрытиях для систем OOS (а) и HAS (б)

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что в течение первых 20 минут отверждения происходит полное расходование двойных связей во всех исследуемых композициях, что свидетельствует о высокой реакционной способности системы. Однако результаты экстракции ацетоном показали, что для композиций с содержанием 10 % OOS содержание гель-фракции составляет около 75 %. Это указывает на наличие в системе не прореагировавшего компонента или алкидно-силоксанового аддукта с низкой молекулярной массой, который способен вымываться растворителем из пленки.

При содержании OOS 30–50 % наблюдается резкий рост гель-фракции (>85 %) благодаря близости к эквимолярному соотношению функциональных групп, обеспечивающему плотную пространственную сетку. Однако даже в системах с низкой начальной степенью сшивки (OOS-10, HAS-10) возможно последующее отверждение покрытия за счёт окислительной полимеризации алкидных олигомеров на воздухе. Хотя традиционное отверждение алкидов занимает 7–45 дней, УФ-облучение может ускорить процесс, инициируя образование гидропероксидных радикалов и интенсифицировать сшивку [2].

Для изучения процессов отверждения алкидно-силоксановых композиций были проведены исследования на вискозиметре HAAKE RheoStress 1, оснащённом УФ-приставкой. Приставка была оборудована лазером с длиной волны 405 нм,

мощностью 20 мВт и интенсивностью светового потока 1,723 мВт/см². Полученные в ходе эксперимента реокинетические кривые нельзя напрямую сравнивать с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии и анализа гель-золь фракции, поскольку в тех исследованиях использовалась диодная лампа с длиной волны 395 нм, мощностью 600 Вт и интенсивностью светового потока 1100 мВт/см². Тем не менее, результаты исследований можно сопоставлять между собой для анализа общих закономерностей отверждения.

На рисунке 65 показаны типичные кривые, отражающие изменение комплексной вязкости, модуля накопления и модуля потерь для исследуемых систем на примере композиции HAS-50.

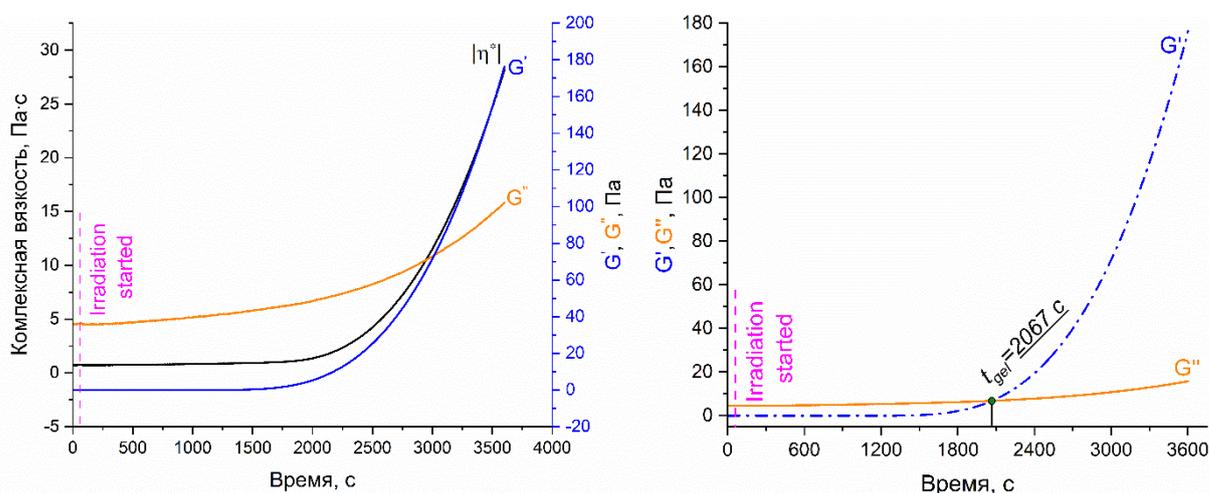


Рисунок 65 – Зависимость комплексной вязкости ($|\eta^*|$), модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') для системы HAS-50 при отверждении УФ-излучением

Аналогичные вязкостные кривые были получены для всех исследуемых систем, где наблюдается быстрый рост вязкости для всех композиций с последующим гелеобразованием (кроме композиции OOS 10). Процесс отверждения, который сопровождается увеличением вязкости, можно описать с помощью экспоненциального уравнения, связывающего вязкость со временем и константой скорости нарастания вязкости (формула 13) [182].

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{k_\eta \cdot t} \quad (13),$$

η_0 – начальная вязкость, Па·с; k_η – константа вязкости, с⁻¹, t – время, с

Для определения констант скорости нарастания вязкости было использовано уравнение 14 в полулогарифмических координатах [182]:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_{\eta} \cdot t \quad (14),$$

Для всех исследуемых систем вблизи точки гелеобразования зависимость логарифма вязкости от времени отклоняется от линейного характера, демонстрируя более интенсивное увеличение вязкости. При линейаризации зависимостей для расчета констант скорости нарастания вязкости конечный участок кривой, соответствующий этому отклонению, не учитывался [182]. На примере композиций HAS показана линейаризация зависимостей логарифма вязкости от времени (рисунок 66).

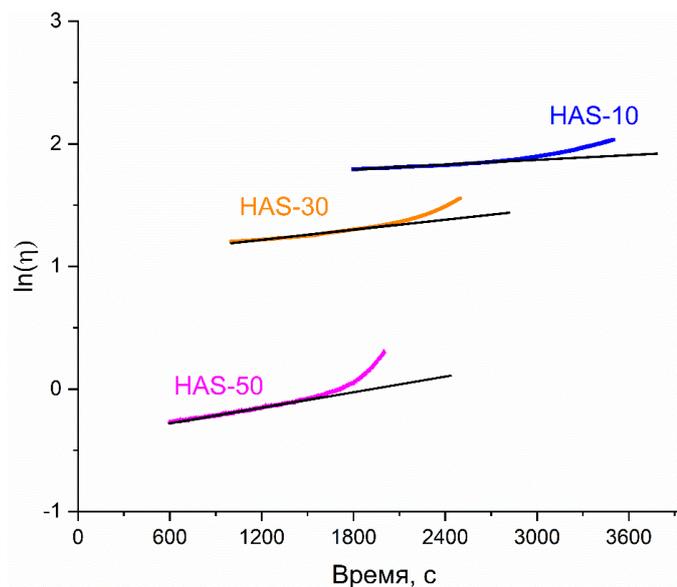


Рисунок 66 – Зависимость логарифма вязкости ($\ln \eta$) от времени для композиций HAS

Время гелеобразования при динамической нагрузке определяется точкой пересечения кривых $G'(t)$ и $G''(t)$, известной как кроссовер. Этот момент соответствует переходу системы из жидкого состояния, где модуль накопления превышает модуль потерь ($G' > G''$) [182]. На основе анализа этих данных были определены константы нарастания вязкости и точки гелеобразования для всех исследуемых систем (таблица 7).

Таблица 7 – Значения констант нарастания вязкости (k_{η}) и значения времени гелеобразования (τ_{gel}) для исследуемых композиций

| Композиция | τ_{gel} , с | k_{η} , с ⁻¹ |
|------------|------------------|------------------------------|
| OOS-10 | >7200 | $8,80 \cdot 10^{-5}$ |
| OOS-30 | 2531 | $3,08 \cdot 10^{-4}$ |
| OOS-50 | 2785 | $3,14 \cdot 10^{-4}$ |
| HAS-10 | 4104 | $7,25 \cdot 10^{-5}$ |
| HAS-30 | 2732 | $1,41 \cdot 10^{-4}$ |
| HAS-50 | 2007 | $2,15 \cdot 10^{-4}$ |
| HAST | 1628 | $1,08 \cdot 10^{-3}$ |

Анализ данных показывает, что для всех исследуемых композиций наблюдается общая зависимость: с увеличением содержания реакционноспособных групп (*-SH*) время гелеобразования уменьшается, а k_{η} возрастает, что свидетельствует об ускорении процесса структурообразования при отверждении. При сравнении композиций OOS-30 и OOS-50 выявлена особенность: несмотря на более высокое содержание меркапто-олигоорганосилоксана агента в OOS-50 (50% против 30%), время гелеобразования для этой системы оказалось незначительно выше (2785 с против 2531 с), тогда как значения констант нарастания вязкости для этих составов практически одинаковы ($3,08 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ и $3,14 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ соответственно). В отличие от других систем, для OOS-10 не наблюдается кроссовера реокинетических кривых, а также фиксируется наименьшая константа нарастания вязкости.

Примечательно, что начальная скорость отверждения, характеризуемая коэффициентом нарастания вязкости, оказывается выше для систем на основе пентафталевого олигомера по сравнению с HAS-композициями, что не согласуется с данными ИК-спектроскопических исследований. Это расхождение может быть объяснено различиями в условиях измерений: реокинетические исследования проводились при зазоре 100 мкм, тогда как ИК-спектры снимались для образцов толщиной ~30 мкм. Как показано в разделе, посвященном изучению светопропускания, композиции на основе HAS (за исключением HAST)

характеризуются низкой пропускающей способностью ($\tau < 50\%$) при толщинах свыше 100 мкм. Это позволяет предположить, что фотоотверждение HAS-систем происходило преимущественно в поверхностном слое толщиной ~ 50 мкм, в то время как непрореагировавшая золь-фракция действовала как пластификатор, снижая общую вязкость системы в процессе структурообразования.

Особого внимания заслуживает система HAST, которая демонстрирует исключительно высокую скорость структурообразования при отверждении. Для этой композиции зафиксировано минимальное время гелеобразования (1628 с) и максимальное значение константы нарастания вязкости ($1,08 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), что почти на порядок превышает показатели других HAS-композиций. Столь высокая реакционная способность HAST объясняется присутствием в её составе метакрилатных групп, которые значительно ускоряют процесс тиол-еновой сшивки благодаря своей высокой реакционной способности и меньшим стерическим затруднениям на начальных этапах отверждения.

3.6.1 Исследование диффузионно-транспортных характеристик в процессе отверждения

При формировании гибридных покрытий на основе УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции могут возникать различные процессы, связанные с массопереносом в системе. Исследование таких явлений, как совместимость и взаимодиффузия на разных стадиях отверждения, позволяет моделировать процессы, происходящие при сшивке двух олигомеров. Одним из нежелательных эффектов, возникающих при отверждении олигомеров, может быть, полная несовместимость компонентов на высоких степенях конверсии, обусловленная увеличением вязкости системы и ухудшением их термодинамической совместимости [183].

Исследования проводились методом оптической микроинтерферометрии в изотермических условиях ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) с использованием диффузиометра ОДА-2 в соответствии с методикой, описанной в литературе [169, 184, 185]. Рассмотрим

диффузионное поведение УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых плёнкообразующих материалов на примере модельной композиции HAS-50 и OOS (в качестве подвижного компонента в системе).

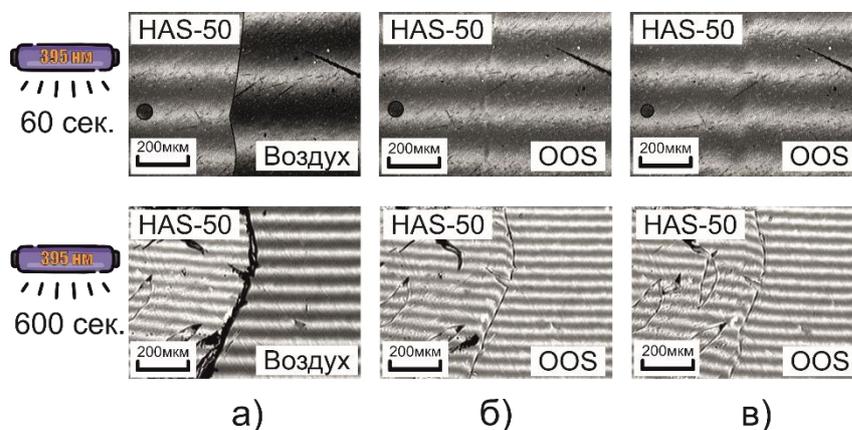


Рисунок 67 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии полученные в процессе массопереноса в системах HAS-50 – OOS за время наблюдения: а) 0 мин. (25 °С); б) 1 мин. (25 °С); в) 25 мин. (25°С)

Видно, что при малых временах облучения HAS-50 (рисунок 67, 60 с, содержание гель-фракции – 32 %), в системе наблюдается плавное искривление интерференционных полос по обе стороны от границы соприкосновения компонентов, при этом граница раздела полностью исчезает спустя 25 минут, что свидетельствует о неограниченной диффузионной подвижности как OOS, так и аддукта, а также их полной совместимости. При временах облучения более 300 с в HAS-50 формируется трехмерная сетчатая структура, поэтому на интерферограммах (рисунок 67 , 600 с, содержание гель-фракции – 91 %) наблюдается искривление полос только с одной стороны от границы раздела, что указывает на однонаправленную диффузию OOS в матрицу HAS-50 и ограниченное набухание последней.

Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей OOS в HAS-50 в координатах уравнения диффузии $\Delta x \cdot t^{1/2}$ носит линейный характер (рисунок 68), что свидетельствует о диффузионном механизме смешения компонентов.

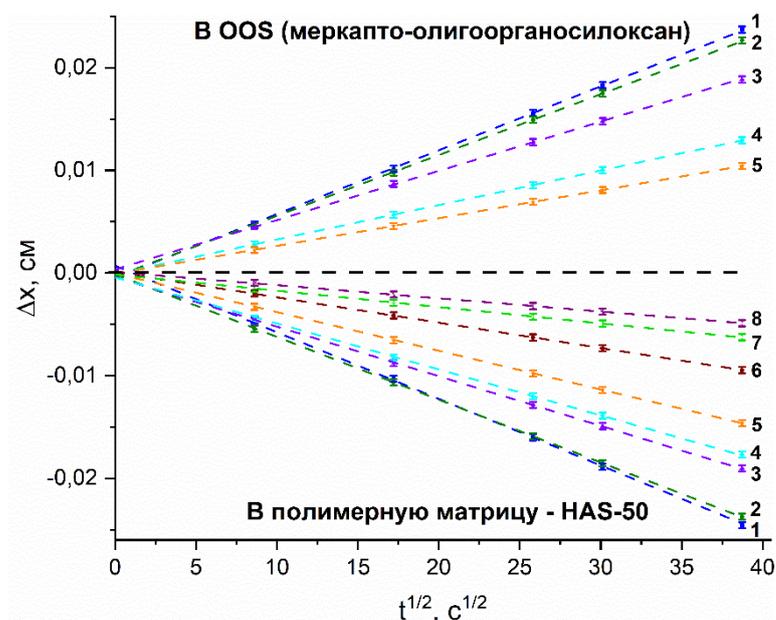


Рисунок 68 – Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей в системе HAS-50 – OOS при различных временах отверждения: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 60; 4 – 120; 5 – 240; 6 – 300; 7 – 450; 8 – 600 с

Численные значения предельных парциальных коэффициентов диффузии D_v были рассчитаны согласно закону Фика – уравнения 15, и представлены ($\lg D_v$) в зависимости от времени отверждения HAS-50 и содержания гель-фракции в гибридном покрытии (рисунок 69).

$$D_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x}{t^{1/2}} \right)^2 \quad (15),$$

где Δx – глубина проникновения диффундирующего компонента; t – время наблюдения.

Таким образом, с увеличением времени облучения нам удалось детально пронаблюдать эволюцию реакционноспособной смеси в процессе структурных изменений, качественно и количественно охарактеризовать подвижность компонентов. На этапе I (рисунок 69), при небольших приростах степени конверсии, снижение коэффициентов трансляционной подвижности компонентов происходит за счет увеличения молекулярной массы макромолекул матрицы, и, как следствие, увеличения ее вязкости. На этапе II, когда в системе

начинает формироваться непрерывная сетка химических связей, наблюдается диффузионное фракционирование матрицы на гель-микрорелики-золь, а ее подвижность, фактически обеспеченная наличием золь-фракции, постепенно падает. Наконец на этапе III диффузионные процессы сводятся к эффекту набухания частично отвержденной, но уже находящейся в состоянии 3D сетки химических связей, матрицы.

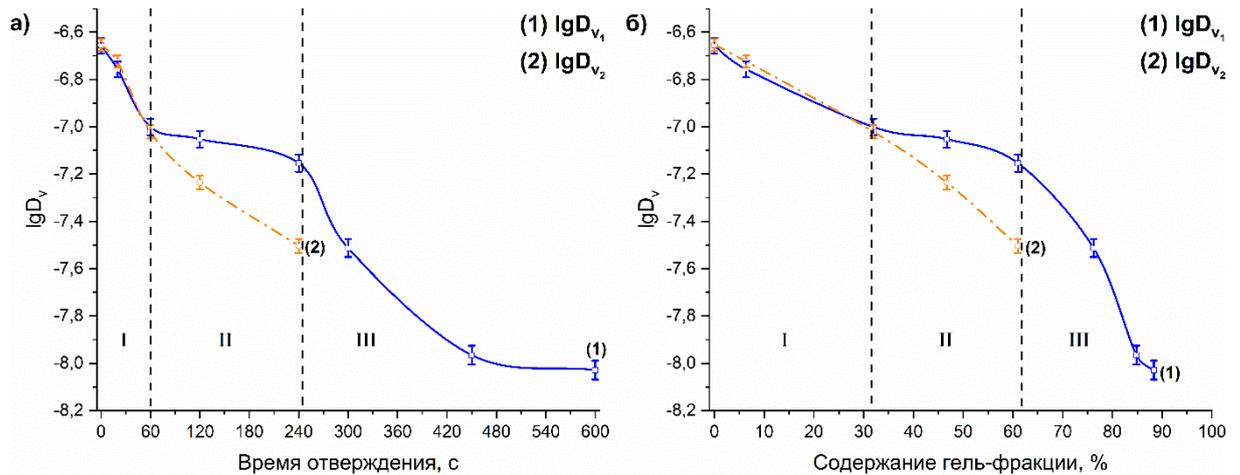


Рисунок 69 – Зависимости $\lg D_v$ от времени отверждения (а) и содержания гель-фракции (б). 1 – скорость диффузии OOS в HAS-50, 2 – скорость диффузии золь-фракции HAS-50 в OOS. Области I, II и III описаны в тексте

Для исследуемых систем OOS-50 – OOS, OOS-50 – Alk и HAS-50 – HA можно выделить все те же три этапа формирования сшитой 3D сетки химических связей (рисунки 70-72), что и для системы HAS-50 – OOS. Однако, есть и отличия, они заключаются в разных временных промежутках этапов отверждения композиций. В таблице 8 представлены коэффициенты диффузии (D_{v_1} и D_{v_2}) для четырех систем: OOS-50 – OOS, HAS-50 – OOS, OOS-50 – Alk и HAS-50 – HA измеренные на различных этапах отверждения (от 0 до 600 секунд). Анализ данных позволяет сравнить диффузионные характеристики этих систем и выявить ключевые закономерности.

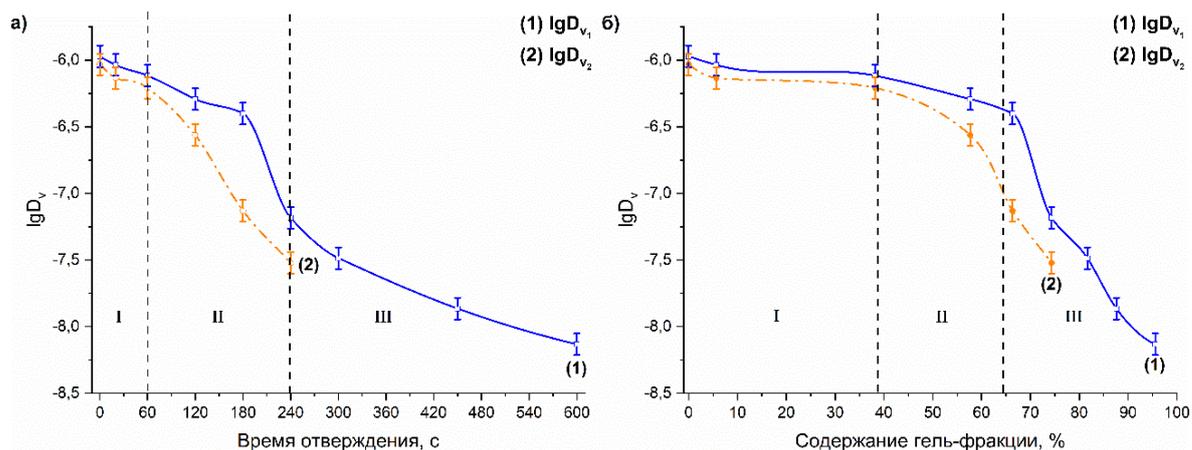


Рисунок 70 – Зависимости $\lg D_v$ от времени отверждения (а) и содержания гель-фракции (б). 1 – скорость диффузии OOS в OOS-50, 2 – скорость диффузии золь-фракции OOS-50 в OOS

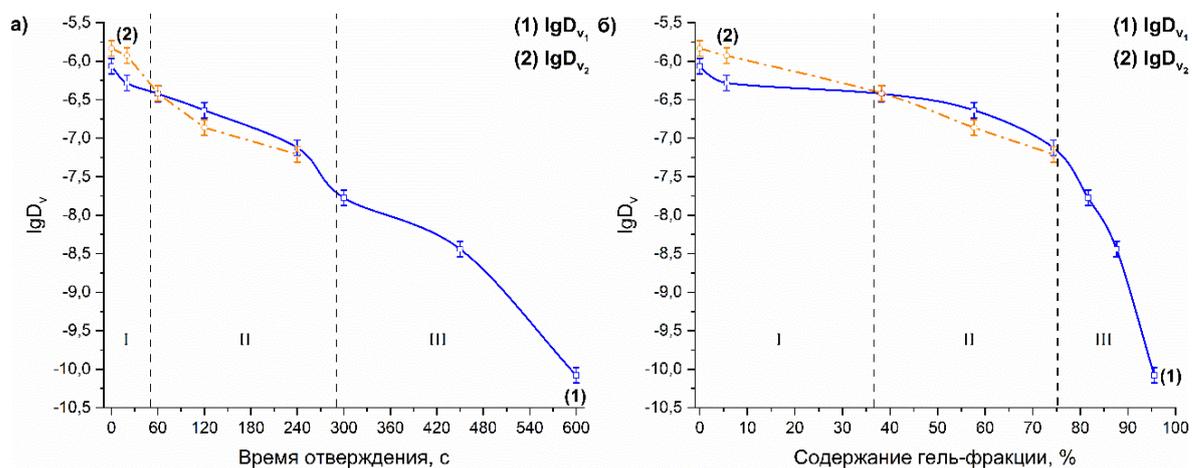


Рисунок 71 – Зависимости $\lg D_v$ от времени отверждения (а) и содержания гель-фракции (б). 1 – скорость диффузии Alk в OOS-50, 2 – скорость диффузии золь-фракции OOS-50 в Alk

Для систем HAS-50 – HA и OOS-50 – Alk на начальных этапах отверждения (при содержании гель-фракции ~40–50%) наблюдается соотношение $D_{v_1} < D_{v_2}$, что связано с высокой вязкостью олигомеров HA и Alk. Однако при воздействии УФ-излучения продолжительностью 120 секунд и более молекулярная масса модельной композиции увеличивается, что приводит к значительному снижению скорости взаимной диффузии и изменению соотношения на $D_{v_1} > D_{v_2}$. Дальнейшая кинетика взаимной диффузии описывается по аналогии с системой HAS-50 – OOS.

Таблица 8 – Коэффициенты диффузии для модельных систем

| Время отверждения, с | OOS-50 – OOS (см ² /с) | | HAS-50 – OOS (см ² /с) | | OOS-50 – Alk (см ² /с) | | HAS-50 – HA (см ² /с) | |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | Dv ₁ | Dv ₂ | Dv ₁ | Dv ₂ | Dv ₁ | Dv ₂ | Dv ₁ | Dv ₂ |
| 0 | 1,07·10 ⁻⁶ | 9,29·10 ⁻⁷ | 2,20·10 ⁻⁷ | 2,22·10 ⁻⁷ | 8,60·10 ⁻⁷ | 1,46·10 ⁻⁶ | 1,47·10 ⁻⁷ | 3,70·10 ⁻⁷ |
| 20 | 9,19·10 ⁻⁷ | 7,33·10 ⁻⁷ | 1,75·10 ⁻⁷ | 1,89·10 ⁻⁷ | 5,20·10 ⁻⁷ | 1,18·10 ⁻⁶ | 4,33·10 ⁻⁸ | 3,22·10 ⁻⁷ |
| 60 | 7,63·10 ⁻⁷ | 6,19·10 ⁻⁷ | 9,98·10 ⁻⁸ | 9,52·10 ⁻⁸ | 3,76·10 ⁻⁷ | 3,83·10 ⁻⁷ | 1,54·10 ⁻⁸ | 7,30·10 ⁻⁸ |
| 120 | 5,10·10 ⁻⁷ | 2,74·10 ⁻⁷ | 8,86·10 ⁻⁸ | 5,81·10 ⁻⁸ | 2,31·10 ⁻⁷ | 1,37·10 ⁻⁷ | 9,01·10 ⁻⁹ | 1,20·10 ⁻⁹ |
| 240 | 6,53·10 ⁻⁸ | 3,01·10 ⁻⁸ | 7,01·10 ⁻⁸ | 3,14·10 ⁻⁸ | 7,50·10 ⁻⁸ | 6,16·10 ⁻⁸ | - | - |
| 300 | 3,27·10 ⁻⁸ | - | 3,07·10 ⁻⁸ | - | 1,68·10 ⁻⁸ | - | 5,60·10 ⁻⁹ | - |
| 450 | 1,37·10 ⁻⁸ | - | 1,08·10 ⁻⁸ | - | 3,63·10 ⁻⁹ | - | 9,63·10 ⁻¹⁰ | - |
| 600 | 7,36·10 ⁻⁹ | - | 9,36·10 ⁻⁹ | - | 8,33·10 ⁻¹¹ | - | 8,33·10 ⁻¹¹ | - |

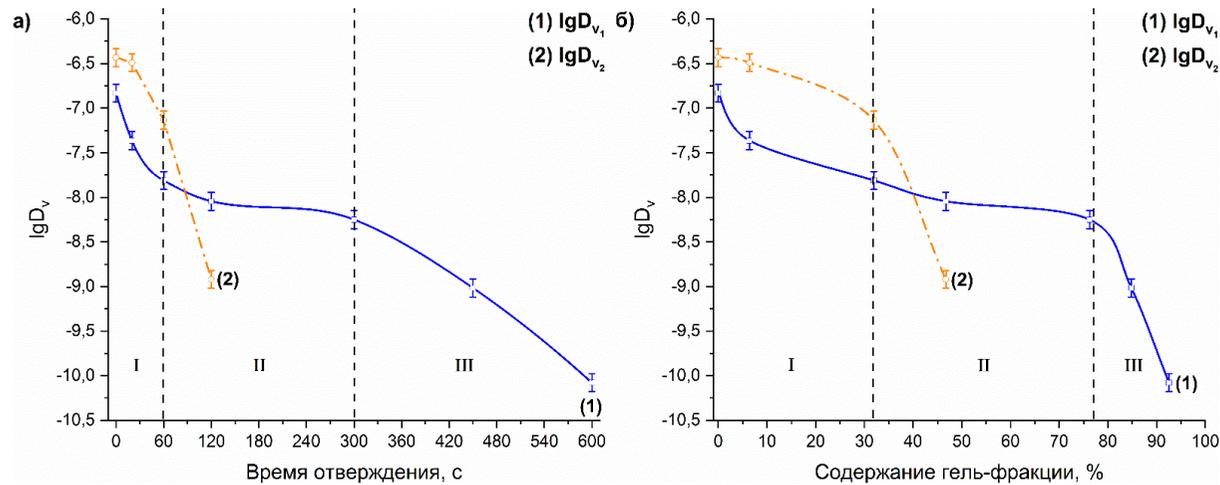


Рисунок 72 – Зависимости $\lg D_v$ от времени отверждения (а) и содержания гель-фракции (б). 1 – скорость диффузии НА в HAS-50, 2 – скорость диффузии золь-фракции HAS-50 в НА

Исследуемая система HAS-50 – НА продемонстрировала более резкое снижение коэффициента диффузии Dv_2 на первом и втором этапах отверждения (Рисунок 72) относительно системы OOS-50 – Alk (рисунок 71). Несмотря на более низкую вязкость композиций с индексом HAS, изменение подвижности в данной системе происходит более интенсивно, что связано с более высокой скоростью реакции, подтвержденной данными ИК-спектроскопии. На II и III этапах снижение коэффициентов Dv_1 и Dv_2 в системе HAS-50 – НА носит более плавный характер, чем в OOS-50 – Alk. Это различие, вероятно, связано с сегментальной подвижностью отвержденных композиций и плотностью сшивки. В частности, покрытие OOS-50 имеет более высокую плотность сшивки ($1,9 \cdot 10^{-1}$ моль сшивков/моль композиции) по сравнению с HAS-50 ($1,2 \cdot 10^{-1}$ моль сшивков/моль композиции) – приведенные данные из раздела 3.8.

Подводя итоги исследования диффузионно-транспортных характеристик УФ-отверждаемых композиций, можно сделать следующие выводы. На начальном этапе отверждения высокая концентрация и стерическая доступность функциональных групп позволяют контролировать реакцию через кинетические параметры. Скорость реакции на этом этапе зависит от таких факторов, как концентрация реагентов, мощность УФ-излучения, природа функциональных групп и тип фотоинициатора. Однако, на более высоких степенях конверсии непрореагировавшие функциональные группы могут оказаться изолированными друг от друга. В таких условиях скорость диффузии золь-фракции становится определяющим фактором для скорости всей реакции отверждения.

Учитывая, что исследуемые системы имеют высокомолекулярную природу, описание кинетики реакции отверждения может переходить из кинетической зоны в диффузионную уже при низких степенях конверсии или при незначительном содержании гель-фракции. Экспериментальные данные коэффициентов диффузии позволяют заключить, что при содержании гель-фракции более 30 % скорость сшивки будет лимитироваться скоростью диффузии алкидных олигомеров (Alk,

НА), что связано с их более низкими коэффициентами диффузии по сравнению с компонентом OOS.

3.7 Характеристика УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции на водной основе

3.7.1 Сравнение технологий получения эмульсий

Исследования УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции на водной основе также приведено в ранее опубликованной работе [186]. Для получения стабильной водной эмульсии на основе алкидно-силоксановой композиции был проведен сравнительный анализ распределения по размерам частиц для трех технологий эмульгирования (рисунок 73).

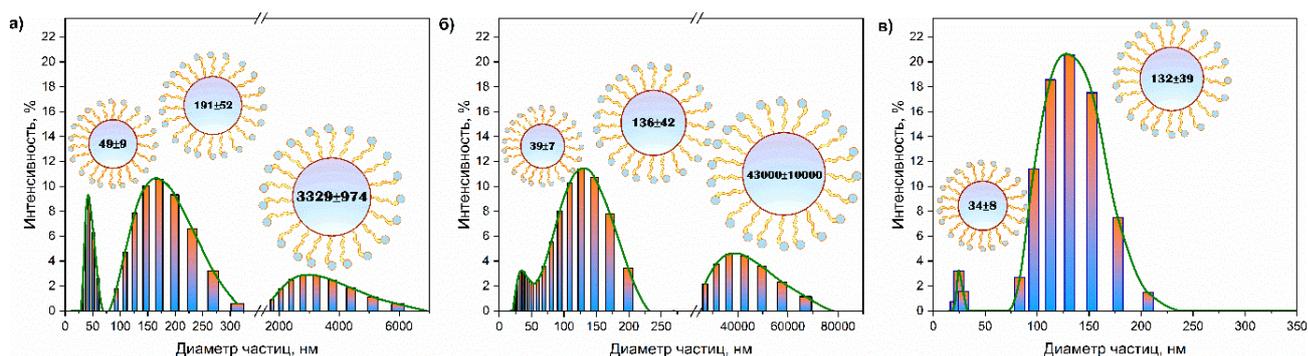


Рисунок 73 – Распределение частиц по размерам для различных технологий получения водоэмульсионных материалов; а – AS-1(прямое эмульгирование с нейтрализацией алкидного олигомера); б – AS-2 (инверсия фаз); в – AS-3 (прямое эмульгирование)

По первой технологии (AS-1) для снижения кислотности системы вводили триэтиламин в качестве нейтрализатора карбоксильных групп. По данным динамического светорассеяния определен гранулометрический состав эмульсии AS-1 (рисунок 73 а), из которого видно, что имеется три области с разным средним размером частиц. В такой системе наблюдаются агломераты с размером больше 3 микрометров, а также наблюдается увеличенное содержание фракции с размером частиц 49 нм относительно эмульсий, полученных по другим технологиям. По всей

видимости полидисперсный состав эмульсии AS-1 обусловлен введением в композицию нейтрализующего агента. Соответственно нейтрализованный алкидный олигомер имеет большее сродство с водной фазой, и доля частиц с меньшим размером увеличивается.

Ранее мы уже обсуждали данные о совместимости алкидного и силоксанового олигомеров. В данном случае введение триэтиламина придает алкидному олигомеру полярность, что препятствует его смешиванию с олигоорганосилоксаном. Это наглядно продемонстрировано на рисунке 74.

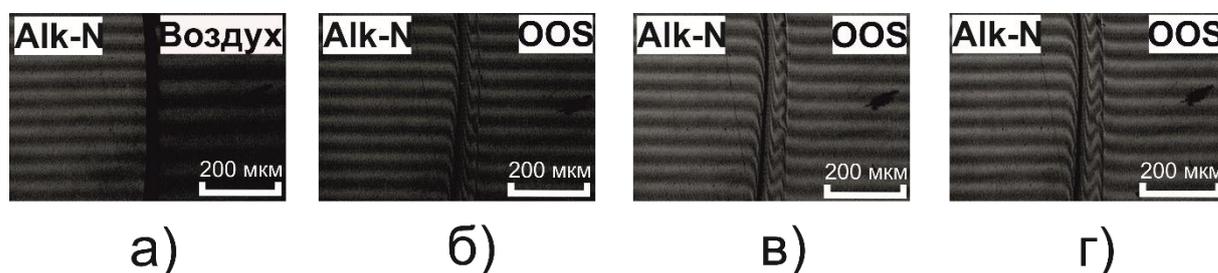


Рисунок 74 – Интерферограммы зоны взаимодействия полученные в процессе массопереноса в системе Alk_N – OOS за время: а) 0 мин. (25 °С); б) 4 мин. (25 °С) в) 6 мин. (25 °С); г) 8 мин. (25 °С)

Область «Alk-N» на интерференционной картине соответствует нейтрализованному триэтиламино алкидному олигомеру, а область «OOS» – чистому меркапто-олигоорганосилоксану. Между ними находится зона взаимной диффузии, которая формируется при контакте компонентов системы. Как видно из эксперимента, в процессе массопереноса не наблюдается полного растворения компонентов Alk-N и OOS, что подтверждается наличием четкой фазовой границы (рисунок 74 б, в, г). Это свидетельствует о несовместимости данных компонентов в исследуемых условиях.

Эмульсию AS-2 получали методом инверсии фаз. Наличие агломератов >43 мкм (рис. 73 б) объясняется высокой начальной вязкостью и неполной фазовой инверсией.

Эмульсия AS-3, полученная прямым эмульгированием при 60°С, показала бимодальное распределение частиц (рисунок 73 в):

- Основная фракция (132 нм)
- Мелкие частицы (34 нм, <10%), вероятно алкидная фаза

Наличие наноразмерных частиц (30-40 нм) может повышать устойчивость системы, образуя структурно-механический барьер против коагуляции. Микроэмульсии, формирующиеся вокруг основных частиц, создают защитный слой, стабилизируя коллоидную систему.

3.7.2 Влияние температуры на процесс эмульгирования

Для дальнейших исследований процесса эмульгирования была выбрана технология 3, где мы оценивали влияние температуры на размер получаемых капель органической фазы. На рисунке 75 представлено сравнение распределения частиц по размерам в зависимости от температуры эмульгирования. Процесс получения УФ-отверждаемого алкидно-силоксанового водоэмульсионного материала проводили по технологии прямого эмульгирования при температуре 20, 40 и 60 °С.

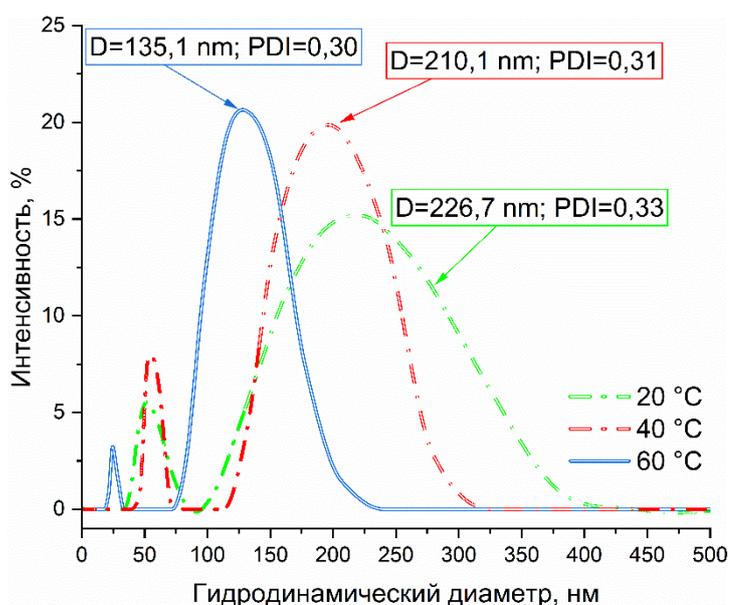


Рисунок 75 – Сравнение распределения частиц по размерам в зависимости от температуры эмульгирования

При увеличении температуры эмульгирования происходит уменьшение гидродинамического диаметра частиц с 226,7 нм до 132,4 нм, а также снижается полидисперсность системы в виду снижения вязкости органической фазы. Наилучшие результаты распределения частиц по размерам наблюдались при проведении процесса эмульгирования при температуре 60 °С. Повышение температуры эмульгирования благоприятно сказывается на распределение частиц по размерам, однако дальнейшее повышение температуры может привести к интенсивному испарению воды и изменению баланса между органической и водной составляющей эмульсии.

Полученные эмульсии дополнительно исследовались на определение дзета-потенциала (таблица 9).

Таблица 9 – Значения дзета-потенциала полученных эмульсий

| Эмульсия | Температура, °С | Дзета-потенциал, мВ |
|----------|-----------------|---------------------|
| AS-2 | 60 | -9,89±0,17 |
| AS-3.1 | 20 | -11,51±0,13 |
| AS-3.2 | 40 | -10,36±0,25 |
| AS-3.3 | 60 | -11,14±0,17 |

ζ-потенциал отражает стабильность коллоидных систем: значения выше +30 мВ или ниже -30 мВ указывают на высокую устойчивость. В нашем исследовании эмульсии показали ζ-потенциал в диапазоне -9...-11 мВ, что соответствует нейтральным системам. Аналогичные результаты наблюдались для алкидных эмульсий с неионогенными ПАВ в литературных данных.

Примечательно, что эмульсия, полученная по технологии 1 с нейтрализующим агентом, полностью разрушилась в течение недели, что подтверждает непригодность данного метода для стабилизации подобных систем.

Невысокие значения ζ-потенциала мы связываем с использованием ПАВ различной природы. Идеализированно можно представить частицу эмульсии, окруженную защитным коллоидом в виде поливинилового спирта, неионогенным ПАВ в виде ОП-7 и анионным ПАВ в виде ЛС (рисунок 76).

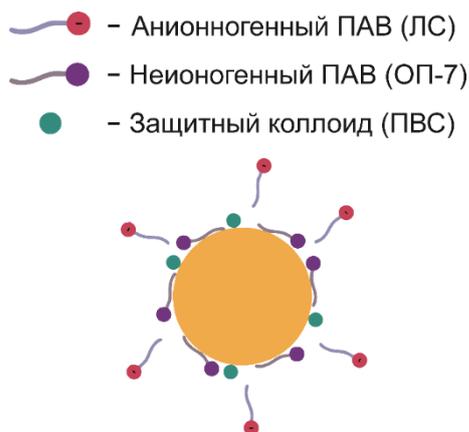


Рисунок 76 – Предположительная схема частицы эмульсии

Использование малых концентраций анионного ПАВ будет обуславливать образование небольшого двойного электрического слоя и как следствием невысоких значений ζ -потенциала. К тому же в работе используется неионогенный ПАВ и ПВС в качестве защитного коллоида, которые могут экранировать поверхностный заряд и снижать значения ζ -потенциала [187–190]. Также, как показано на рисунке 76 ОП-7 и ПВС будут адсорбироваться на поверхности частицы, что позволяет предотвратить флокуляцию капель эмульсии за счет стерических, а не электростатических взаимодействий [33, 191]. Следовательно, наличие неионогенных ПАВ и низкая концентрация анионного ПАВ будут являться причиной заниженных значений ζ -потенциала, при этом в дальнейшем методом ДРС будет показана неплохая стабильность полученной эмульсии (раздел 3.7.3).

На основе проведенного анализа мы остановились на эмульсии AS-3.3, показавшей наиболее узкое распределение частиц по размерам и в дальнейшем проводили более подробное исследование свойств данной системы.

3.7.3 Исследование устойчивости УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой эмульсии

Агрегативную устойчивость эмульсии при хранении AS-3.3 оценивали по изменению распределения частиц по размерам. Методом динамического рассеяния света были определены размеры частиц эмульсии и их распределение при хранении

материала в течение 7, 14, 28, 45 и 90 дней. Эмульсию AS-3.3 хранили в плотно закрытой банке из темного стекла.

Исследование стабильности эмульсии при хранении показали неплохой результат исходя из диаграмм распределения частиц по размерам, представленных на рисунке 77. Вплоть до 14 дней (рисунок 77 а, б, в) гранулометрический состав эмульсии имеет достаточное узкое распределение и размер частиц основной фракции находится в диапазоне от 129 до 136 нм. Спустя 28 дней (рисунок 77 г) AS-3.3 имеет размер частиц сопоставимый с частицами только что полученной эмульсии, однако происходит незначительно уширение пика, соответствующего основной фракции частиц. Результаты динамического светорассеяния после 45 и 90 дней хранения эмульсии (рисунок 77 д, е) свидетельствуют о несущественном увеличении полидисперсности системы и появлении частиц с размером более 100 мкм. Наличие таких крупных частиц не превышает 5 % от всего гранулометрического состава и надо полагать их появление связано с отбором проб в процессе изучения свойств эмульсии.

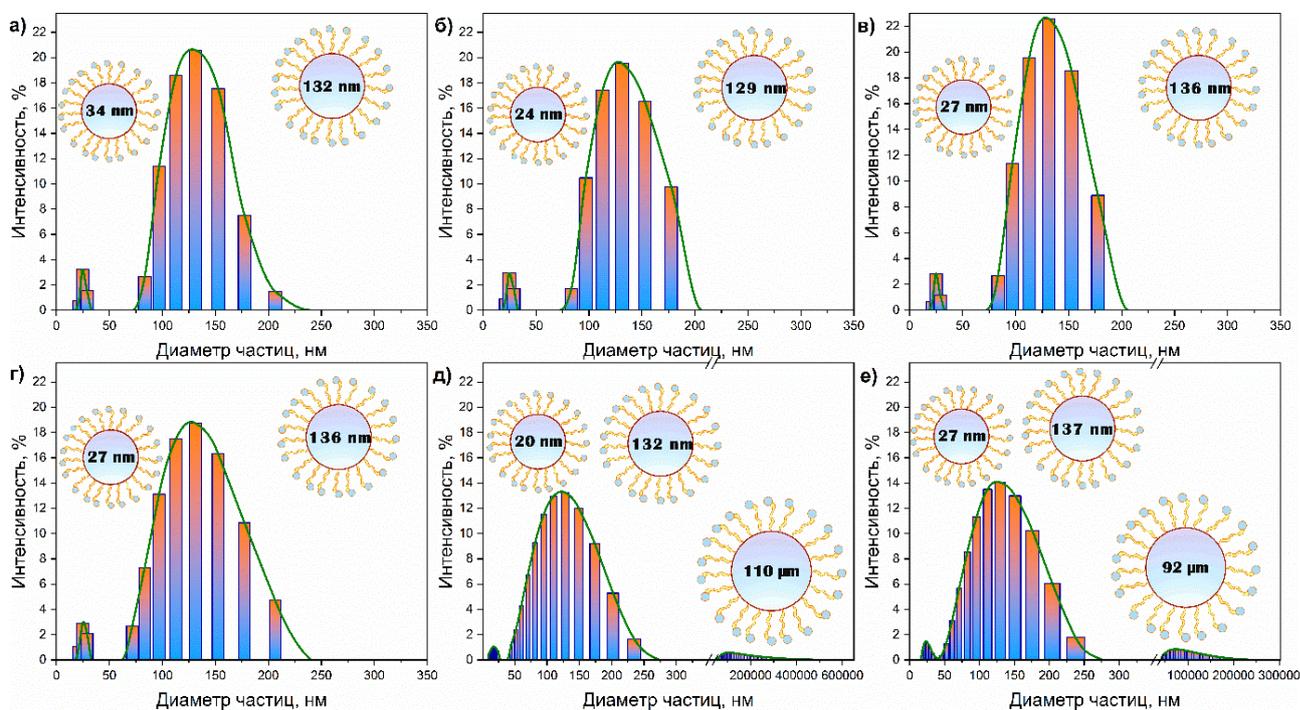


Рисунок 77 – Распределение частиц по размерам при различном времени хранения: а) 0 суток; б) 7 суток; в) 14 суток; г) 28 суток; д) 45 суток; е) 90 суток

В целом увеличение дисперсности системы при хранении можно связать с коагуляцией мелких частиц с размерами 20-35 нм в более крупные, такой процесс происходит до определённого равновесия, который устанавливается спустя 45 дней после получения водной эмульсии.

Аналогичным образом оценивали размер частиц после центрифугирования и циклов перепада температур. В целом полученную эмульсию можно назвать устойчивой к центрифугированию. Стоит отметить, что после центрифугирования все образцы эмульсии встряхивались и перемешивались стеклянной палочкой для более точного определения изменения гранулометрического состава, с целью поднять со дна скоагулировавшие частицы дисперсной фазы, если такие имелись. Образцы до и после испытания были идентичными по внешнему виду и средний размер частиц составлял в районе 130-140 нм при всех режимах испытания. На рисунке 78 представлено сравнение распределения частиц по размерам эмульсии AS-3.3 после центрифугирования при различных условиях.

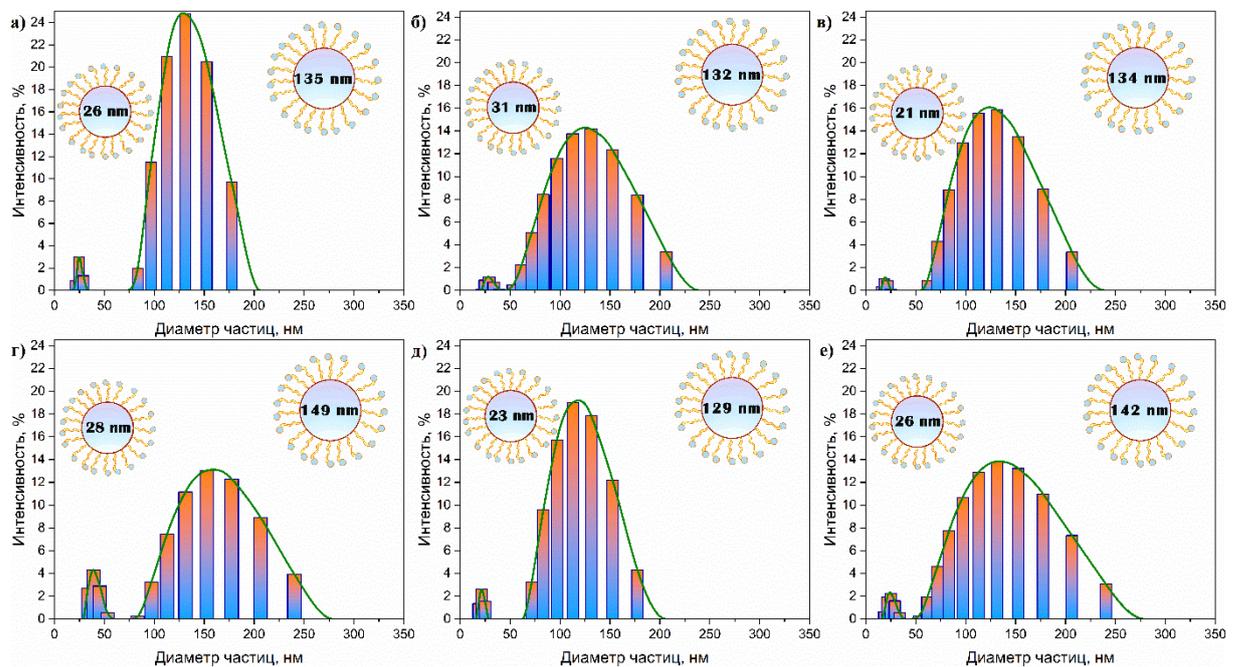


Рисунок 78 – Сравнение распределения частиц по размерам после центрифугирования: а) 5 минут (6000 об/мин.); б) 10 минут (6000 об/мин.); в) 15 минут (6000 об/мин.); г) 20 минут (6000 об/мин.); д) 30 минут (6000 об/мин.); е) 30 минут (10000 об/мин.)

Визуально наблюдалось разделение водной и органической фазы, наличие вверху пробирки водного слоя (~ 2-3 мм) говорит от неустойчивости системы при таких условиях испытания. Однако после перемешивания и определения гранулометрического состава можно предположить, что равновесие в системе может восстанавливаться механическим воздействием. Исходя из проведенного эксперимента можно констатировать факт высокой устойчивости эмульсии AS-3.3 к действию центробежных сил, таким образом можно спрогнозировать устойчивое поведение системы в экстремальных условиях (например, при длительном хранении или перевозке).

При испытании коллоидной системы на устойчивость к перепаду температур средний размер частиц основной фракции увеличивался в зависимости от количества циклов. После первого цикла замораживания-оттаивания средний размер частиц составил 182 нм, после 2 и 3 цикла размер частиц основной фракции составлял 320-370 нм и наибольший размер частиц был зафиксирован после 4 циклов испытания – 619 нм (рисунок 79).

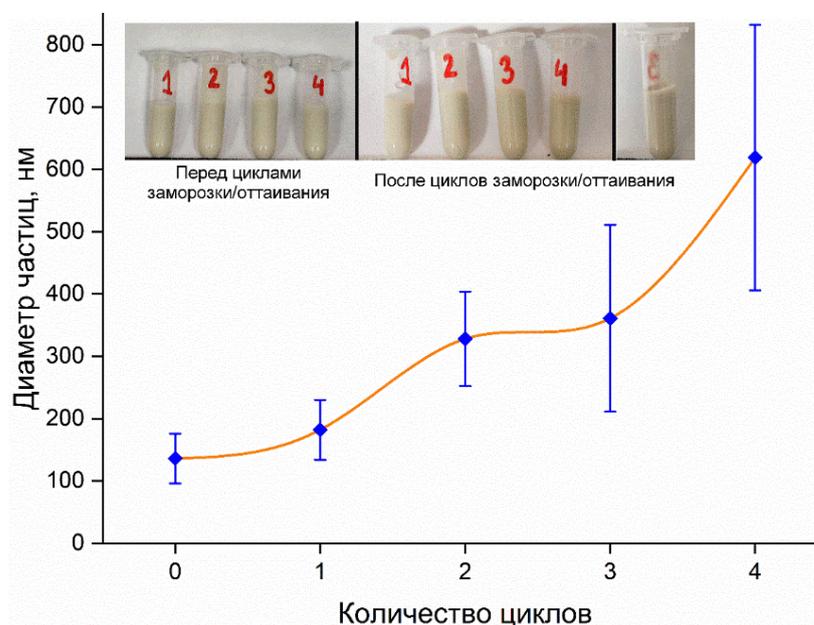


Рисунок 79 – Изменение размера частиц в зависимости от количества циклов «замораживания-оттаивания»

Однако, стоит отметить, что уже после первого цикла эмульсия частично теряла текучесть и на графике распределения частиц по размерам наблюдались

агломераты с размеров частиц от 1 до 76 мкм. Также на рисунке 79 представлены фотографии до и после испытания эмульсии к перепаду температур, во всех случаях наблюдается выделение отдельных фаз в виде капелек воды и образование «комочков» органической составляющей.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что исследуемая эмульсия демонстрирует высокую устойчивость к механическим воздействиям, сохраняя стабильность при центрифугировании до 10000 об/мин. Однако при температурных перепадах, в частности при замораживании, наблюдается полная дестабилизация системы. Критическим фактором выступает образование кристаллов льда, которые, разрастаясь, механически сжимают капли дисперсной фазы. Этот процесс приводит к разрушению стабилизирующих адсорбционно-сольватных слоев, что в свою очередь вызывает коалесценцию капель и последующее расслоение эмульсии. Полученные результаты четко дифференцируют устойчивость системы к различным видам внешних воздействий.

Исследования седиментационной устойчивости полученных эмульсий показали хорошие результаты. Оптическая плотность разбавленной эмульсии перед началом эксперимента составила 0,548. В последствие выдержки во времени значение оставалось неизменным вплоть до 3 месяцев. Следовательно, в процессе хранения водоземulsionных материалов не происходит оседания частиц органической фазы. Это можно объяснить разностью диффузионного и седиментационного потока. В случае седиментационно устойчивых систем диффузионный поток должен быть численно больше седиментационного, что характерно для ультрамикроретерогенных систем (от 1 до 100 нм) [192]. В нашем случае полученную эмульсию нельзя четко отнести к таким системам, но наличие частиц с близким гидродинамическим диаметром может оказывать влияние на седиментационную устойчивость материала в целом.

3.7.4 Формирование покрытий из эмульсии

Покрытия на основе алкидно-силоксановой водной эмульсии получали в два этапа, сначала сушили пластинки с нанесенным материалом при 40 °С до полного испарения воды. Процесс сушки контролировали с помощью ИК-спектроскопии по исчезновению пика при 3300-3600 см^{-1} соответствующему валентным колебаниям О–Н связи. На рисунке 80 представлены ИК-спектры неотвержденной композиции при различном времени сушки. На представленном графике наблюдается постепенное исчезновение пика при 3300-3400 см^{-1} , после 20 минут сушки в неотвержденном покрытии остается небольшое количество влаги, что также можно наблюдать визуально из-за мутно-белого оттенка поверхности. При времени сушки 30 и более минут пик, соответствующий колебаниям О-Н связи исчезает, что свидетельствует об полном удалении влаги из покрытия.

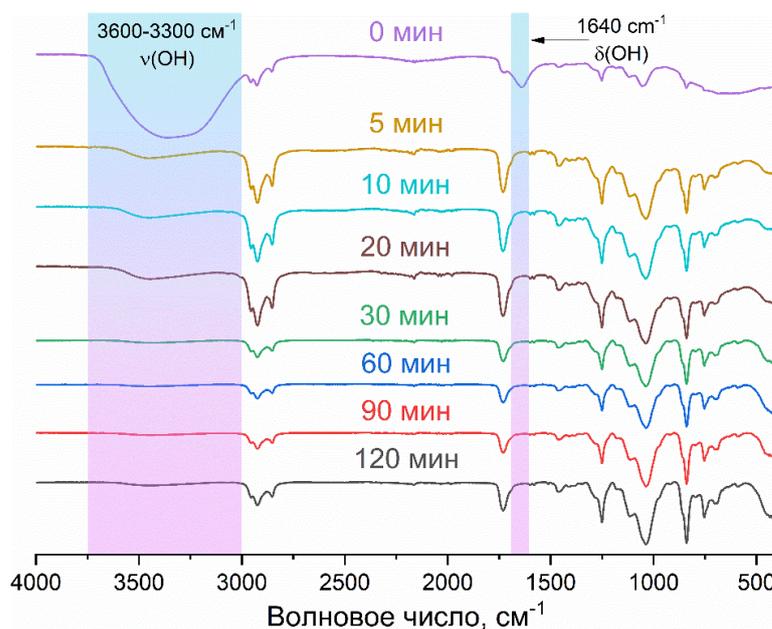


Рисунок 80 – ИК-спектры неотвержденного покрытия при различном времени сушки

Также можно наблюдать исчезновение пика при 1640 см^{-1} , который соответствует деформационным колебаниям ножничного типа. В результате эксперимента удалось установить оптимальное время сушки при 40°С, для дальнейших исследований покрытия сушили в течение 1 часа.

На втором этапе помещали пластинки под УФ-лампу и проводили реакцию тиол-еновой сшивки в течение различного времени. Процесс отверждения контролировали по содержанию гель-фракции в покрытии и с помощью ИК-спектроскопии. На рисунке 81 представлен ИК-спектр неотвержденной композиции и покрытия (а), а также зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения (б) [186]. ИК-спектры неотвержденной композиции после сушки и нанесения покрытия (рисунок 81 а) практически совпадают, за исключением пика при 3010 см^{-1} . Этот пик обусловлен с *цис*-колебаниями связи $\text{H}-\text{C}=\text{C}-$ в жирнокислотном остатке алкидного олигомера.

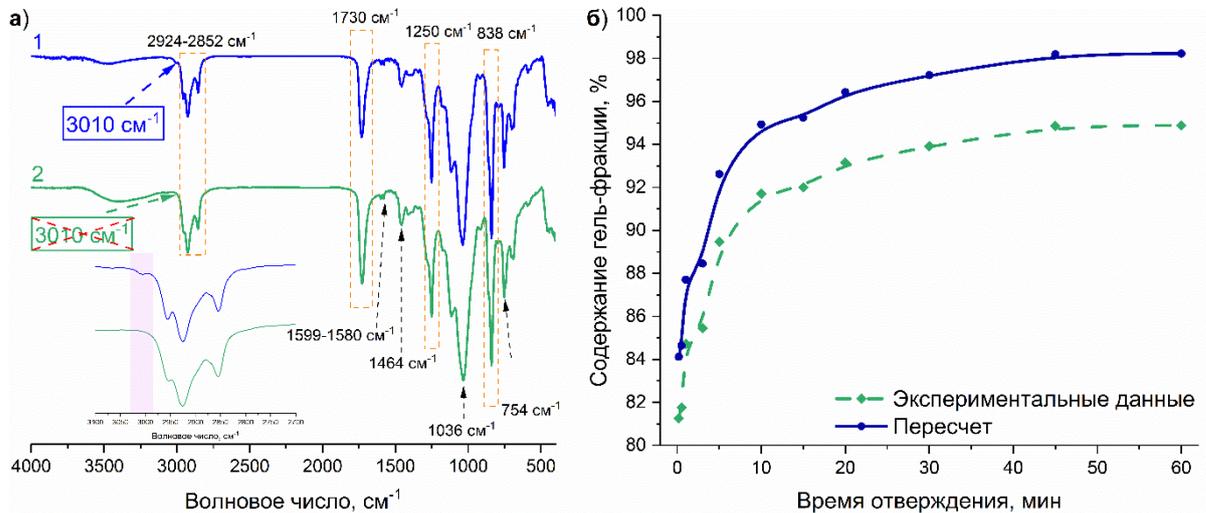


Рисунок 81 – ИК-спектр неотвержденной композиции (1) и покрытия (2) (а), зависимость содержания гель-фракции в покрытии от времени отверждения (б)

Схематично весь процесс формирования покрытия из УФ-отверждаемой композиции на водной основе изображен на рисунке 82.

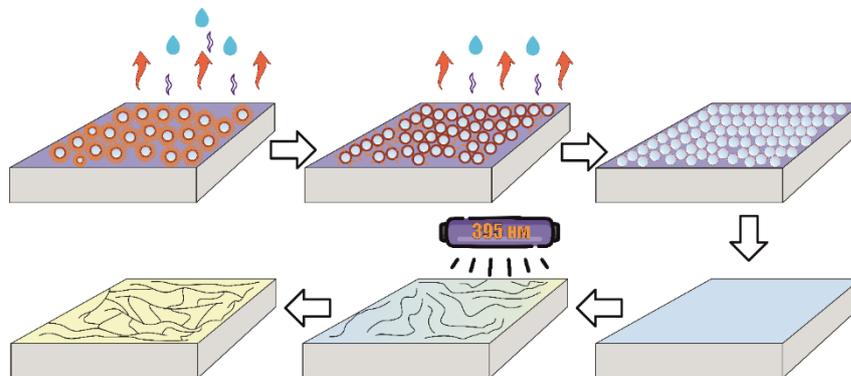


Рисунок 82 – Формирование покрытий из УФ-отверждаемых водных эмульсий

Фактически полученные результаты содержания гель-фракции в покрытиях были пересчитаны с учетом содержащихся в эмульсии добавок (ПАВ, стабилизатор, пеногаситель), потенциально вымываемых экстрагентом. Кривая содержания гель-фракции носит не линейный характер (рисунок 81 б), в начале (до 5 минут) наблюдается резкий рост не растворимой фазы. После 10 минут воздействия УФ-излучения на поверхность композиции содержание гель-фракции практически перестает изменяться и выходит на плато. Таким образом можно сказать, что происходит полное отверждение по реакции тиол-еновой сшивки, а содержание гель-фракции составляет 98%.

3.8 Термические свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий

Одним из важнейших аспектов, определяющих практическую применимость полимерных материалов, в том числе гибридных алкидно-силоксановых покрытий, являются их термические свойства. Эти свойства напрямую влияют на устойчивость материалов к воздействию высоких температур, их долговечность и функциональность в различных условиях эксплуатации. В данном разделе представлены результаты комплексного исследования термических характеристик гибридных покрытий с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Особое внимание уделено оценке теплостойкости материалов, которая определяется температурой стеклования (T_c). Температура стеклования является ключевым параметром, отражающим релаксационный переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное (вязкотекучее). Этот переход связан с появлением или исчезновением сегментальной подвижности макромолекул [118]. Значение T_c зависит от множества факторов, включая степень отверждения материала, плотность сшивки, молекулярную массу межузловых участков цепи, функциональность узлов и их количество.

На первом этапе исследования были изучены исходные олигомеры. На рисунке 83 представлены кривые ДСК, полученные для алкидных олигомеров Alk,

НА и олигоорганосилоксана (OOS). Температура стеклования ТГМ-3, используемого в качестве одного из компонентов, была определена на основе литературных данных, так как его экспериментальное исследование не проводилось.

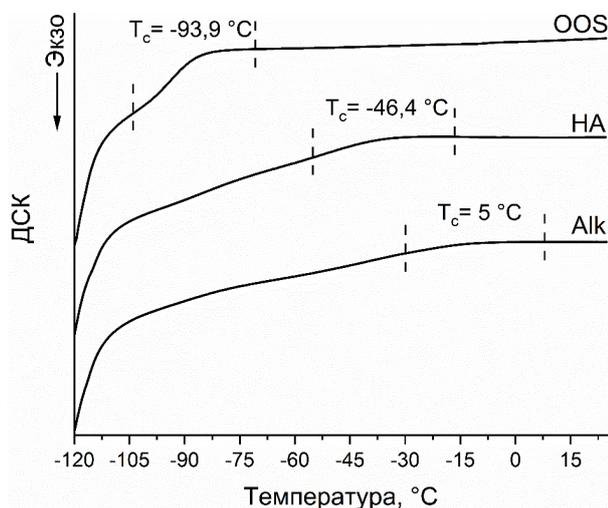


Рисунок 83 – Кривые ДСК для исходных олигомеров

Результаты исследования температуры стеклования олигомеров, использованных в работе, продемонстрировали хорошую согласованность с литературными данными для соединений аналогичной структуры. В частности, было установлено, что меркапто-олигоорганосилоксан характеризуется низкой температурой стеклования ($T_c = -93,9 \text{ °C}$), что обусловлено высокой подвижностью связей Si-O, а также относительно низкой молекулярной массой данного соединения [193].

Согласно исследованиям Иклядиуса и его коллег, температуры стеклования гиперразветвленных алкидных олигомеров, синтезированных на основе льняного, соевого и подсолнечного масел, находятся в диапазоне от -5 до -30 °C [60]. В нашем случае гибридный алкидно-силоксановый олигомер (НА) демонстрирует несколько более низкую температуру стеклования ($T_c = -46,4 \text{ °C}$). Это различие может быть объяснено особенностями состава жирных кислот, который варьируется в зависимости от типа используемого масла, а также различной степенью замещения гиперразветвленного полиэфира.

Alk показал максимальную температуру стеклования ($T_c = 5,0 \text{ }^\circ\text{C}$) среди исследованных образцов. Это связано с использованием фталевого ангидрида при синтезе: ароматические соединения придают полимеру жесткость и ограничивают подвижность сегментов, что повышает T_c по сравнению с алифатическими аналогами.

Следующим этапом были изучены свойства гибридных покрытий, полученных тиол-еновой сшивкой под действием ультрафиолетового излучения. На рисунке 84 представлены кривые ДСК для композиций на основе пентафталевого и гиперразветвленного алкида.

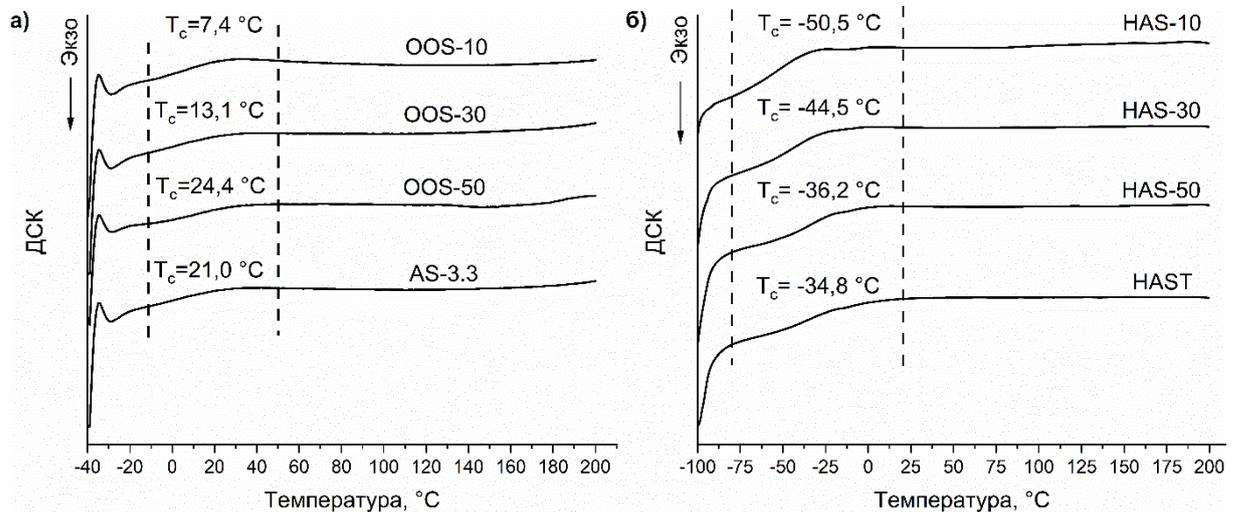


Рисунок 84 – Кривые ДСК покрытий на основе Alk (а) и HA (б)

Результаты ДСК-анализа выявили четкую зависимость температуры стеклования от содержания OOS в композициях: с ростом концентрации меркапто-олигоорганосилоксана до 50% наблюдается монотонное увеличение T_c для всех систем. Максимальные значения T_c зафиксированы при 50%-ном содержании OOS как для покрытий на основе Alk, так и на основе HA. Однако между этими системами обнаружены принципиальные различия: композиции Alk демонстрируют положительные значения T_c в диапазоне $+7...+25^\circ\text{C}$, тогда как системы HA характеризуются отрицательными температурами стеклования ($-50...-35^\circ\text{C}$), что обусловлено разной молекулярной архитектурой и гибкостью цепей исходных олигомеров.

Для того, чтобы оценить разницу в значениях температур стеклования неотвержденных композиций и покрытий на их основе был произведен расчет эффективной температуры стеклования ($T_{\text{эф.с.}}$) по формуле 16.

$$T_{\text{эф.с.}} = \sum T_{c_i} \cdot \omega_i \quad (16),$$

где T_{c_i} – температура стеклования чистого олигомера, °С; ω_i – массовая доля олигомера в композиции.

Также была рассчитана плотность сшивки с использованием уравнения ДиМарцио (формула 17), что позволило провести сравнительный анализ для полученных покрытий. Этот подход основан на взаимосвязи между температурой стеклования и плотностью сшивки, что дает возможность оценить влияние степени сшивки на термические свойства материалов.

$$T_c = \frac{T_c^0}{1 - K_2 \cdot X} \quad (17),$$

где T_c – стеклование сшитого полимера, К; T_c^0 – стеклование неотвержденной композиции, К; K_2 – константа для сшитых систем; X – плотность сшивок, определяемая как мольная доля сшивок к молям полимерного сегмента.

Константа K_2 , которая отражает влияние сшивок на температуру стеклования, соответствует отношению энергий решетки в уравнении ДиБенедетто. Это предполагает, что участок сшивки остается неподвижным при температуре стеклования. ДиБенедетто определил значение $K_2=1,2$ для системы стирол/дивинилбензол и высказал предположение, что эта величина может быть применима и для многих сшитых полимеров [194, 195]. Более того, в ряде исследований для расчета плотности сшивок используется именно это значение K_2 , что позволяет проводить сравнение экспериментальных данных с литературными. В связи с этим в работе также использовали значение равное 1,2.

Температуру стеклования ТГМ-3 принимали равную -86,1 °С основываясь на литературный источник [196]. Данные о температурах стеклования для композиций

и покрытий на их основе, а также плотности сшивки представлены в таблице 10. Данные показывают, что плотность сшивки (X) в гибридных покрытиях возрастает с увеличением содержания OOS для обоих типов алкидных олигомеров. Максимальная степень сшивки достигается при соотношении компонентов 1 к 1, когда предположительно все функциональные группы участвуют в образовании полимерной сети. Отклонение от стехиометрии приводит к пластифицирующему эффекту: избыточный компонент снижает T_c , увеличивая подвижность цепей и уменьшая жесткость материала, что также характерно для тиол-еновых систем [197].

Таблица 10 – Температуры стеклования неотвержденных композиций и покрытий

| Композиция | $T_{эф.с}$, °C | Покрытие | T_c , °C | X , моль/моль |
|------------|-----------------|----------|------------|---------------------|
| OOS-10 | -4,9 | OOS-10 | 7,4 | $3,6 \cdot 10^{-2}$ |
| OOS-30 | -24,7 | OOS-30 | 13,1 | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
| OOS-50 | -44,5 | OOS-50 | 24,4 | $1,9 \cdot 10^{-1}$ |
| AS-3.3 | -44,5 | AS-3.3 | 21,0 | $1,8 \cdot 10^{-1}$ |
| HAS-10 | -51,2 | HAS-10 | -50,5 | $2,4 \cdot 10^{-3}$ |
| HAS-30 | -60,7 | HAS-30 | -44,5 | $5,9 \cdot 10^{-2}$ |
| HAS-50 | -70,2 | HAS-50 | -36,2 | $1,2 \cdot 10^{-1}$ |
| HAST | -75,0 | HAST | -34,8 | $1,4 \cdot 10^{-1}$ |

Результаты исследования демонстрируют, что системы на основе пентафталевого алкида при содержании OOS 10-30% характеризуются значительно более высоким значением X по сравнению с гиперразветвленными аналогами. Однако при достижении 50% содержания OOS разница между составами OOS-50 ($1,9 \cdot 10^{-1}$ моль сшивок/моль композиции) и HAS-50 ($1,2 \cdot 10^{-1}$ моль сшивок/моль композиции) становится несущественной, что объясняется приближением к стехиометрическому соотношению компонентов.

Следует отметить, что эмульсионное покрытие AS-3.3 показало несколько меньшую плотность сшивки относительно OOS-50, что связано с влиянием ПАВ и технологических добавок на процесс формирования полимерной сети.

Сравнение с литературными данными [107] показало преимущество тиол-енового механизма сшивки ($X=0,12-0,19$ моль сшивок/моль композиции) перед традиционной окислительной полимеризацией ($X=0,07-0,08$ моль сшивок/моль композиции), за исключением составов с низким содержанием OOS (10-30%). Полученные результаты подтверждают эффективность использования тиол-еновой химии для создания гибридных алкидно-силоксановых полимеров с контролируемой структурой сетки.

Композиции HAS демонстрируют низкие температуры стеклования ($-50...-35^{\circ}\text{C}$), что делает их перспективными для создания морозостойких покрытий. Такие значения T_g свидетельствуют о высокой сегментальной подвижности полимерных цепей, обеспечивающей сохранение эластичности и устойчивости к растрескиванию при экстремально низких температурах. Эти характеристики особенно ценны для применения в условиях крайнего севера, где традиционные покрытия теряют функциональность из-за хрупкости.

Хотя для арктических зон (до -70°C) требуются материалы с более низкой T_g (например, эпоксидно-уретановые связующие с $T_g \approx -75^{\circ}\text{C}$ [198]), композиции HAS оптимально подходят для субарктических регионов. Их способность сохранять гибкость и целостность при значительных температурных перепадах открывает перспективы для защиты конструкций и оборудования в суровых климатических условиях.

Для исследования термической стойкости покрытия на основе композиций были исследованы с помощью ТГА. На рисунке 85 представлены кривые термического анализа для покрытий с индексом OOS. Все полученные термогравиметрические кривые для покрытий демонстрируют схожий характер деструкции. Однако существенное отличие в поведении при деструкции наблюдается только для олигомера OOS. Это связано с тем, что OOS, в отличие от остальных покрытий, исследовался в жидком состоянии, поскольку он не способен образовывать сшитый полимер. Такая особенность OOS объясняет его уникальный

характер деструкции по сравнению с другими материалами, которые формируют полимерную сетку.

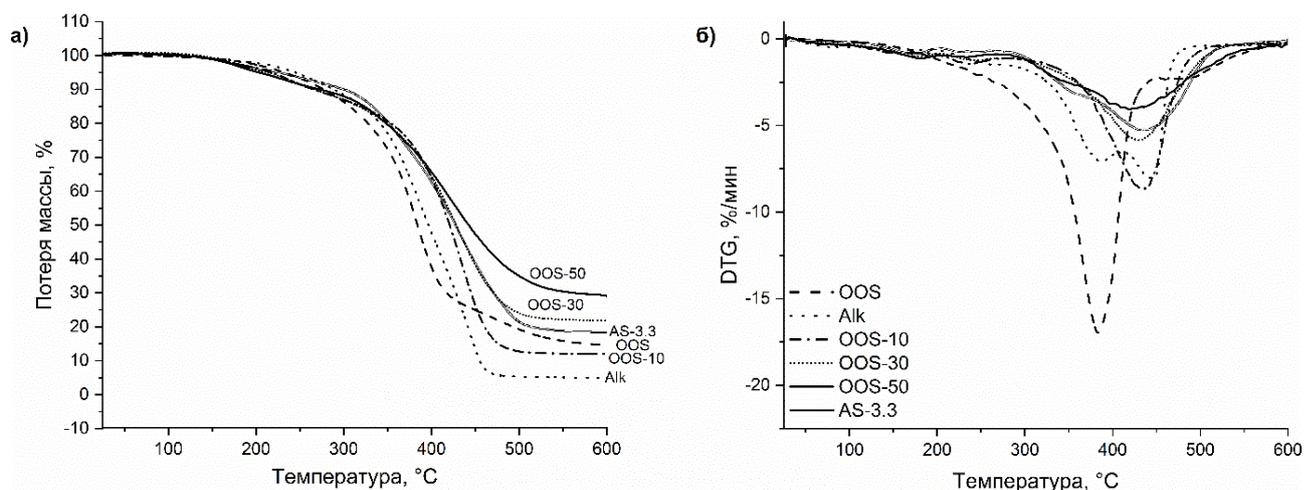


Рисунок 85 – Зависимости потери массы (а) и DTG (б) от температуры для покрытий на основе композиций «OOS»

Термическая деградация олигомера OOS представляет собой двухэтапный процесс разложения. На первом этапе максимальное изменение массы наблюдается при температуре около 380 °C с потерей массы 53 %, что, вероятно, связано с деструкцией углеродных заместителей при атоме кремния. На втором этапе максимальная потеря массы происходит при температуре ~ 465 °C, что, предположительно, свидетельствует о разрушении связей Si-O в кремнийорганической цепи олигомера OOS.

Деградация всех отвержденных покрытий на основе Alk представляет собой трехстадийный термический процесс, включающий два незначительных участка потери массы и одну стадию значительной деградации. На первом этапе максимальное изменение массы наблюдается при температуре около 180 °C, где потеря массы составляет примерно 2-3 %. Этот этап можно связать с испарением остаточного количества толуола, оставшегося в покрытии после отверждения. Кривая, соответствующая покрытию на основе алкидного олигомера (Alk), демонстрирует наименьшую потерю массы на этом этапе. Это объясняется тем, что алкидно-силоксановые композиции отверждались при комнатной температуре под воздействием УФ-облучения, что способствовало быстрому образованию

трехмерной сетки и затрудняло удаление органического растворителя из пленки. В то же время алкидный олигомер отверждался при повышенных температурах, что обеспечило более полное удаление растворителя.

Второй этап потери массы (7-10 %) наблюдается в температурном диапазоне 210-260 °С и связан с углубленными процессами поликонденсации алкидного олигомера, сопровождающимися выделением воды.

Третий этап деградации характеризуется максимальным изменением массы при температуре около 430 °С. На начальной стадии этого этапа (~ 320 °С) происходит разрушение тиоэфирной связи, образованной в процессе отверждения композиций. Это связано с тем, что энергия разрыва связи С-S составляет примерно 260-294 кДж/моль, что делает её «слабым местом» в структуре трехмерной сетки химических связей. При дальнейшем повышении температуры начинается разрушение более прочных связей С-С и С-О, энергия диссоциации которых составляет ~377 кДж/моль и ~386 кДж/моль соответственно. Параллельно происходит деструкция кремнийорганической составляющей трехмерной сетки: сначала отщепляются углеводородные радикалы, а затем происходит частичное или полное разрушение полимерной цепи с образованием SiO₂.

Деградация отвержденных покрытий, полученных из безрастворительных композиций на основе гиперразветвленного алкидного олигомера, представляет собой двухстадийный термический процесс, включающий начальную незначительную потерю массы (6-12%) в диапазоне 150-260°С, обусловленную углубленной поликонденсацией олигомера с выделением воды, и последующую интенсивную деструкцию при 260-520°С, связанную с разрывом тиоэфирных связей, углеводородного скелета и кремнийорганического олигомера (рисунок 86). Экспериментальные данные демонстрируют сходный характер деградации покрытий на основе пентафталевого и гиперразветвленного олигомеров, однако между ними наблюдаются определенные различия, представленные в таблице 11.

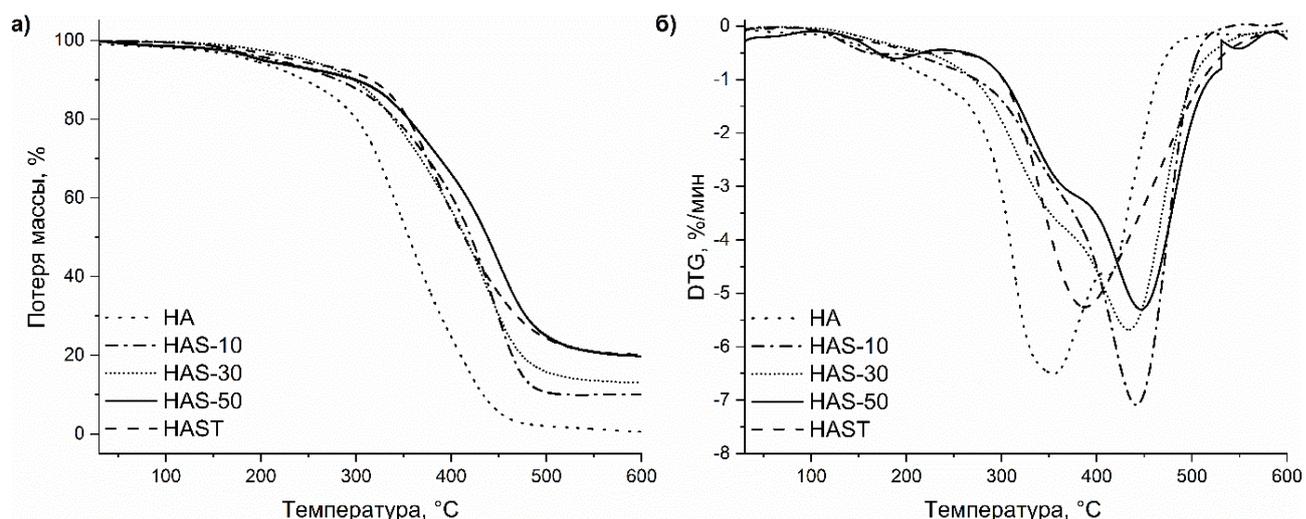


Рисунок 86 – Зависимости потери массы (а) и DTG (б) от температуры для покрытий на основе композиций «HAS»

Результаты экспериментальных данных, представленных в таблице 11, демонстрируют общую закономерность: увеличение содержания меркапто-олигоорганосилоксана (OOS) в композициях приводит к повышению термической стойкости покрытий как на основе пентафталевого, так и гиперразветвленного алкидного олигомера.

Таблица 11 – Результаты исследования ТГА

| Образец | $T_{TG5\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{TG15\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{TG50\%}, ^\circ\text{C}$ | Остаток при 600 °C, масс. % |
|---------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Alk | 244 | 320 | 396 | 4,8 |
| OOS-10 | 217 | 319 | 420 | 12,2 |
| OOS-30 | 212 | 316 | 428 | 21,8 |
| OOS-50 | 203 | 323 | 442 | 28,9 |
| AS-3.3 | 228 | 332 | 427 | 18,1 |
| OOS* | 231 | 306 | 384 | 14,6 |
| HA | 190 | 279 | 355 | 0,5 |
| HAS-10 | 217 | 318 | 420 | 9,9 |
| HAS-30 | 249 | 321 | 415 | 12,9 |
| HAS-50 | 202 | 334 | 438 | 19,7 |
| HAST | 237 | 340 | 413 | 20,1 |

* – исследовался жидкий олигомер, так как самостоятельно не образует покрытие

Образование остатка при 600 °С связано с процессами карбонизации углеводородных цепей алкидного олигомера и деструкции кремнийорганических фрагментов с образованием диоксида кремния. Наблюдается прямая зависимость между содержанием кремнийорганических фрагментов в полимерной сетке и количеством нелетучего остатка: чем выше доля OOS в композиции, тем больше остаточная масса. Однако следует отметить, что чистый олигомер OOS образует остаток 14,6 масс. % при 600 °С, тогда как покрытия на основе растворов Alk и HA демонстрируют значительно меньшие значения – 4,8 масс. % и 0,5 масс. % соответственно. В то же время композиции Alk/HA + OOS с содержанием 30 и 50 % OOS образуют нелетучий остаток в диапазоне 12,9-28,9 масс. %, что существенно превышает расчетные аддитивные значения. Этот эффект, вероятно, обусловлен синергическим взаимодействием. Карбонизация углеводородных фрагментов алкидных олигомеров усиливается под действием адсорбированных или химически связанных кремнийорганических соединений, что приводит к увеличению выхода термостабильного остатка.

3.9 Гидрофобные свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий

Гидрофобность покрытий, определяемая свойствами их поверхностного слоя толщиной всего в несколько нанометров [199], является критически важным параметром для материалов, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности или прямого контакта с водой. В исследовании применялись два взаимодополняющих метода оценки: измерение краевых углов смачивания, характеризующее поверхностную энергию, и анализ изотерм сорбции паров воды, позволяющий определить количество поглощаемой влаги и особенности ее взаимодействия с материалом.

На рисунке 87 представлены фотографии, иллюстрирующие краевые углы смачивания поверхности покрытия OOS-50 каждой из указанных жидкостей.

На основе экспериментальных данных были рассчитаны значения поверхностной энергии, представленные в таблице 12. Анализ дисперсионной и

полярной составляющих общей поверхностной энергии показал, что у всех покрытий на основе гиперразветвленного алкидного олигомера (за исключением HAST) дисперсионная составляющая достигает ~95%, что свидетельствует о ее определяющей роли. При этом разница между поверхностной энергией покрытия НА и покрытий HAS (с содержанием OOS 10, 30 и 50%) не превышает 1,6 мДж/м². Это позволяет сделать вывод, что гидрофобные свойства данных покрытий в первую очередь определяются структурой и строением самого гиперразветвленного алкидного олигомера.

Особый случай представляет покрытие HAST, которое демонстрирует наименьшую поверхностную энергию среди всех исследованных образцов (24,2 мДж/м²). Однако, в отличие от других покрытий, его полярная составляющая γ_s^P (4,6 мДж/м²) вносит значительный вклад в общую поверхностную энергию – около 20%. Такое поведение обусловлено введением 30 масс. % триэтиленгликольдиметакрилата, содержащего полярные простые и сложноэфирные связи в своей структуре.

Поверхностная энергия покрытий на основе пентафталевого алкидного олигомера демонстрирует выраженную зависимость от содержания OOS. С увеличением концентрации OOS наблюдается рост общей поверхностной энергии и её дисперсной составляющей, тогда как полярная составляющая (γ_s^P) снижается.

Так, при содержании 10 масс. % OOS полярная составляющая уменьшается всего в 1,2 раза по сравнению с покрытием Alk. Однако при повышении содержания OOS до 50% разница в γ_s^P становится более значительной – снижение достигает 12-кратного значения относительно образца Alk.

Покрытие, полученное из эмульсии, как ни странно, имеет низкую поверхностную энергию (24,3 мДж/м²) относительно других покрытий на основе пентафталевого алкидного олигомера. При этом полярная составляющая ($\gamma_s^P = 2,3$ мДж/м²) оказывается почти в 4 раза выше, чем у аналога на основе органического растворителя (OOS-50).

Таблица 12 – Значения краевых углов смачивания и поверхностной энергии гибридных покрытий

| Покрытие | θ (вода), ° | θ (глицерин), ° | θ (этиленгликоль), ° | θ (Этилцеллозольв), ° | γ_s | γ_s^D | γ_s^P | R^2 |
|----------|--------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------|--------------|--------------|-------|
| | | | | | | | | |
| Alk | 82,9 | 81,9 | 62,6 | 14,4 | 26,1 | 19,1 | 7,0 | 0,91 |
| OOS-10 | 84,7 | 71,0 | 52,9 | 11,5 | 30,5 | 24,7 | 5,8 | 0,94 |
| OOS-30 | 87,3 | 74,6 | 52,7 | 3,8 | 31,3 | 27,4 | 3,9 | 0,97 |
| OOS-50 | 98,9 | 88,0 | 71,8 | 18,4 | 28,9 | 28,3 | 0,6 | 0,95 |
| AS-3.3 | 94,3 | 87,3 | 71,2 | 30,1 | 24,3 | 22,0 | 2,3 | 0,96 |
| HA | 97,3 | 83,3 | 67,3 | 18,4 | 29,9 | 29,0 | 0,9 | 0,94 |
| HAS-10 | 97,6 | 86,8 | 65,5 | 10 | 31,4 | 30,9 | 0,5 | 0,84 |
| HAS-30 | 93,2 | 83,9 | 64,8 | 8,9 | 29,1 | 27,4 | 1,7 | 0,97 |
| HAS-50 | 97,2 | 86,8 | 70,4 | 14,7 | 28,8 | 28,0 | 0,8 | 0,95 |
| HAST | 88,4 | 87,3 | 71,2 | 22,4 | 24,2 | 19,6 | 4,6 | 0,92 |

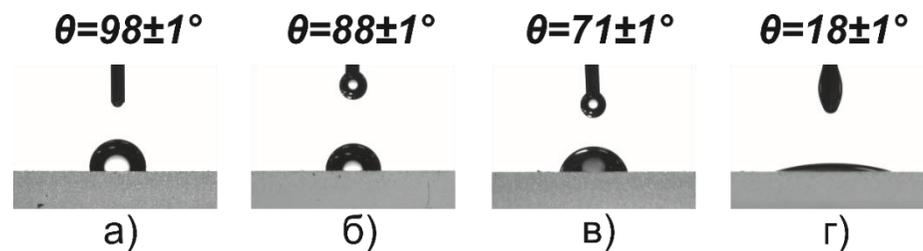


Рисунок 87 – Краевые углы смачивания покрытия на основе OOS-50 водой

(а), глицерином (б), этиленгликолем (в) и этилцеллозольвом (г)

Для классификации полимерного покрытия по гидрофобности была изучена их сорбционная емкость при различной относительной влажности. На основе полученных данных построены изотермы сорбции паров воды, представленные на рисунке 88. Кривые сорбции для всех исследуемых покрытий имеют схожий характер. Согласно классификации Роджерса, данные изотермы можно отнести к III типу [200]. Изотермы этого типа характерны для большинства полимеров, включая полиорганосилоксаны [201].

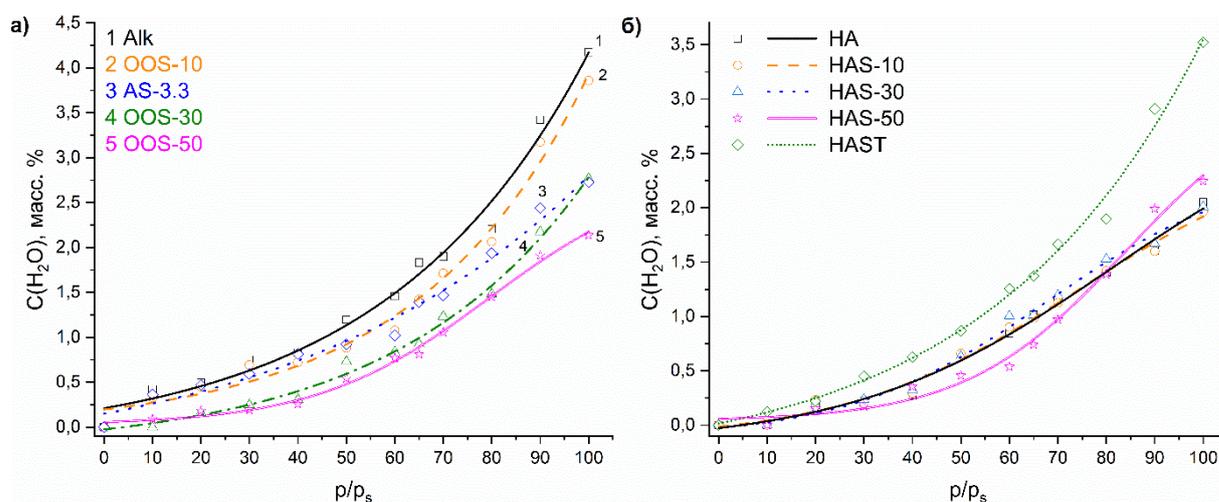


Рисунок 88 – Изотермы сорбции паров воды исследуемых покрытий на основе Alk (а) и HA (б)

Можно видеть (рисунок 88 а), что покрытия, полученные из системы OOS-50 имеют максимальную сорбционную емкость ~ 2 % при относительной влажности паров 90-100%. Согласно принятой в настоящее время классификацией полимеров по их гидрофобности [202, 203] такие покрытия можно отнести к гидрофобным. Остальные покрытия (Alk, OOS-10, OOS-30, AS-3.3) следует относить к слабосорбирующим полимерным материалам, для которых количество сорбированной воды варьируется от 2,7 до 4,2 %.

На графике наблюдается четкая зависимость количества сорбированной воды покрытиями на основе Alk от количества меркапто-олигоорганосилоксана. Введение 10 % OOS в пентафталевый алкид приводит к незначительному снижению сорбционной емкости – с 4,2 до 3,8 % при $p/p_s = 100$ %. Однако при увеличении содержания OOS до 30 и 50 % наблюдается существенное уменьшение

количества сорбированной воды, которое достигает значений 2,8 и 2,1 % соответственно. Несмотря на наличие полярного Si-O-Si скелета в полиорганосилоксанах, их гидрофобность обусловлена органическими радикалами [204], что объясняет снижение сорбционной емкости покрытий с увеличением концентрации OOS.

При этом покрытие, полученное из эмульсии AS-3.3, демонстрирует повышенную сорбционную емкость (2,7 %) по сравнению с покрытием аналогичного олигомерного состава на основе органического растворителя. Это связано с присутствием в отвержденном покрытии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и защитного коллоида (ПВС), которые обладают выраженными амфифильными свойствами.

Покрытие на основе гиперразветвленного алкида (НА) демонстрирует значительно более низкую сорбционную емкость паров воды (~2 %) по сравнению с покрытием на основе Alk (4,2 %) при относительной влажности 100 %. Это объясняется дендримероподобной структурой НА, в которой периферийные неполярные алифатические жирнокислотные остатки образуют защитный слой, экранируя достаточно полярное ядро, состоящее из пентаэритрита и 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты.

Покрытия, полученные по механизму тиол-еновой реакции на основе НАS с содержанием OOS от 10 до 50 %, сорбируют сопоставимое количество воды – в диапазоне от 1,9 до 2,2 % (рисунок 88 б). Таким образом, соотношение НА-OOS не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость гибридных покрытий, а их гидрофобные свойства в основном определяются гиперразветвленной структурой алкидного олигомера.

Для определения скорости диффузии паров воды в полимерные покрытия были рассчитаны коэффициенты диффузии в соответствии с методикой, описанной в [205]. Данный подход позволяет количественно оценить, насколько быстро молекулы воды проникают в полимерное покрытие, что является важным параметром для анализа барьерных свойств и их устойчивости к воздействию

влаги. Значение коэффициентов диффузии паров воды рассчитывали графическим методом по тангенсу угла наклона кривой зависимости $\ln(1-\gamma)$ от t согласно формуле 18.

$$\ln(1-\gamma) = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{l^2} \quad (18),$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; t – время, с ; l – толщина покрытия, см

Обработка экспериментальных данных сводится к расчету для каждого интервала пара относительного изменения массы образца $\gamma = M_t/M_\infty$ (г/г), где M_t и M_∞ количества сорбированного вещества в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия.

В таблице 13 представлены коэффициенты диффузии (D) воды в различных покрытиях при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и при относительной влажности 50-90 %. Коэффициенты диффузии выражены в единицах $10^{-9}\text{ см}^2/\text{с}$, а погрешности измерений (Δ) приведены в единицах $10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$.

Таблица 13 – Коэффициенты диффузии (D) воды в покрытиях при $25\text{ }^\circ\text{C}$

| Покрытие | $D \cdot 10^9, \text{см}^2/\text{с}$ | $\Delta \cdot 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$ | Влажность, % |
|----------|--------------------------------------|--|--------------|
| Alk | 8,69 | $\pm 6,57$ | 50-90 |
| OOS-10 | 8,57 | $\pm 5,76$ | |
| OOS-30 | 8,41 | $\pm 6,97$ | |
| OOS-50 | 8,35 | $\pm 4,20$ | |
| AS-3.3 | 8,35 | $\pm 3,99$ | |
| HA | 5,46 | $\pm 7,77$ | |
| HAS-10 | 3,95 | $\pm 5,65$ | |
| HAS-30 | 4,99 | $\pm 8,64$ | |
| HAS-50 | 5,19 | $\pm 9,73$ | |
| HAST | 16,1 | $\pm 32,00$ | |

Как видно из таблицы, увеличение содержания OOS в покрытиях на основе пентафталевого алкида приводит к снижению коэффициентов диффузии, что

указывает на уменьшение скорости проникновения воды в материал. Равенство коэффициентов диффузии для систем OOS-50 и AS-3.3, что свидетельствует об отсутствии влияния ПАВ на скорость поглощения воды покрытием. Таким образом, присутствие эмульгаторов в отвержденном покрытии влияет преимущественно на количество сорбированной воды, не изменяя при этом скорость и механизм ее диффузии.

Для покрытий на основе НА и HAS не наблюдается прямой корреляции между соотношением НА-OOS. При этом наименьший коэффициент диффузии был зафиксирован для покрытия HAS-10, составивший $3,95 \cdot 10^{-9}$ см²/с. В целом системы на основе гиперразветвленного алкидного олигомера (за исключением HAST) демонстрируют более низкую скорость поглощения воды по сравнению с покрытиями на основе Alk. Коэффициент диффузии воды в покрытии HAST составляет $1,61 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что на порядок выше, чем у всех остальных покрытий. Это связано с наличием в составе ТГМ-3 достаточно полярных химических связей. Простые и сложные эфирные связи, присутствующие в структуре, обладают высоким сродством к воде благодаря своей полярной природе. Простая эфирная связь (С-О-С) и сложная эфирная связь (О-С=О) способны образовывать водородные связи с молекулами воды, что увеличивает скорость ее проникновения в материал и повышает его сорбционную емкость. Это объясняет повышенную диффузионную активность покрытия HAST по сравнению с другими системами.

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии структуры материала на гидрофобность и проницаемость водных паров в гибридные покрытия. Известно, что увеличение количества поперечных связей в полимере обычно приводит к снижению коэффициентов диффузии и уменьшению проницаемости [203]. Это подтверждается на примере покрытий на основе Alk, где с ростом количества сшивок наблюдается снижение коэффициента диффузии. Однако для систем на основе НА увеличение поперечных связей за счет повышения содержания OOS не оказывает значительного влияния на эти параметры. Следовательно, гидрофобность и проницаемость в большей степени определяются не плотностью

сшивки, а структурными особенностями гиперразветвленного алкидного олигомера.

3.10 Морфология, физико-механические и защитные свойства гибридных алкидно-силоксановых покрытий

Для подтверждения однородности полученных полимеров было проведено исследование их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 89 представлены СЭМ-изображения покрытий на основе исследуемых УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций.

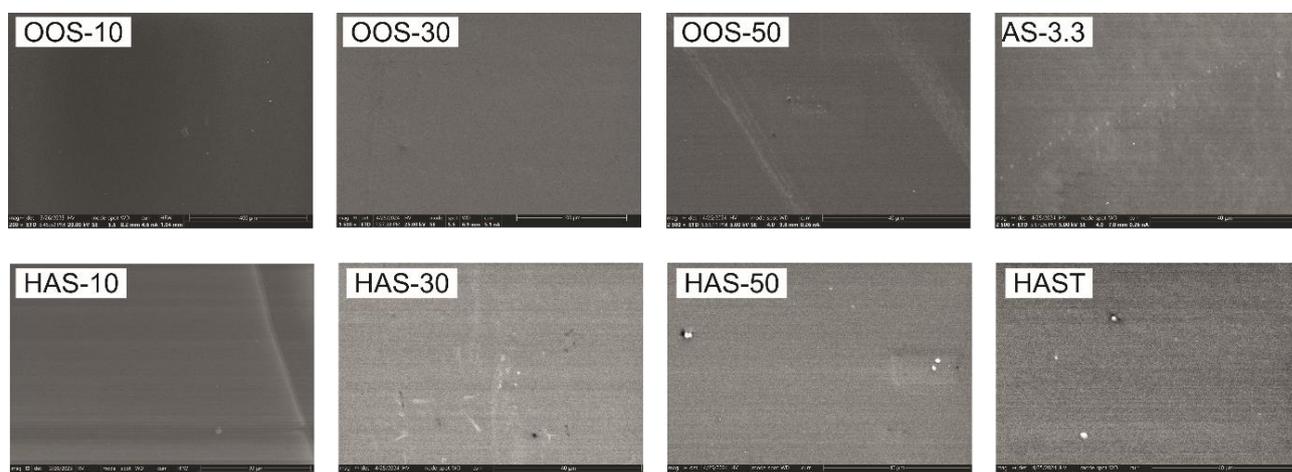


Рисунок 89 – СЭМ изображения поверхности гибридных покрытий

Результаты исследования показали, что полимеры на основе всех систем обладают высокой степенью однородности: на них отсутствуют трещины и крупные дефекты. Наблюдаемая однородная морфология поверхности свидетельствует об успешном протекании реакции сшивки между двойными связями алкида и SH-группами OOS, что является ключевым фактором формирования покрытий в исследуемых системах. Кроме того, важно отметить, что в процессе отверждения не происходит фазового разделения компонентов.

Обнаруженные незначительные микродефекты, вероятно, связаны с особенностями нанесения покрытий и подготовкой образцов для СЭМ-анализа.

Помимо исследования морфологических характеристик было проведено элементное картирование поверхности покрытий. Как показано на рисунке 90, распределение атомов (C, O, Si, S) является равномерным как для покрытий на основе пентафталевого алкида, так и для покрытий на основе гиперразветвленного алкида. Элементный состав визуализируется в виде однородно распределенных точек, без локальных скоплений или зон с пониженной концентрацией. Кроме того, установлено, что содержание кремния в покрытиях линейно зависит от концентрации OOS в исходных УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композициях. Это подтверждает равномерное включение силоксановых фрагментов в структуру покрытий и отсутствие сегрегации компонентов в процессе формирования пленки.

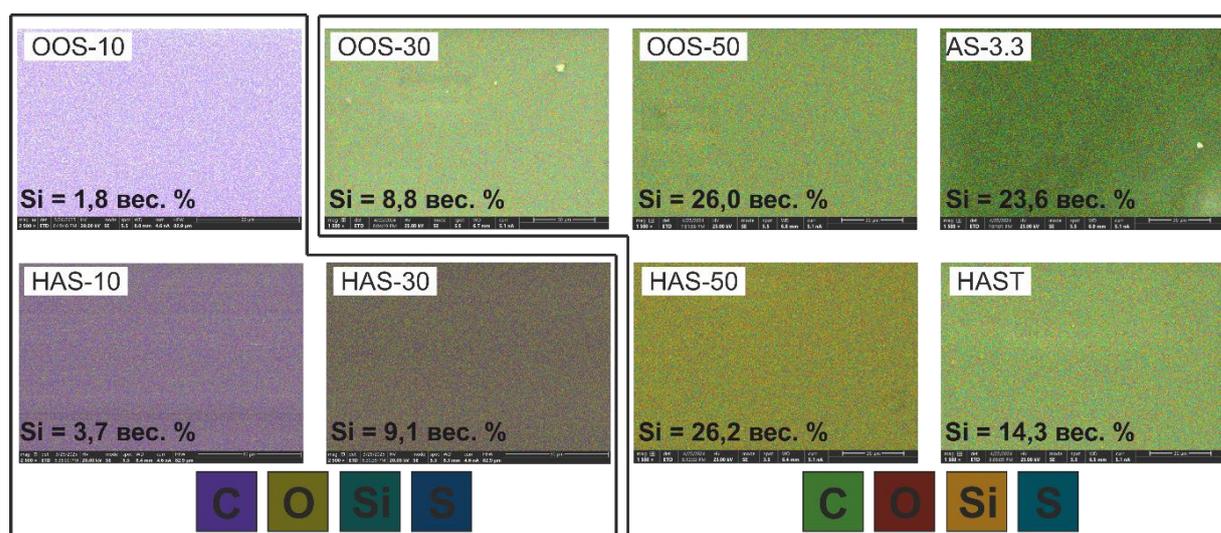


Рисунок 90 – Сравнение распределения элементов в гибридных покрытиях

Физико-механические свойства покрытий, включая толщину, прочность при ударе, прочность при изгибе, твердость, адгезию и блеск, были определены в соответствии со стандартизированными методиками. Результаты экспериментальных исследований для алкидных и гибридных покрытий представлены в таблице 14.

Исследуемые покрытия демонстрируют хорошие эксплуатационные свойства, при этом большинство образцов показывают идентичные результаты по таким ключевым показателям, как прочность при ударе, прочность при изгибе и

адгезия. Исключением является образец HAS-50, у которого наблюдается незначительное снижение адгезии к стальной подложке. Однако наиболее заметные различия наблюдаются в показателях твердости покрытий. С увеличением содержания OOS твердость покрытий возрастает, что связано с увеличением плотности сшивки полимерной матрицы.

Таблица 14 – Физико-механические свойства покрытий

| Покрытие | Толщина, мкм | Прочность при ударе, см | Прочность при изгибе, мм | Твердость, усл. ед. | Адгезия, б (сталь) | Блеск, % | |
|----------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------|----------|-----|
| | | | | | | 60 | 20 |
| Alk | 25-34 | 50 | 1 | 0,11 | 0 | 123 | 97 |
| OOS-10 | | 50 | 1 | 0,21 | 0 | 129 | 115 |
| OOS-30 | | 50 | 1 | 0,29 | 0 | 131 | 122 |
| OOS-50 | | 50 | 1 | 0,34 | 0 | 143 | 134 |
| AS-3.3 | | 50 | 1 | 0,29 | 0 | 123 | 109 |
| HA | | 50 | 1 | 0,13 | 0 | 129 | 132 |
| HAS-10 | | 50 | 1 | 0,14 | 0 | 129 | 133 |
| HAS-30 | | 50 | 1 | 0,19 | 0 | 131 | 135 |
| HAS-50 | | 50 | 1 | 0,20 | 1 | 127 | 128 |
| HAST | | 50 | 1 | 0,21 | 0 | 133 | 122 |

Исследованные алкидно-силоксановые покрытия демонстрируют значительные различия в оптических характеристиках. Наибольшие показатели блеска зарегистрированы у композиций OOS-50 (134%) и HAS-50 (135%) при угле измерения 20°. Снижение блеска у окрашенных покрытий связано с поглощением светового потока хромофорными группами, при этом введение бесцветного меркапто-олигоорганосилоксана уменьшает выраженность желтоватого оттенка. Эмульсионная система AS-3.3 показывает на 10-15% меньший блеск по сравнению с растворимыми аналогами, что обусловлено двумя основными факторами: фазовым разделением ПАВ в полимерной матрице, приводящим к увеличению объемного светорассеяния [206], и повышенной шероховатостью поверхности из-

за особенностей нанесения водных составов [207]. Полученные результаты подчеркивают комплексное влияние химического состава, морфологии поверхности и условий формирования покрытий на их оптические свойства.

Коррозионная стойкость гибридных алкидно-силоксановых покрытий на стальных подложках изучалась методом потенциодинамической поляризации в 3 % растворе NaCl при 25 °С. Контрольные образцы включали незащищенную сталь 08пс и подложки с алкидными покрытиями (Alk, HA). Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 91.

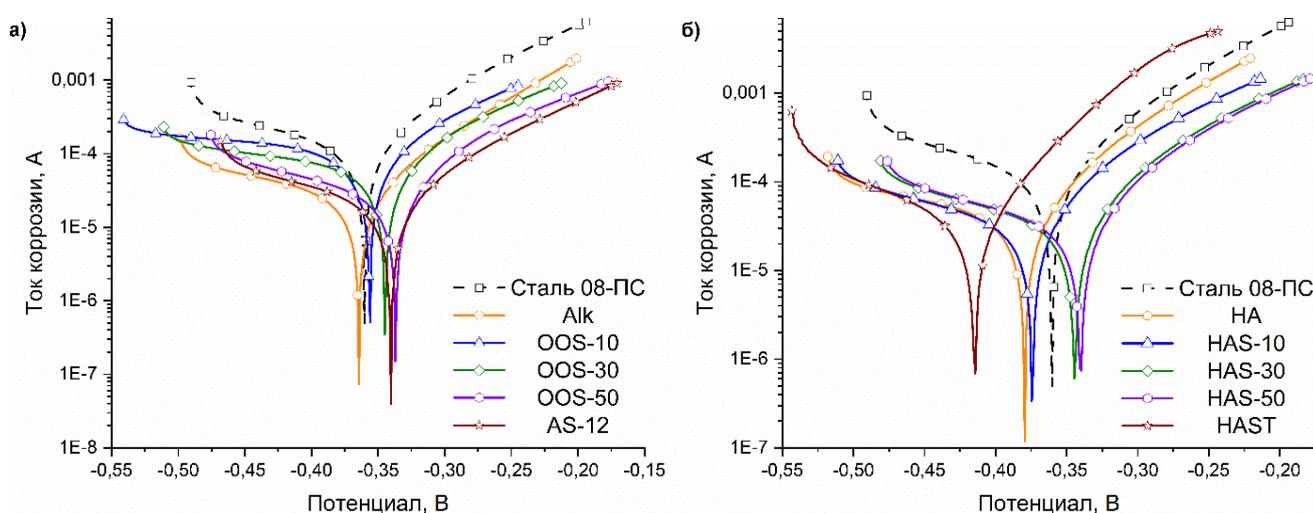


Рисунок 91 – Диаграммы Тафеля гибридных покрытий на основе OOS(а) и HAS (б)

Были установлены ключевые электрохимические характеристики, включая плотность коррозионного тока (j_{corr}), коррозионный потенциал (E_{corr}), глубинный показатель коррозии (ГПК), константы Тафеля (β_a и β_c) и ингибирующую эффективность (IE %), которые приведены в таблице 15. В результате сравнительных испытаний (рисунок 91, таблица 15) установлено, что все исследуемые покрытия обеспечивают значительное снижение плотности тока коррозии – с 199 мкА/см² для незащищенной стали до 33-93 мкА/см² для стальных образцов с покрытиями, что свидетельствует об их выраженном ингибирующем действии. Анализ потенциала коррозии (E_{corr}) показал, что все покрытия можно классифицировать как смешанные ингибиторы, поскольку изменение значений E_{corr}

не превышает 55 мВ (при пороговом значении 85 мВ для отнесения к анодным или катодным ингибиторам [208]). При этом системы OOS-10-50 и HAS-10-50 проявляют более сильное ингибирующее действие в отношении анодного процесса растворения металла по сравнению с катодными реакциями, что связано с наличием атомов серы в структуре трехмерной сетки покрытий, известных своей способностью эффективно подавлять именно анодные реакции.

Таблица 15 – Электрохимические параметры образцов

| Образец | E_{corr} , мВ | j_{corr} , мкА/см ² | ГПК, мм/год | β_a , В/дек | β_c , В/дек | IE, % |
|---------|------------------------|---|-------------|-------------------|-------------------|-------|
| Сталь | -360,69 | 199,76 | 2,32 | 0,11 | 0,49 | 0 |
| Alk | -364,63 | 47,61 | 0,55 | 0,10 | 0,90 | 76,2 |
| OOS-10 | -357,63 | 41,61 | 0,51 | 0,10 | 0,46 | 79,2 |
| OOS-30 | -339,87 | 39,90 | 0,47 | 0,09 | 0,45 | 80,0 |
| OOS-50 | -337,28 | 39,58 | 0,46 | 0,09 | 0,40 | 80,2 |
| AS-3.3 | -340,56 | 33,07 | 0,38 | 0,11 | 0,41 | 83,4 |
| Сталь | -360,69 | 199,76 | 2,32 | 0,11 | 0,49 | 0 |
| HA | -379,89 | 92,99 | 1,08 | 0,11 | 0,43 | 53,5 |
| HAS-10 | -368,41 | 77,61 | 0,85 | 0,10 | 0,37 | 61,1 |
| HAS-30 | -344,84 | 57,82 | 0,64 | 0,09 | 0,59 | 71,1 |
| HAS-50 | -340,51 | 53,70 | 0,62 | 0,09 | 0,60 | 73,1 |
| HAST | -415,14 | 41,54 | 0,89 | 0,07 | 0,20 | 79,2 |

Исследованные гибридные покрытия демонстрируют различные механизмы коррозионной защиты в зависимости от их состава. Увеличение доли OOS в композициях приводит к усилению анодного ингибирования и снижению скорости коррозии, что обусловлено повышением плотности сшивки полимерной матрицы. При этом разница в защитной эффективности между OOS-50 и традиционным алкидным покрытием (Alk) минимальна (Δ ГПК=0,09 мм/год).

Более выраженный ингибирующий эффект наблюдается у гиперразветвленных систем (HAS), где скорость коррозии снижается с 1,08 до 0,62 мм/год. Это объясняется комбинированным действием:

1. наличием атомов серы в составе
2. степенью сшивки
3. особенностями пространственной структуры олигомера

Особый интерес представляет покрытие HAST, проявляющее катодное ингибирование ($E_{\text{corr}} = -415,14$ мВ) за счет образования защитного слоя на поверхности металла.

Таким образом, исследованные покрытия демонстрируют высокие эксплуатационные характеристики, а различия в их свойствах обусловлены составом и структурой полимерной матрицы, а также особенностями формирования поверхности. А полученные результаты потенциодинамической поляризации демонстрируют, что варьирование химического состава и структуры покрытий позволяет целенаправленно регулировать их ингибирующие свойства, обеспечивая эффективную защиту стальных конструкций от коррозии.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в работе исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Разработаны новые УФ-отверждаемые пленкообразующие материалы на основе синтезированных алкидных олигомеров (Alk, HA) и меркапто-олигоорганосилоксана (OOS), способных отверждаться под действием фотоинициируемой тиол-еновой «клик»-реакции.

2. Установлено, что скорость реакции отверждения возрастает пропорционально увеличению массовой доли меркапто-олигоорганосилоксана в композиции. Наблюдаемая зависимость соответствует закону действующих масс, описывающему прямую корреляцию между скоростью химической реакции и концентрацией реагентов.

3. Установлена эффективность применения триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) в качестве реакционноспособного разбавителя для УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций на основе гиперразветвленного алкидного олигомера. Введение ТГМ-3 приводит к двум значимым эффектам: снижению вязкости системы и ускорению процесса фотоотверждения.

4. Методом оптической интерферометрии установлены диффузионно-транспортные характеристики модельных алкидно-силоксановых композиций в процессе отверждения. Экспериментально определенные коэффициенты диффузии свидетельствуют, что при достижении гель-фракции $>30\%$ кинетика формирования трёхмерной сетки химических связей, вероятно, становится диффузионно-контролируемой. Ограничение скорости структурообразования обусловлено сравнительно низкой подвижностью алкидных олигомеров, чьи коэффициенты диффузии на порядок ниже, чем у олигоорганосилоксанового компонента.

5. Показана возможность получения стабильной в течение 3 месяцев водоэмульсионной алкидно-силоксановой композиции прямым эмульгированием с

использованием коммерчески доступных ПАВ и вспомогательных веществ. Установлено, что данный подход не приводит к значительному ухудшению физико-механических и эксплуатационных характеристик формируемых покрытий.

6. Установлено, что увеличение содержания олигоорганосилоксанового компонента в композиции приводит к повышению плотности пространственной сшивки полимерной матрицы, что сопровождается улучшением термостойкости покрытий и повышением их коррозионной стойкости. Наблюдаемые эффекты обусловлены увеличением доли термостабильных силоксановых связей и формированием более плотной трёхмерной сетки, что подтверждается данными ТГА и ДСК, показывающими сдвиг температуры термического разложения на 10-50 °С относительно алкидных покрытий.

7. Установлено, что увеличение содержания олигоорганосилоксанового компонента в композициях на основе пентафталевого алкидного олигомера вызывает значительное снижение полярной составляющей поверхностной энергии покрытий с 5,8 до 0,6 мДж/м² и незначительное уменьшение коэффициента диффузии водяного пара с $8,57 \times 10^{-9}$ до $8,35 \times 10^{-9}$ см²/с. Наблюдаемое резкое снижение полярности при сохранении диффузионных характеристик свидетельствует о том, что гидрофобные свойства сшитых полимеров обусловлены преимущественно кремнийорганическими фрагментами в трехмерной сетке химических связей, что приводит к выраженному уменьшению полярной составляющей поверхностной энергии без существенного изменения барьерных свойств материала.

8. Результаты исследований покрытий на основе гиперразветвленного алкидного олигомера (НА) демонстрируют, что гидрофобность и барьерные свойства сшитых полимеров (НАS) определяются преимущественно структурными характеристиками НА и природой ТГМ-3, тогда как содержание OOS не оказывает значимого влияния на эти параметры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным наставникам – руководителю к.х.н. Солдатову М.А. и д.х.н. доц. Щербиной А.А., сотрудникам кафедры ХТП РХТУ д.х.н. доц. Биличенко Ю.В., к.х.н. Бредову Н.С. и к.х.н. Тупикову А.С.

Особая признательность коллективу кафедры ИМиЗК РХТУ, в частности к. т. н., доц. Абрашову А.А., заведующему кафедрой коллоидной химии РХТУ, д. х. н., доц. Гавриловой Н.Н., и заведующему кафедрой физической химии РХТУ, к.х.н. Райтману О.А.

Автор также выражает благодарность коллективу лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН, особенно к.х.н. Хасбиуллину Р.Р. и Будылину Н.Ю., а также сотрудникам лаборатории №539 кафедры ЛКМ РХТУ: Агеенкову А.Д., Консуровой С.А., Барановой К.С., Крутских Д.В., Есину А.С., Карповой Е.А., и сотруднику ИПХФ РАН к.х.н. Курбатову. В.Г.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | |
|-------------------|---|
| 3-МПТМС | – 3-меркаптопропилтриметоксисилан |
| Alk | – Пентафталевый алкидный олигомер |
| HA | – Гиперразветвленный алкидный олигомер |
| Et ₃ N | – Триэтиламин |
| HP | – Гиперразветвленный насыщенный полиэфир |
| OOS | – Меркапто-олигоорганосилоксан |
| АГПК | – Ацидогидролитическая поликонденсация |
| Б-МПА | – 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота |
| Br.Ч. | – Бромное число |
| ГМДС | – Гексаметилдисилоксан |
| ГПХ | – Гель-проникающая хроматография |
| ДРС | – Динамическое светорассеяние |
| ДСК | – Дифференциальная сканирующая калориметрия |
| К.Ч. | – Кислотное число |
| ПАВ | – Поверхностно-активное вещество |
| ПВС | – Поливиниловый спирт |
| ПТСК | – 4-толуолсульфоновая кислота |
| СЭМ | – Сканирующая электронная микроскопия |
| ТГА | – Термогравиметрический анализ |
| ТГМ-3 | – Триэтиленгликольдиметакрилат |
| ФИ | – Фотоинициатор |
| ЯМР | – Ядерный магнитный резонанс |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank N. Jones, Mark E. Nichols, and Socrates Peter Pappas. Organic Coatings: Science and Technology. 4th. // Wiley. — 2017. — P. 512.
2. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебное пособие: Для высшей школы. — М.: Химия. — 1981. — 445 с.
3. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. — Москва: Химия. — 1990. — 240 с.
4. Паттон Т.К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты. — М.: Химия. — 1970. — 128 с.
5. Sandler S.R., Karo W. Alkyd Resins // Polymer Syntheses. — Elsevier, 1994. — P. 157-190.
6. Muizebelt W.J., Hubert J.C., Nielen M.W.F., Klaasen R.P., Zabel K.H. Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents // Progress in Organic Coatings. — 2000. — Vol. 40. — No. 1-4. — P. 121-130.
7. Erich S.J.F., Laven J., Pel L., Huinink H.P., Kopinga K. NMR depth profiling of drying alkyd coatings with different catalysts // Coatings Science International Conference Program. — 2006. — T. 55. — № 2. — С. 105-111.
8. Erich S.J.F., Laven J., Pel L., Huinink H.P., Kopinga K. Influence of catalyst type on the curing process and network structure of alkyd coatings // Polymer. — 2006. — T. 47. — № 4. — С. 1141-1149.
9. Soucek M.D., Khattab T., Wu J. Review of autoxidation and driers // Alkyds for the 21st Century. — 2012. — T. 73. — № 4. — С. 435-454.
10. Hage R., De Boer J., Maaijen K. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings // Inorganics. — 2016. — Vol. 4. — No. 2. — P. 11.
11. Erich S.J.F., Gezici-Koç Ö., Michel M.-E.B., Thomas C.A.A.M., van der Ven L.G.J., Huinink H.P., Flapper J., Duivenvoorde F.L., Adan O.C.G. The influence of calcium and zirconium based secondary driers on drying solvent borne alkyd coatings // Polymer. — 2017. — T. 121. — С. 262-273.
12. Охрименко И.С., Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.

13. Alam M., Akram D., Sharmin E., Zafar F., Ahmad S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article // *Arabian Journal of Chemistry*. — 2014. — Vol. 7. — Vegetable oil based eco-friendly coating materials. — No. 4. — P. 469-479.
14. Otabor G.O., Ifijen I.H., Mohammed F.U., Aigbodion A.I., Ikhuoria E.U. Alkyd resin from rubber seed oil/linseed oil blend: A comparative study of the physiochemical properties // *Heliyon*. — 2019. — Vol. 5. — Alkyd resin from rubber seed oil/linseed oil blend. — No. 5. — P. e01621.
15. Teo S.Y., Lee S.Y., Coombes A., Rathbone M.J., Gan S.N. Synthesis and characterization of novel biocompatible palm oil-based alkyds // *European Journal of Lipid Science and Technology*. — 2016. — Vol. 118. — No. 8. — P. 1193-1201.
16. Uzoh C.F., Obodo N.J., Onukwuli O.D. Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin // *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. — 2018. — Vol. 30. — No. 1. — P. 12-21.
17. Chiplunkar P.P., Pratap A.P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin // *Progress in Organic Coatings*. — 2016. — Vol. 93. — P. 61-67.
18. Uschanov P., Heiskanen N., Mononen P., Maunu S.L., Koskimies S. Synthesis and characterization of tall oil fatty acids-based alkyd resins and alkyd-acrylate copolymers // *Progress in Organic Coatings*. — 2008. — Vol. 63. — No. 1. — P. 92-99.
19. Saravari O., Praditvatanakit S. Preparation and properties of urethane alkyd based on a castor oil/jatropha oil mixture // *Progress in Organic Coatings*. — 2013. — Vol. 76. — No. 4. — P. 698-704.
20. Hulsbosch J., Claes L., Jonckheere D., Mestach D., De Vos D.E. Synthesis and characterisation of alkyd resins with glutamic acid-based monomers // *RSC Advances*. — 2018. — Vol. 8. — No. 15. — P. 8220-8227.
21. Choe Y.-A., Kim S.-I., Ju K.-S. Synthesis and characterizations of high oil length alkyd resin with dehydrated castor oil and acrylic pimaric acid // *Chemical Physics Letters*. — 2022. — Vol. 805. — P. 139934.
22. Stavila E., Yuliaty F., Adharies A., Laksmono J.A., Iqbal M. Recent advances in synthesis of polymers based on palm oil and its fatty acids // *RSC Advances*. — 2023. — Vol. 13. — No. 22. — P. 14747-14775.
23. Nosal H., Nowicki J., Warzała M., Nowakowska-Bogdan E., Zarębska M. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerol // *Progress in Organic Coatings*. — 2015. — Vol. 86. — P. 59-70.

24. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Kassiriha S.M., Khorasani M. Synthesis and evaluation of water-reducible acrylic-alkyd resins with high hydrolytic stability // *Progress in Organic Coatings*. — 2009. — Vol. 65. — No. 2. — P. 217-221.
25. Weissenborn P.K., Motiejauskaite A. Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions // *Progress in Organic Coatings*. — 2000. — Vol. 40. — No. 1-4. — P. 253-266.
26. Athawale V.D., Nimbalkar R.V. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. — 2011. — Vol. 88. — Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources. — No. 2. — P. 159-185.
27. Yun X., Xin-yi Y., Dun-hong G., Yong-bo D., Liang S. Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate // *Royal Society Open Science*. — 2020. — Vol. 7. — No. 1. — P. 191447.
28. Engelhardt R.R. Water reducible industrial coatings // *Pigment & Resin Technology*. — 1979. — T. 8. — № 8. — C. 5-15.
29. Wang H., Li Y., Fei G., Sun L., Wang Y., Liu X., Wang M., Rang N. Comparison study on chelated and non-chelated titanate functionalized graphene nanosheets for enhancement of waterborne alkyd anticorrosion coating // *Progress in Organic Coatings*. — 2021. — Vol. 150. — P. 105961.
30. Gooch J.W. Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins : Topics in Applied Chemistry. — 1st ed. 2002. — New York, NY: Imprint: Springer, 2002. — 1 c.
31. Watson D.J., Mackley M.R. The rheology of aqueous emulsions prepared by direct emulsification and phase inversion from a high viscosity alkyd resin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2002. — Vol. 196. — No. 2-3. — P. 121-134.
32. Chardon F., Denis M., Negrell C., Caillol S. Hybrid alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties? // *Progress in Organic Coatings*. — 2021. — Vol. 151. — P. 106025.
33. Шерман Ф. Эмульсии. / Пер. с англ., под ред. Абрамзона А.А., Л.: Химия. —1972. — 448 с.
34. Östberg G., Huldén M., Bergenståhl B., Holmberg K. Alkyd emulsions // *Progress in Organic Coatings*. — 1994. — T. 24. — № 1. — C. 281-297.

35. Makarewicz E. Studies on the stability of aqueous emulsions containing linseed oil and alkyd resin modified by linseed oil // *Progress in Organic Coatings*. — 1996. — Vol. 28. — No. 2. — P. 125-132.
36. Bao Y., Fu R., Liu Y., Guo R., Ding Y. Polyacrylate modified alkyd hybrid latex with high anti-corrosion performance synthesized via solvent-free and emulsifier-free method // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. — 2024. — Vol. 39. — P. 101535.
37. Kartaloğlu N., Akçin S.E., Eren M., Delibaş A. Waterborne hybrid (alkyd/styrene acrylic) emulsion polymers and exterior paint applications // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2023. — Vol. 20. — No. 5. — P. 1621-1637.
38. Assanvo E.F., Baruah S.D. Synthesis and properties of Ricinodendron heudelotii oil based hybrid alkyd-acrylate latexes via miniemulsion polymerization // *Progress in Organic Coatings*. — 2015. — Vol. 86. — P. 25-32.
39. Liang L., Liu C., Xiao X., Chen S., Hu A., Feng J. Optimized synthesis and properties of surfactant-free water-reducible acrylate-alkyd resin emulsion // *Progress in Organic Coatings*. — 2014. — Vol. 77. — No. 11. — P. 1715-1723.
40. Ang D.T.-C. Effect of reactive diluent on physicochemical and thermal properties of UV-curable alkyd coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2015.
41. Njuku F., Mwangi P., Thiong'o G. Evaluation of cardanol acetate as a reactive diluent for alkyd coatings // *Int. J. Adv. Res.* — 2014. — T. 2. — № 3. — C. 928-941.
42. Wang H., Zhang C., Zeng W., Zhou Q. Making alkyd greener: Modified cardanol as bio-based reactive diluents for alkyd coating // *Progress in Organic Coatings*. — 2019. — Vol. 135. — Making alkyd greener. — P. 281-290.
43. Wang H., Zhang C., Zhou Y., Zhou Q. Improvement of Corrosion Resistance and Solid Content of Zinc Phosphate Pigmented Alkyd Coating by Methacrylated Cardanol // *Materials Today Communications*. — 2020. — Vol. 24. — P. 101139.
44. Nalawade P.P., Soucek M.D. Modified soybean oil as a reactive diluent: coating performance // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2015. — Vol. 12. — Modified soybean oil as a reactive diluent. — No. 6. — P. 1005-1021.
45. Wutticharoenwong K., Dzikowski J., Soucek M.D. Tung based reactive diluents for alkyd systems: Film properties // *Progress in Organic Coatings*. — 2012. — Vol. 73. — Tung based reactive diluents for alkyd systems. — No. 4. — P. 283-290.

46. Wutticharoenwong K., Soucek M.D. Synthesis of Tung-Oil-Based Reactive Diluents // *Macromolecular Materials and Engineering*. — 2010. — Vol. 295. — No. 12. — P. 1097-1106.
47. Popadyuk A., Breuer A., Bahr J., Tarnavchyk I., Voronov A., Chisholm B.J. Sucrose octaesters as reactive diluents for alkyd coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2018. — Vol. 15. — No. 3. — P. 481-488.
48. Van Haveren J., Oostveen E.A., Micciché F., Noordover B.A.J., Koning C.E., Van Benthem R.A.T.M., Frissen A.E., Weijnen J.G.J. Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2007. — Vol. 4. — No. 2. — P. 177-186.
49. Chittavanich P., Miller K., Soucek M.D. A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd // *Progress in Organic Coatings*. — 2012. — Vol. 73. — No. 4. — P. 392-400.
50. Jikei M., Kakimoto M. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials // *Progress in Polymer Science*. — 2001. — Vol. 26. — Hyperbranched polymers. — No. 8. — P. 1233-1285.
51. Nunez C.M., Chiou B.-S., Andradý A.L., Khan S.A. Solution Rheology of Hyperbranched Polyesters and Their Blends with Linear Polymers // *Macromolecules*. — 2000. — T. 33. — № 5. — C. 1720-1726.
52. Goodwin S.R., Stimpson A., Moon R., Cowie L., Aragra N., Filip S.V., Smith A.G., Irvine D.J. Facile Synthesis of Functionalised Hyperbranched Polymers for Application as Novel, Low Viscosity Lubricant Formulation Components // *Polymers*. — 2022. — Vol. 14. — No. 18. — P. 3841.
53. Kricheldorf H. Polycondensation: History and New Results. Polycondensation. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39429-4>.
54. Jena K.K., Raju K.V.S.N., Prathab B., Aminabhavi T.M. Hyperbranched Polyesters: Synthesis, Characterization, and Molecular Simulations // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2007. — Vol. 111. — Hyperbranched Polyesters. — No. 30. — P. 8801-8811.
55. Malmström E., Hult A. Kinetics of Formation of Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(methylol)propionic Acid // *Macromolecules*. — 1996. — T. 29. — № 4. — C. 1222-1228.
56. Mańczyk K., Szewczyk P. Highly branched high solids alkyd resins // *Progress in Organic Coatings*. — 2002. — Vol. 44. — No. 2. — P. 99-109.

57. Bat E., Gündüz G., Kısakürek D., Akhmedov İ.M. Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins // *Progress in Organic Coatings*. — 2006. — Vol. 55. — No. 4. — P. 330-336.
58. Murillo E.A., Vallejo P.P., López B.L. Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids // *Progress in Organic Coatings*. — 2010. — Vol. 69. — No. 3. — P. 235-240.
59. Duarte J., Morales S., Murillo E.A. Maleinized hyperbranched alkyd resins: structural, thermal, rheological and film properties // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2024. — Vol. 21. — Maleinized hyperbranched alkyd resins. — No. 1. — P. 229-242.
60. Ikladious N.E., Mansour S.H., Asaad J.N., Emira H.S., Hilt M. Synthesis and evaluation of new hyperbranched alkyds for coatings // *Progress in Organic Coatings*. — 2015. — Vol. 89. — P. 252-259.
61. Ikladious N.E., Asaad J.N., Emira H.S., Mansour S.H. Alkyd resins based on hyperbranched polyesters and PET waste for coating applications // *Progress in Organic Coatings*. — 2017. — Vol. 102. — P. 217-224.
62. Gündüz G., Keskin N., Çolak Ü., Mavis B. Synthesis and characterization of solvent-free hybrid alkyd resin with hyperbranched melamine core // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2018. — Vol. 15. — No. 4. — P. 831-843.
63. Liles D.T. The Fascinating World of Silicones // *JCT CoatingsTech*. — 2012. — Vol. 9. — P. 34-46.
64. Katritzky A.R., Taylor R.J.K. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II: A Comprehensive Review of the Synthetic Literature 1995 - 2003*. — Elsevier Science, 2004.
65. Zielecka M., Rabajczyk A. Silicone Nanocomposites with Enhanced Thermal Resistance: A Short Review // *Materials*. — 2024. — Vol. 17. — Silicone Nanocomposites with Enhanced Thermal Resistance. — No. 9. — P. 2016.
66. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. *Химия элементоорганических мономеров и полимеров*. — М.: КолосС. — 2011. — 438 с.
67. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. — М.: Химия, 1973. — 400 с.
68. Zhai Q., Zhou C., Zhao S., Peng C., Han Y. Kinetic Study of Alkoxysilane Hydrolysis under Acidic Conditions by Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy Combined with Partial Least-Squares Model // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2014. — Vol. 53. — No. 35. — P. 13598-13609.

69. Yoldas B.E. Hydrolytic polycondensation of alkoxy silanes and modification of polymerization reactions // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 1986. — Vol. 24. — No. 12. — P. 3475-3490.

70. Yang L., Feng J., Zhang W., Qu J. Experimental and computational study on hydrolysis and condensation kinetics of γ -glycidoxypolytrimethoxysilane (γ -GPS) // *Applied Surface Science*. — 2010. — T. 257. — № 3. — C. 990-996.

71. Green D.L., Jayasundara S., Lam Y.-F., Harris M.T. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2003. — Vol. 315. — No. 1-2. — P. 166-179.

72. Dixit C.K., Bhakta S., Kumar A., Suib S.L., Rusling J.F. Fast nucleation for silica nanoparticle synthesis using a sol-gel method // *Nanoscale*. — 2016. — Vol. 8. — No. 47. — P. 19662-19667.

73. Ogawa T., Watanabe J., Oshima Y. Catalyst-free synthesis of polyorganosiloxanes by high temperature & pressure water // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2008. — Vol. 45. — No. 1. — P. 80-87.

74. Kalinina A.A., Gorbatshevich O.B., Yakhontov N.G., Demchenko N.V., Vasilenko N.G., Kazakova V.V., Muzafarov A.M. Synthesis of Multifunctional Oligomethylsilsesquioxanes by Catalyst-Free Hydrolytic Polycondensation of Methyltrimethoxysilane under Microwave Radiation // *Polymers*. — 2023. — Vol. 15. — No. 2. — P. 291.

75. Yakhontov N.G., Gorbatshevich O.B., Kalinina A.A., Demchenko N.V., Kazakova V.V., Muzafarov A.M. Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation // *Mendeleev Communications*. — 2020. — Vol. 30. — No. 3. — P. 336-338.

76. Stark, F. O., Falender, J. R., and Wright, A. P., in "Comprehensive Organometallic Chemistry," G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel, Eds., Pergamon Press. — 1982. — P. 305

77. Park C.W., Kim S.H., Lee S.H., Kim S., Nho W.Y. Exposure to an accidental trichlorosilane spill: three case reports // *Clin Exp Emerg Med*. — 2022. — T. 9. — № 3. — C. 262-265.

78. Kendrick T.C., Parbhoo B.M., White J.W. Polymerization of Cyclosiloxanes // *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. — Elsevier, 1989. — P. 459-523.

79. Suzuki K., Totsuka T., Ishiguro D., Okubo S., Tobita H. A New Interpretation of Apparent Induction Period in Ring-Opening Polymerization of

Octamethylcyclotetrasiloxane in Acid Emulsion // Macromolecular Reaction Engineering. — 2021. — Vol. 15. — No. 1. — P. 2000040.

80. Yashiro T., Kricheldorf H.R., Schwarz G. Polymerization of Cyclosiloxanes by Means of Triflic Acid and Metal Triflates // Macromolecular Chemistry and Physics. — 2010. — Vol. 211. — No. 12. — P. 1311-1321.

81. Clarson S.J., Fitzgerald J.J., Owen M.J., Smith S.D., eds. Silicones and Silicone-Modified Materials : ACS Symposium Series. Vol. 729. — P. 280. — Washington, DC: American Chemical Society, 2000.

82. Yang Z., Bai Y., Meng L., Wang Y., Pang A., Guo X., Xiao J., Li W. A review of poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane]: Synthesis, properties and applications // European Polymer Journal. — 2022. — Vol. 163. — A review of poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane]. — P. 110903.

83. Buschow K.H.J. Encyclopedia of materials: science and technology. Encyclopedia of materials. — Amsterdam New York: Elsevier, 2001.

84. Lee C.S., Oh S.M., Kang H.I., Seo J.S., Park K.T., Baek S.H., Shim S.E., Qian Y. Backbiting-minimized synthesis of fluorosilicone copolymers with promoter by anionic ring-opening polymerization // Polymer. — 2024. — Vol. 308. — P. 127417.

85. Issa A.A., El-Azazy M., Luyt A.S. Kinetics of alkoxysilanes hydrolysis: An empirical approach // Scientific Reports. — 2019. — Vol. 9. — Kinetics of alkoxysilanes hydrolysis. — No. 1. — P. 17624.

86. Chruściel J.J. Silicon-Based Polymers and Materials. — De Gruyter, 2022. — P. 428.

87. Han Z., Fina A., Camino G. Organosilicon Compounds as Polymer Fire Retardants // Polymer Green Flame Retardants. — Elsevier, 2014. — P. 389-418.

88. Pescarmona P.P., Aprile C., Swaminathan S. Silsesquioxanes and Their Use as Precursors for Catalysts and as Model Compounds // New and Future Developments in Catalysis. — Elsevier, 2013. — P. 385-422.

89. Mitra S.B. Nanoparticles for Dental Materials // Emerging Nanotechnologies in Dentistry. — Elsevier, 2012. — P. 15-33.

90. Brydson J.A. 29 - Silicones and Other Heat-resisting Polymers // Plastics Materials (Seventh Edition)/ ред. J.A. Brydson. — Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. — P. 814-852.

91. Zare M., Ghomi E.R., Venkatraman P.D., Ramakrishna S. Silicone-based biomaterials for biomedical applications: Antimicrobial strategies and 3D printing

technologies // Journal of Applied Polymer Science. — 2021. — Vol. 138. — Silicone-based biomaterials for biomedical applications. — No. 38. — P. 50969.

92. Deng Q., Li W., Zhu L., Chen H., Ju P., Liu H. Ultrathin, highly anticorrosive and hydrophobic film for metal protection based on a composite organosilicon structure // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2018. — Vol. 558. — P. 359-366.

93. Chuppina S.V., Zhabrev V.A. Organosilicate radiation-resistant deactivatable protective coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2013. — Vol. 49. — No. 3. — P. 344-347.

94. Madidi F., Momen G., Farzaneh M. Dielectric Properties of TiO₂/Silicone Rubber Micro- and Nanocomposites // Advances in Materials Science and Engineering. — 2018. — Vol. 2018. — No. 1. — P. 4682076.

95. Kung M.C., Riofski M.V., Missaghi M.N., Kung H.H. Organosilicon platforms: bridging homogeneous, heterogeneous, and bioinspired catalysis // Chem. Commun. — 2014. — Vol. 50. — Organosilicon platforms. — No. 25. — P. 3262-3276.

96. Arkles, Barry. Silane coupling agents: connecting across boundaries. // *Gelest Inc* 3 (2014). — P. 72.

97. Liu J., Fang Z., An J., Bao C. Effect of the cross-linking of polyorganosiloxane on highly thermally conductive silicone rubber's mechanical, dielectric, and thermally conductive properties and thermal reliability // Composites Communications. — 2024. — Vol. 45. — P. 101781.

98. Chen Y., Kearns V.R., Zhou L., Sandinha T., Lam W.C., Steel D.H., Chan Y.K. Silicone oil in vitreoretinal surgery: indications, complications, new developments and alternative long-term tamponade agents // Acta Ophthalmologica. — 2021. — Vol. 99. — Silicone oil in vitreoretinal surgery. — No. 3. — P. 240-250.

99. Fan L., Peng Q., Yuan W., Li X., Hu H., Ma J., Huang Y., Yang J. UV-curable low dielectric siloxane-benzocyclobutene resins via introducing carbosilane groups // European Polymer Journal. — 2021. — Vol. 161. — P. 110833.

100. Gritskova I.A., Ezhova A.A., Chalykh A.E., Lobanova N.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N., Gusev S.A., Levachev S.M. Synthesis of polymer microspheres of different diameters in the presence of carbofunctional organosilicon surfactants // Colloid and Polymer Science. — 2021. — Vol. 299. — No. 5. — P. 823-833.

101. Neelova O.V., Kubalova L.M., Panova T.A. Polyorganosiloxane Block Copolymers of Linear-Ladder Structure Intended for Obtaining Heat-Resistant Protective Coatings // Polymer Science, Series D. — 2022. — Vol. 15. — No. 2. — P. 214-221.

102. Heilen W. Silicone Resins and Their Combinations : European coatings literature. — Vincentz Network. — 2005. — P. 112. 26.

103. Verma G., Dhoke S.K., Khanna A.S. Polyester based-siloxane modified waterborne anticorrosive hydrophobic coating on copper // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 212. — P. 101-108.

104. Cojocaru C., Pricop L., Samoila P., Rotaru R., Harabagiu V. Surface hydrophobization of polyester fibers with poly(methylhydro-dimethyl)siloxane copolymers: Experimental design for testing of modified nonwoven materials as oil spill sorbents // Polymer Testing. — 2017. — Vol. 59. — Surface hydrophobization of polyester fibers with poly(methylhydro-dimethyl)siloxane copolymers. — P. 377-389.

105. Gevaux L., Lejars M., Margailan A., Bressy C. Water erodible coatings based on a hydrolyzable PDMS/polyester network // Materials Today Communications. — 2018. — Vol. 17. — P. 517-526.

106. Mejía M.C., Palacio J., Murillo E.A. Comb-shaped silicone-alkyd resins with high solid content // Progress in Organic Coatings. — 2017. — Vol. 105. — P. 336-341.

107. Salata R.R., Pellegrine B., Soucek M.D. Synthesis and properties of a high solids triethoxysilane-modified alkyd coatings // Progress in Organic Coatings. — 2019. — Vol. 133. — P. 340-349.

108. Pathan S., Ahmad S. Synergistic Effects of Linseed Oil Based Waterborne Alkyd and 3-Isocyanatopropyl Triethoxysilane: Highly Transparent, Mechanically Robust, Thermally Stable, Hydrophobic, Anticorrosive Coatings // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. — 2016. — Vol. 4. — Synergistic Effects of Linseed Oil Based Waterborne Alkyd and 3-Isocyanatopropyl Triethoxysilane. — No. 6. — P. 3062-3075.

109. Yu M., Lu Q., Cui Z., Wang X., Ge F., Wang X. Siloxane-epoxy composite coatings for enhanced resistance to large temperature variations // Progress in Organic Coatings. — 2020. — Vol. 139. — P. 105457.

110. Hong C., Li J., Zhang J., Zhai R., Fei B., Zhou C. Rational design of a novel siloxane-branched waterborne polyurethane coating with waterproof and antifouling performance // Progress in Organic Coatings. — 2024. — Vol. 194. — P. 108576.

111. Li P., Yuan J., Lan L., Dan Y., Jiang L., Huang Y. Durable and organic-solvent-free anti-icing coating fabricated from polyacrylate grafted with PDMS // Polymer. — 2025. — Vol. 317. — P. 127857.

112. Murillo E.A., Lopez B.L., Brostow W. Synthesis and characterization of novel alkyd–silicone hyperbranched nanoresins with high solid contents // *Progress in Organic Coatings*. — 2011. — Vol. 72. — No. 3. — P. 292-298.

113. Kanai T., Mahato T.K., Kumar D. Synthesis and characterization of novel silicone acrylate–soya alkyd resin as binder for long life exterior coatings // *Progress in Organic Coatings*. — 2007. — Vol. 58. — No. 4. — P. 259-264.

114. Patil D.M., Phalak G.A., Mhaske S.T. Design and synthesis of bio-based epoxidized alkyd resin for anti-corrosive coating application // *Iranian Polymer Journal*. — 2018. — Vol. 27. — No. 10. — P. 709-719.

115. Chakraborty R., Thatte M., Soucek M.D. A new approach to graft siloxanes to alkyds // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2009. — Vol. 6. — No. 4. — P. 471-481.

116. Aynali F., Sakar G., Kocyigit E.S., Kades A. Synthesis of acrylic-modified water-reducible alkyd resin: improvement of corrosion resistance in painting formulations // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2023. — Vol. 20. — Synthesis of acrylic-modified water-reducible alkyd resin. — No. 6. — P. 2007-2017.

117. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах: Пер. с англ. 1988. 440 с.

118. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. — Рипол Классик, 1978.

119. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов по спец. «Хим. технол. высокомолекуляр. соединений». - М.: Высш. шк., 1992. — 512 с.

120. Decker C. Photoinitiated crosslinking polymerisation // *Progress in Polymer Science*. — 1996. — Vol. 21. — No. 4. — P. 593-650.

121. Hageman H.J. Photoinitiators for free radical polymerization // *Progress in Organic Coatings*. — 1985. — T. 13. — № 2. — С. 123-150.

122. Сафонов, В. В. Фотохимия полимеров и красителей : учебное пособие / В. В. Сафонов. — Санкт-Петербург : НОТ, 2014. — 296 с.

123. Babkin O.E., Il'ina V.V., Babkina L.A., Sirotinina M.V. UV-cured coatings for functional protection // *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2016. — Vol. 89. — No. 1. — P. 114-119.

124. Bednarczyk P., Wróblewska A., Markowska-Szczupak A., Ossowicz-Rupniewska P., Nowak M., Kujbida M., Kamińska A., Czech Z. UV Curable Coatings Based on Urethane Acrylates Containing Eugenol and Evaluation of Their Antimicrobial Activity // *Coatings*. — 2021. — Vol. 11. — No. 12. — P. 1556.

125. Nguyen N.L., Dang T.M.L., Nguyen T.A., Ha H.T., Nguyen T.V. Study on Microstructure and Properties of the UV Curing Acrylic Epoxy/SiO₂ Nanocomposite Coating // *Journal of Nanomaterials*. — 2021. — Vol. 2021. — P. 1-9.
126. Peng J., Zhou C., Chen B., Zhang H., Pan X., Xiong W., Luo X., Liu Y. Rational design of waterborne biobased epoxy methacrylates using citric acid and epoxy soybean oil for UV-curable coatings // *Industrial Crops and Products*. — 2024. — Vol. 209. — P. 117958.
127. Puyadena M., Pajares E., Martin L., Barrio A., González A., Irusta L. UV-curable acrylic end-capped amphoteric waterborne polyurethane coatings // *Progress in Organic Coatings*. — 2024. — Vol. 188. — P. 108229.
128. Aizpurua J., Martin L., Fernández M., González A., Irusta L. Recyclable, remendable and healing polyurethane/acrylic coatings from UV curable waterborne dispersions containing Diels-Alder moieties // *Progress in Organic Coatings*. — 2020. — Vol. 139. — P. 105460.
129. Zhang Y., Sheng Y., Wang M., Lu X. UV-curable self-healing, high hardness and transparent polyurethane acrylate coating based on dynamic bonds and modified nano-silica // *Progress in Organic Coatings*. — 2022. — Vol. 172. — P. 107051.
130. Vonsul M.-I., Webster D.C. Investigation of cottonseed oil as renewable source for the development of highly functional UV-curable materials // *Progress in Organic Coatings*. — 2023. — Vol. 185. — P. 107883.
131. He Q., Hu L., Huang Y., Huang T., Zhu Z., Li Y., Hu Y., Yang Z. Eugenol-based multi-functional monomer as reactive diluent for high bio-content UV-curable coatings // *Progress in Organic Coatings*. — 2025. — Vol. 200. — P. 109079.
132. Liu R., Zhang X., Zhu J., Liu X., Wang Z., Yan J. UV-Curable Coatings from Multiarmed Cardanol-Based Acrylate Oligomers // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. — 2015. — Vol. 3. — No. 7. — P. 1313-1320.
133. Qianhe W. ACRYLATED ALKYDS / W. Qianhe. — University of Akron, 2016.
134. Wang Q., Thomas J., Soucek M.D. Investigation of UV-curable alkyd coating properties // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2023. — Vol. 20. — P. 545–557.
135. Saman N.M., Ang D.T.-C., Shahabudin N., Gan S.N., Basirun W.J. UV-curable alkyd coating with self-healing ability // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2019. — Vol. 16. — No. 2. — P. 465-476.

136. Teck Chye Ang D., Neon Gan S. Development of palm oil-based alkyds as UV curable coatings // *Pigment & Resin Technology*. — 2012. — Vol. 41. — No. 5. — P. 302-310.

137. Thanamongkollit N., Miller K.R., Soucek M.D. Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil based alkyd // *Progress in Organic Coatings*. — 2012. — Vol. 73. — No. 4. — P. 425-434.

138. Yong M.Y., Basirun W.J., Sarih N.M., Shalauddin Md., Lee S.Y., Ang D.T.-C. Utilization of liquid epoxidized natural rubber as prepolymer and crosslinker in development of UV-curable palm oil-based alkyd coating // *Reactive and Functional Polymers*. — 2023. — Vol. 191. — P. 105658.

139. Ang D.T.C., Gan S.N. Novel approach to convert non-self drying palm stearin alkyds into environmental friendly UV curable resins // *Progress in Organic Coatings*. — 2012. — Vol. 73. — No. 4. — P. 409-414.

140. Babahan-Bircan I., Thomas J., Soucek M.D. Environment-friendly UV-curable alkyd-based non-isocyanate urethanes // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2022. — Vol. 19. — No. 5. — P. 1507-1522.

141. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2001. — Vol. 40. — Click Chemistry. — No. 11. — P. 2004-2021.

142. Huang C.-J. 5 - Advanced surface modification technologies for biosensors // *Chemical, Gas, and Biosensors for Internet of Things and Related Applications/ ред. K. Mitsubayashi, O. Niwa, Y. Ueno*. — Elsevier, 2019. — C. 65-86.

143. Hoyle C.E., Bowman C.N. Thiol–Ene Click Chemistry // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — Vol. 49. — No. 9. — P. 1540-1573.

144. Northrop B.H., Coffey R.N. Thiol–Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134. — Thiol–Ene Click Chemistry. — No. 33. — P. 13804-13817.

145. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // *Polymer Chemistry*. — 2010. — T. 1. — № 1. — C. 17-36.

146. Resetco C., Hendriks B., Badi N., Du Prez F. Thiol–ene chemistry for polymer coatings and surface modification – building in sustainability and performance // *Materials Horizons*. — 2017. — T. 4. — № 6. — C. 1041-1053.

147. Lee H.W., Kim J.G. Multifunctional Polymer Synthesis via Sequential Postpolymerization Modification Using a Single Aldehyde Repeat Unit: Allylation and

Orthogonal Esterification and Thiol–ene Reaction // ACS Macro Letters. — 2024. — Vol. 13. — Multifunctional Polymer Synthesis via Sequential Postpolymerization Modification Using a Single Aldehyde Repeat Unit. — No. 11. — P. 1418-1424.

148. Firdaus M. Thiol–Ene (Click) Reactions as Efficient Tools for Terpene Modification // Asian Journal of Organic Chemistry. — 2017. — Vol. 6. — No. 12. — P. 1702-1714.

149. Suwan A., Sukhawipat N., Saetung A., Saetung N., Pasetto P. Synthesis of silane-functionalized polyols from natural rubber by thiol-ene click reaction and preparation of waterborne polyurethane films // Progress in Organic Coatings. — 2025. — Vol. 201. — P. 109109.

150. Chu Z., Feng Y., Xie B., Yang Y., Hu Y., Zhou X., Yuan T., Yang Z. Bio-based polyfunctional reactive diluent derived from tung oil by thiol-ene click reaction for high bio-content UV-LED curable coatings // Industrial Crops and Products. — 2021. — Vol. 160. — P. 113117.

151. Mekarat S., Suwan A., Chaisit T., Thongseenuch S., Saetung A., Saetung N. Synthesis of palm oil-based bio-polyol by thiol-ene reaction: Preliminary study of its potential as cationic waterborne polyurethane for coating application // Progress in Organic Coatings. — 2024. — Vol. 194. — Synthesis of palm oil-based bio-polyol by thiol-ene reaction. — P. 108586.

152. He M., Jiang S., Xu R., Yang J., Zeng Z., Chen G. Facile functionalization of soybean oil by thiol-ene photo-click reaction for the synthesis of polyfunctional acrylate // Progress in Organic Coatings. — 2014. — Vol. 77. — No. 4. — P. 868-871.

153. Cobb J.S., Chapusha C., Gaikwad J., Michael J., Janorkar A.V. Polymer micro-particles formed by thiol–ene suspension polymerization using canola oil as a diluent solvent // Materials Advances. — 2021. — Vol. 2. — No. 10. — P. 3378-3384.

154. Smith A.D., Tennyson A.G., Smith R.C. Sulfur-Containing Polymers Prepared from Fatty Acid-Derived Monomers: Application of Atom-Economical Thiol-ene/Thiol-yne Click Reactions and Inverse Vulcanization Strategies // Sustainable Chemistry. — 2020. — Vol. 1. — Sulfur-Containing Polymers Prepared from Fatty Acid-Derived Monomers. — No. 3. — P. 209-237.

155. Mongkhontreerat S., Öberg K., Erixon L., Löwenhielm P., Hult A., Malkoch M. UV initiated thiol–ene chemistry: a facile and modular synthetic methodology for the construction of functional 3D networks with tunable properties // Journal of Materials Chemistry A. — 2013. — Vol. 1. — UV initiated thiol–ene chemistry. — No. 44. — P. 13732.

156. Yang Z., Bai Y., Wei B., Cui Y., Huang J., Li Y., Meng L., Wang Y. A facile preparation method of UV rapid curing fluorosilicone coatings with good hydrophobicity and excellent corrosion resistance based on thiol-ene click reaction // *Progress in Organic Coatings*. — 2023. — Vol. 174. — P. 107248.

157. Zhou Y., Zhao Z., Liu Z., Chen H., Yan H., Tan J., Li F. UV-curable silicone pressure-sensitive adhesive based on thiol-ene reaction // *Progress in Organic Coatings*. — 2024. — Vol. 186. — P. 107954.

158. Kim Y.-H., Kim J., Baek J.J., Chang K.C., Park B.S., Bae G.Y., Koh W.-G., Shin G. Fabrication and characterization of UV-curable thiol-functionalized siloxane elastomers with enhanced adhesion for flexible substrates // *Chemical Engineering Journal Advances*. — 2024. — Vol. 20. — P. 100679.

159. Lokteva D.A., Kononevich Yu.N., Temnikov M.N., Nezhnyy P.A., Kim E.E., Khanin D.A., Nikiforova G.G., Muzafarov A.M. New cross-linked polysiloxanes prepared by UV-induced thiol-ene click-reaction // *Polymer*. — 2022. — Vol. 256. — P. 125203.

160. Lee A.S., Jo Y.Y., Jeon H., Choi S.-S., Baek K.-Y., Hwang S.S. Mechanical properties of thiol-ene UV-curable thermoplastic polysilsesquioxanes // *Polymer*. — 2015. — Vol. 68. — P. 140-146.

161. Temnikov M.N., Kononevich Y.N., Meshkov I.B., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Nikiforova G.G., Muzafarov A.M. Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO₂ // *Polymer*. — 2018. — Vol. 138. — P. 255-266.

162. Szubert K., Liberski A. Protective Coatings Based on the Organosilicon Derivatives of Fatty Acids Obtained by the Thiol-Ene Click Reaction // *Materials*. — 2024. — Vol. 17. — No. 17. — P. 4432.

163. Bexell U., Olsson M., Johansson M., Samuelsson J., Sundell P.-E. A tribological study of a novel pre-treatment with linseed oil bonded to mercaptosilane treated aluminium // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 166. — No. 2-3. — P. 141-152.

164. Fu C., Yang Z., Zheng Z., Shen L. Properties of alkoxy silane castor oil synthesized via thiol-ene and its polyurethane/siloxane hybrid coating films // *Progress in Organic Coatings*. — 2014. — Vol. 77. — No. 8. — P. 1241-1248.

165. Luo A., Jiang X., Lin H., Yin J. "Thiol-ene" photo-cured hybrid materials based on POSS and renewable vegetable oil // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — Vol. 21. — No. 34. — P. 12753.

166. Zhao Y.H., Hupin S., Lecamp L., Vuluga D., Afonso C., Burel F., Loutelier-Bourhis C. Thiol-ene chemistry of vegetable oils and their derivatives under UV and air: a model study by using infrared spectroscopy and mass spectrometry // RSC Advances. — 2017. — Vol. 7. — Thiol-ene chemistry of vegetable oils and their derivatives under UV and air. — No. 6. — P. 3343-3352.

167. Zhao Y.H., Vuluga D., Lecamp L., Burel F. A rapid, eco- and environmental friendly alternative to oil oxidation for the preparation of fatty coatings using photoinitiated thiol-ene chemistry // Progress in Organic Coatings. — 2016. — Vol. 101. — P. 216-224.

168. Golubev A.A., Baranova K.S., Bazhanov D.A., Khasbiullin R.R., Shcherbina A.A., Soldatov M.A. Preparation and study of novel UV-curable alkyd-siloxane coating materials // Journal of Applied Polymer Science. — 2024. — Vol. 141. — No. 33. — P. e55838.

169. Chalykh A., Zagaitov A., Korotchenko D., Gromov V. Optical Diffusiometer // IFKh RAN: Moscow, Russia. — 1996. — С. 34.

170. Курбатов, В.Г. Полимерные пленкообразующие вещества и системы: учебное пособие / В.Г. Курбатов, М.В. Скопинцева. – Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. – 152 с.

171. Shloma O.A., Abrashov A.A., Gavrilova N.N., Zhilina O.V., Grigoryan N.S., Novikov E.V. Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy // Practice of Anticorrosive Protection. — 2024. — Т. 29. — № 4. — С. 6-17.

172. Михайлов М.М. Владопроницаемость органических диэлектриков. М.: Госэнергиздат. 1960. 163с.

173. Structure Buildup in Hyperbranched Polymers from 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid. — 2000. — Vol. 33. — No. 8. — P. 3099–3104.

174. Chikh L., Tessier M., Fradet A. Polydispersity of Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(hydroxymethyl)propanoic Acid: SEC/MALDI-TOF MS and¹³ C NMR/Kinetic-Recursive Probability Analysis // Macromolecules. — 2008. — Vol. 41. — Polydispersity of Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(hydroxymethyl)propanoic Acid. — No. 23. — P. 9044-9050.

175. Чалых А.А. Влияние деформационно-прочностных характеристик полимеров на их адгезионные свойства / Дисс. канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН. 2003. 170 с.

176. Chen B., Syed M.N., Daymon S.P., Olson B.G., Kareem O.O., Giesen J.A., Fahs G.B., Moore R.R., Grayson S.M., Nazarenko S. Insights and comparison of

structure–bulk property relationships in low generation hydroxylated polyester dendrimer and hyperbranched polymer prepared from bis-MPA monomer // *Polymer*. — 2021. — Vol. 231. — P. 124097.

177. Курбатов, В. Г. Влияние структуры полианилина на свойства эпоксидных композиций и материалов / В. Г. Курбатов, Е. А. Индейкин // *Журнал прикладной химии*. — 2015. — Т. 88, № 1. — С. 149-153.

178. Fasina O.O., Hallman H., Craig-Schmidt M., Clements C. Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. — 2006. — Vol. 83. — No. 10. — P. 899-903.

179. Didham M., Truong V.K., Chapman J., Cozzolino D. Sensing the Addition of Vegetable Oils to Olive Oil: The Ability of UV–VIS and MIR Spectroscopy Coupled with Chemometric Analysis // *Food Analytical Methods*. — 2020. — Vol. 13. — Sensing the Addition of Vegetable Oils to Olive Oil. — No. 3. — P. 601-607.

180. Bartolozzi G., Marchiafava V., Mirabello V., Peruzzini M., Picollo M. Chemical curing in alkyd paints: An evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2014. — Vol. 118. — Chemical curing in alkyd paints. — P. 520-525.

181. Chen Z., Chisholm B.J., Patani R., Wu J.F., Fernando S., Jogodzinski K., Webster D.C. Soy-based UV-curable thiol–ene coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. — 2010. — Vol. 7. — No. 5. — P. 603-613.

182. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Шрамм Г. - КолосС, 2003. — 312 с.

183. Plyusnina I.O., Nikulova U.V., Khasbiullin R.R., Shapagin A.V. Regulation of the Phase Structure in the Crystallizing Curing System PCL–DGEBA // *Polymers*. — 2024. — Vol. 16. — No. 19. — P. 2695.

184. А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия. 1979. 301 с.

185. Shapagin A.V., Budylin N.Y., Chalykh A.E. Regulation of a phase structure at the interphase boundary in epoxy–polysulfone systems // *Russian Chemical Bulletin*. — 2018. — Т. 67. — № 12. — С. 2172-2177.

186. Golubev A.A. Preparation and characterization of UV-curable water-based alkyd-siloxane composition // *J. Coat. Technol. Res.*

187. Felicia Leona J., Johnson Jeena C., Philip J. Effect of Surfactant on the Size, Zeta Potential and Rheology of Alumina Nanofluids // *Journal of Nanofluids*. — 2014. — Vol. 3. — No. 4. — P. 328-335.

188. Hiemenz P.C., Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded. — 1997.

189. Sis H., Birinci M. Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2009. — Vol. 341. — No. 1-3. — P. 60-67.

190. Cortés H., Hernández-Parra H., Bernal-Chávez S.A., Prado-Audelo M.L.D., Caballero-Florán I.H., Borbolla-Jiménez F.V., González-Torres M., Magaña J.J., Leyva-Gómez G. Non-Ionic Surfactants for Stabilization of Polymeric Nanoparticles for Biomedical Uses // *Materials*. — 2021. — Vol. 14. — No. 12. — P. 3197.

191. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976. — 512 с.

192. Frolov, Y.G. (1995). Colloid chemistry: the science of surface phenomena and disperse systems. *Colloid journal of the Russian Academy of Sciences*, 57, 427-431.

193. Zimny S., Tarnacka M., Geppert-Rybczyńska M., Kamiński K. Is There a Relationship Between Wettability and the Rates of Equilibration of Hydrogen-Bonded Oligomer Poly(mercaptopropylmethylsiloxane) under Confinement? // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2023. — Vol. 127. — No. 47. — P. 23034-23043.

194. Stutz H., Illers K. -H., Mertes J. A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 1990. — Vol. 28. — No. 9. — P. 1483-1498.

195. Hale A., Macosko C.W., Bair H.E. Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers // *Macromolecules*. — 1991. — Vol. 24. — No. 9. — P. 2610-2621.

196. Viciosa M.T., Correia N.T., Sánchez M.S., Gómez Ribelles J.L., Dionísio M. Molecular Dynamics of Ethylene Glycol Dimethacrylate Glass Former: Influence of Different Crystallization Pathways // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2009. — Vol. 113. — Molecular Dynamics of Ethylene Glycol Dimethacrylate Glass Former. — No. 43. — P. 14196-14208.

197. Rhoades T.C., Wistrom J.C., Daniel Johnson R., Miller K.M. Thermal, mechanical and conductive properties of imidazolium-containing thiol-ene poly(ionic liquid) networks // *Polymer*. — 2016. — Vol. 100. — P. 1-9.

198. Strel'nikov V.N., Senichev V.Yu., Slobodinyuk A.I., Savchuk A.V., Volkova E.R. Frost-Resistant Epoxy-Urethane Binders Containing Diglycidyl Urethane // International Journal of Polymer Science. — 2019. — Vol. 2019. — P. 1-7.

199. Бойнович, Л.Б. Получение и применение супергидрофобных пленок для предотвращения токов утечки / Л.Б. Бойнович [и др.] // Успехи химии и химической технологии. — 2008. — Т.22, №9. — С 17–23.

200. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.

201. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987, С. 312.

202. Заиков Г.Е. Диффузия и сорбция в полимерах водных растворов электролитов // Успехи химии. — 1985. — Т. 54. — № 9. — С. 1505-1526.

203. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.

204. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров. — М.: КолосС, 2011. — 439 с.

205. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия. 1979. 301 с.

206. Hellgren A.-C., Weissenborn P., Holmberg K. Surfactants in water-borne paints // Progress in Organic Coatings. — 1999. — Vol. 35. — No. 1-4. — P. 79-87.

207. Uribe-Padilla J., Graells M., Salgado-Valle J., López Serrano J. A viscosity-mediated model for relating gloss and film thickness of coatings // Progress in Organic Coatings. — 2019. — Vol. 136. — P. 105195.

208. Ferreira E.S., Giacomelli C., Giacomelli F.C., Spinelli A. Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel // Materials Chemistry and Physics. — 2004. — Vol. 83. — No. 1. — P. 129-134.