

На правах рукописи

Долотко Александра Романовна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСНОВ
ТЕХНОЛОГИИ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИЛИКОНОВЫХ
ЗАЛИВОЧНЫХ И ЛИТЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в АО «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Научный руководитель:

Киреев Вячеслав Васильевич,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой
высокомолекулярных соединений, ФГБОУ
ВО «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Грингольц Мария Леонидовна,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории
кремнийорганических и углеводородных
циклических соединений, ФГБУН Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им.

А.В. Топчиева Российской академии наук

Крамарев Дмитрий Владимирович
кандидат технических наук, заведующий
лабораторией испытаний полимерного
сырья и изделий из пластмасс,
АО Межотраслевой институт переработки
пластмасс - НПО «Пластик»

Ведущая организация

ООО Научно-исследовательский институт
эластомерных материалов и изделий

Защита диссертации состоится « ___ » _____ 2021 г. в ____ . ____ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.131.09 на базе Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА-Российский
технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова) по адресу: 119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86, ауд. М-
116.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на Интернет-сайтах ВАК РФ
<http://vak.ed.gov.ru> и <http://mirea.ru>.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«МИРЭА-Российский технологический университет» по адресу: 119571, Москва, проспект
Вернадского, д. 78. и на Интернет-сайте <http://mirea.ru>.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.131.09,

кандидат химических наук

А. Н. Ковалева

Актуальность работы. Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в высокотехнологичных областях промышленности, особенно они востребованы в медицине: в хирургии, ортопедии, стоматологии, урологии. Разработка отечественных силоксановых композиционных материалов, пригодных для медицинского применения, - одна из приоритетных задач в рамках программы импортозамещения. Коммерческая востребованность таких материалов предопределяет необходимость масштабных исследований закономерностей их формирования. На сегодняшний день работы в этой области носят несистемный характер, либо отсутствуют в широком доступе.

Разработка отечественных силиконовых композиционных материалов, пригодных для литьевого формования, позволит снизить затраты на производство ряда изделий, повысить их рентабельность и конкурентоспособность; снизить материалоемкость ряда производств, а также внедрить инновационные методы в уже имеющиеся технологические процессы.

Разработка технологии получения силоксановых композиций с регулируемым комплексом эксплуатационных характеристик является актуальной задачей при создании новых имплантатов, совершенствованию методик операционного вмешательства, а также создании изделий различного назначения.

Наработанные принципы и закономерности создания новых материалов позволят сократить временной интервал разработки, а также успешно адаптировать имеющиеся рецептуры под различные типы отраслевых задач.

Целью работы является создание новых материалов медицинского назначения: для стоматологии, пластической хирургии и пр.; а также для производства изделий методом литьевого формования.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

– установить закономерности синтеза силоксановых олигомеров и полимеров с оптимальным положением функциональных групп, узким ММР, минимальным количеством гидроксильных групп, необходимой вязкостью;

- определить наиболее эффективные соотношения компонентов для формирования силоксановых матриц, пригодных для медицинского применения;

- выявить возможности регулирования физико-механических свойств матрицы за счет введения наполнителей различной структуры;

- установить оптимальные составы композиций, провести доработку материалов в зависимости от способа переработки их в изделие.

- разработать технологические основы производства новых полимерных силиконовых заливочных и литьевых материалов

Научная новизна работы:

1. Определены оптимальные условия синтеза линейных олиго- и полисилоксанов с концевыми винильными группами (типа МВК), пригодных для матриц медицинского назначения; показана эффективность использования тетраметиламмоний-силоксанолята (ТМАС) в качестве каталитической системы на всем диапазоне значений вязкостей.
2. Выявлены закономерности формирования матриц, характеризующихся максимальными физико-механическими характеристиками вулканизатов при минимальном значении золь-фракции и высокой скоростью реакции гидросилилирования. Научно обоснован выбор типа каучука, интервала молекулярных масс и их соотношений, положения гидридной группы в олигомере, соотношения метилгидрид- и диметилсилоксановых звеньев, а также функциональных групп в матрице.
3. Показано, что наибольший рост твердости силоксановых матриц полиаддиционного типа отверждения обеспечивается введением разветвленных силоксановых смол с соотношением звеньев Q (SiO₂) /M (SiO_{0.5}) в диапазоне 0,5 – 1, а рост прочности без увеличения твердости достигается за счет введения разветвленных силоксановых смол с соотношением звеньев Q/D (SiO) в диапазоне 0,3 – 0,8.
4. Эффективность применения вышеописанных закономерностей легла в основу метода «блочной сборки» материалов различного назначения на основе базовых матриц.

Практическая значимость работы:

1. Созданы рецептуры заливочных композиционных материалов, обладающих следующими характеристиками: высокой скоростью отверждения, минимально регистрируемой усадкой, способностью к восстановлению свойств в полном объеме после замораживания, возможностью производства на их основе медицинских изделий категории В (контакт с тканями организма до 30 суток); регулируемой вязкостью и вариативной твердостью по Шор А, что делает их также пригодными для производства медицинских изделий категории С (контакт с тканями организма более 30 суток).
2. Созданы рецептуры силиконовых композиционных материалов, способных к литью под давлением в высокопроизводительных литьевых машинах.
3. Разработана лабораторная технология производства заливочных композиционных материалов. Подготовлена проектная конструкторская документация масштабирования процесса производства композиционных материалов стоматологического назначения (пилотная установка).
4. Разработанные композиционные материалы были использованы для создания имплантата урологического профиля с градиентом твердости (композиции СИЭЛ-S-M-50,

СИЭЛ-S-M-40, СИЭЛ-S-M-25); а также для создания оттисков фантомов челюстей, пригодных для дальнейшей работы со стоматологическими имплантатами (линейка материалов, получивших торговую марку "DAZZSIL").

5. Предложены альтернативные области применения разработанных композиционных материалов: в строительстве, для получения точного профиля изделий, для создания УЗИ-фантомов органов и др.

Личный вклад автора состоит в поиске, критическом анализе и обобщении научной литературы по полиаддиционным силиконовым композиционным материалам различного назначения, методов синтеза силоксановых олигомеров и полимеров, а также различным типам и методам наполнения композиций; в проведении экспериментов, анализе экспериментальных данных, обработке и обобщении результатов. Автором осуществлена апробация работы на конференциях и подготовка публикаций по проведённым исследованиям.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах: Научно-практическая конференция «Наукоемкие химические технологии». Москва, 2013; «XII Андриановская конференция». Москва, 2013; Научно-практическая конференция «Наукоемкие химические технологии», Звенигород, 2014; Научно-практическая конференция «Наукоемкие химические технологии». Москва 2015; «XIII Андриановская конференция». Москва, 2015; Научно-практическая конференция «XIII Андриановская конференция». Москва, 2015; VI Международная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль, 2016; Научно-практическая конференция «XX Менделеевский съезд». Екатеринбург, 2016; Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии. Казань, 2017 г; «XIV Андриановская конференция». Санкт-Петербург, 2018; XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 2019.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 4 научных статьях, 2 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 11 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях, получено 2 патента.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора научно-технической литературы (глава 1), главы 2 – объекты и методы исследования и, главы 3-экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы из 217 наименований и приложения и содержит 178 страниц машинописного текста, 61 рисунок и 32 таблицы.

Основное содержание работы

В главе 1 проанализированы литературные источники, посвященные полиаддиционным силиконовым композиционным материалам, реакции гидросилилирования, наполнителям и специфическим добавкам различного назначения.

В главе 2 приведены характеристики исходных веществ и способы их очистки, даны основные методики синтеза компонентов матриц, методы их анализа, а также получения наполненных композиций с последующим исследованием физико-механических свойств.

В главе 3 показано влияние способа синтеза компонентов силоксановых матриц на физико-механические свойства вулканизатов; проведен анализ влияния структуры каждого из компонентов на формирование матриц со специфическими свойствами, описана возможность варьирования механических и реологических характеристик композиций на основе полученных матриц за счет комплекса наполнителей. Показано практическое применение вышеописанных закономерностей для разработки материалов медицинского и общего назначения.

Результаты и их обсуждение

1. Закономерности синтеза и формирования силоксановых матриц, не оказывающих влияние на ткани человеческого организма

1.1 Синтез компонентов матрицы

Описан подбор методов синтеза и условий, позволяющих получать основные компоненты матриц с заданными характеристиками (узким ММР, отсутствием ОН-групп, требуемой вязкостью): олигомеры и полимеры, содержащие винильные группы, как в обрамлении цепи, так и концевые (каучуки); гидридные олигомеры и катализатор гидросилилирования. Проведено сравнение характеристик винилсодержащих каучуков, полученных с использованием катализаторов ТМАС и ионообменной смолы КУ-23/100 (рисунок 1). Описано влияние вида катализатора реакции полимеризации на механические свойства вулканизатов постоянного состава на основе данных каучуков (рисунок 2). Показана эффективность использования катализатора ТМАС для синтеза каучуков с требуемыми характеристиками во всем диапазоне значений вязкости.

Установлено (рисунок 3), что даже незначительное содержание влаги в октаметилциклотетрасилоксане (D_4) экстремально снижает прочность матриц на основе каучуков с вязкостью менее 20 Па·с, поэтому необходима обязательная стадия предварительной подготовки сырья.

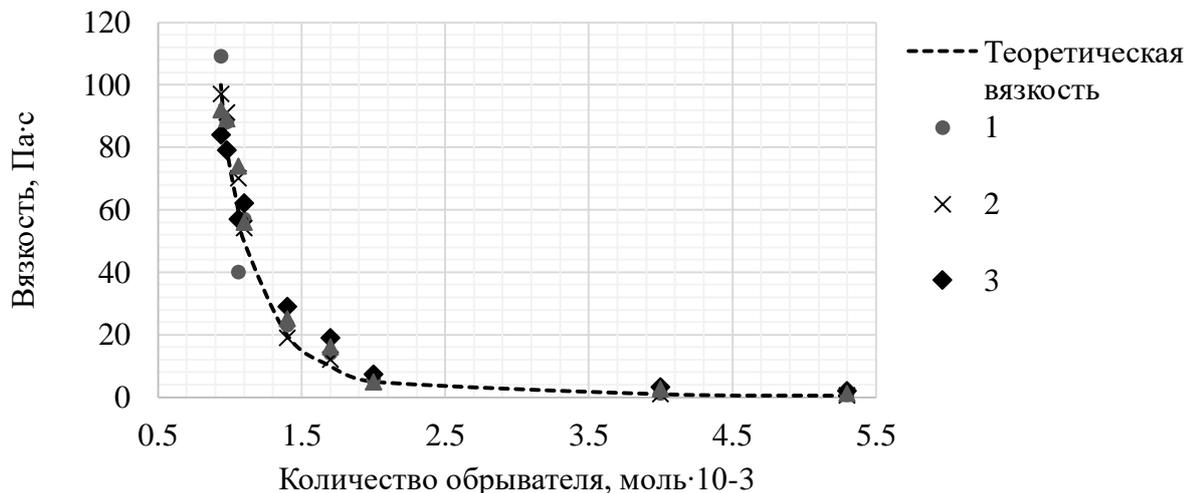


Рисунок 1- Соответствие вязкости синтезированных каучуков с винилсодержащими обрывателями различного типа теоретически рассчитанной вязкости. Обрыватели: тетраметилдивинилдисилоксан - ТМДВДС –образцы 1, 2 и гексавинилдисилоксан - ГВДС – образцы 3, 4). Катализаторы: ТМАС (образцы 2,4) и КУ 23/100 (образцы 1,3).

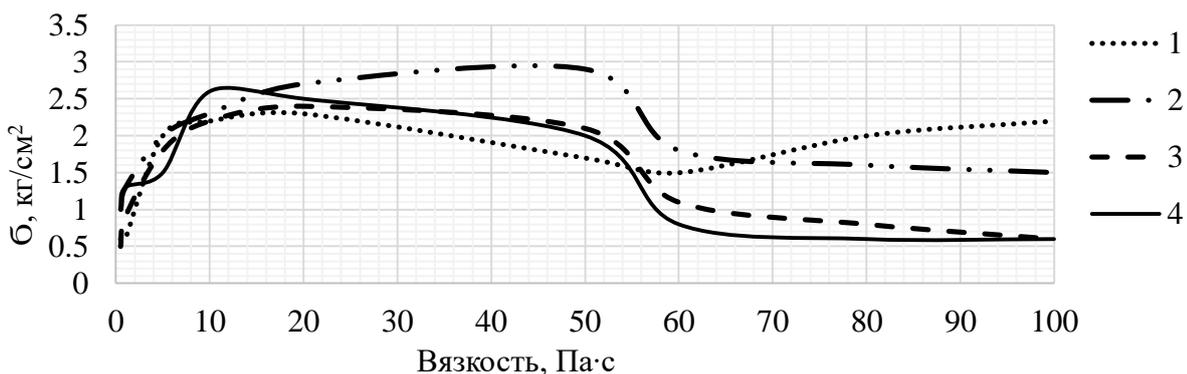


Рисунок 2 – Влияние вязкости каучуков, полученных с помощью ТМАС (образцы 2,4) и КУ 23/100 (образцы 1,3) на прочностные свойства вулканизатов постоянного состава.

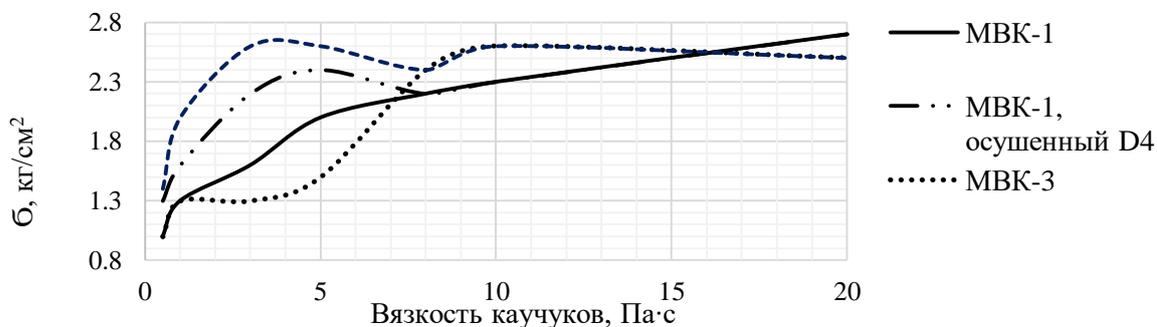


Рисунок 3 – Влияние предварительной подготовки сырья на механическую прочность матрицы на основе синтезированных низковязких каучуков

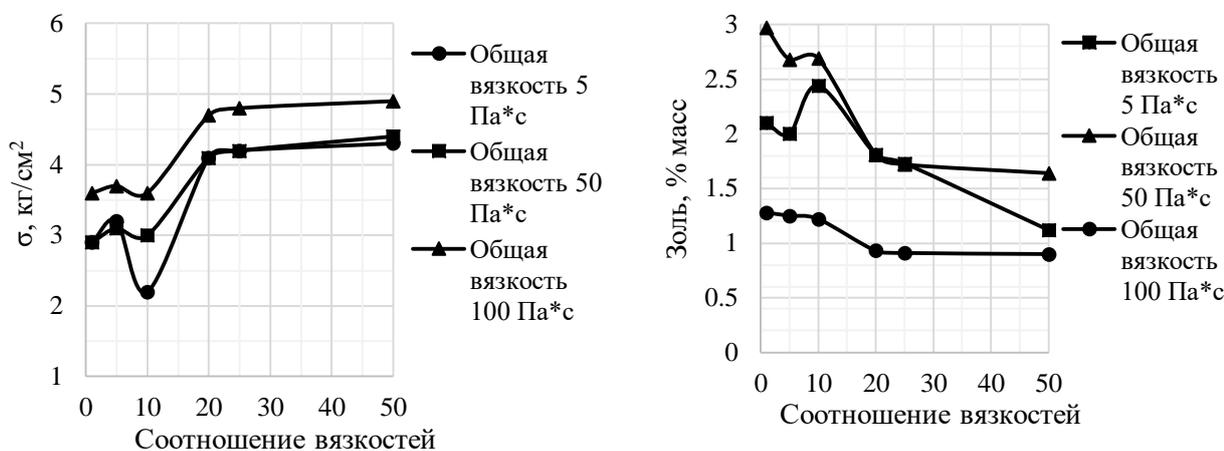


Рисунок 4. Влияние соотношения вязкостей на свойства матриц на основе MBK-1 (α , ω -бис- дивинилтетраметилолигодиметилсилоксан).

1.2 Изучение закономерностей формирования силоксановых матриц

Определено влияние каждого из компонентов на свойства силоксановой матрицы. Соотношение SiH/SiVi, количество катализатора и ингибитора являются постоянными. Режим отверждения: 150°C в течение 1 часа. Показано, что каучуки разной вязкости формируют более прочную пространственную структуру. Упрочнение зависит от соотношения вязкостей (как частное большего и меньшего показателей) и достигает максимума при значении 30-50 (рисунок 4).

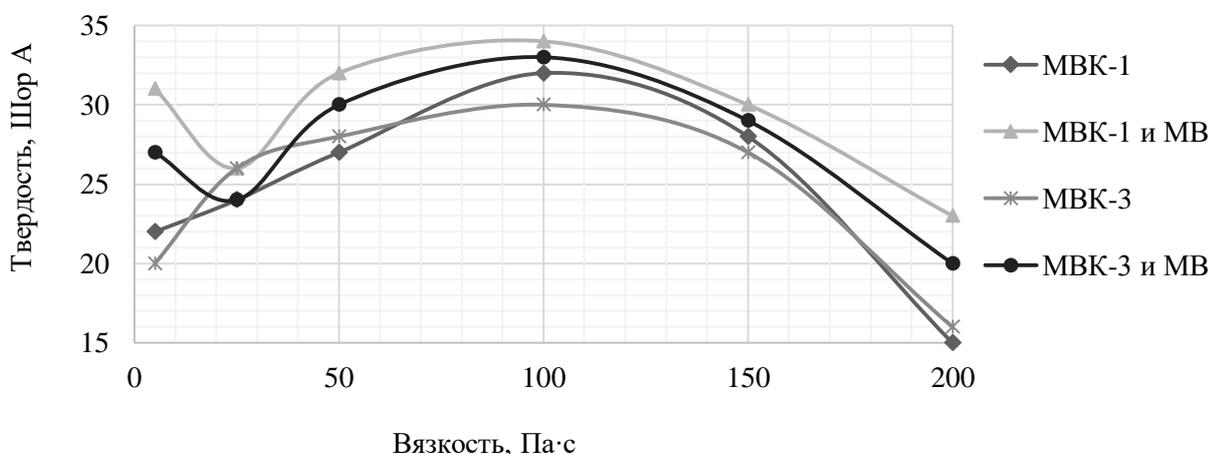


Рисунок 5 – Влияние положения винильной группы и вязкости каучуков на твердость матрицы.

Как видно из рисунка 5, матрицы на основе смесей MBK с MB (олигодиметилметилвинилсилоксаном) характеризуются более высокой твердостью.

Определение оптимального соотношения функциональных групп SiH/SiVi

Влияние строения гидридного олигомера (ГМС) на свойства матриц иллюстрирует рисунок 6. Для всех ГМС (как индивидуально, так и в смеси) оптимальное соотношение функциональных групп SiH/SiVi = 1,4 - 1,9.

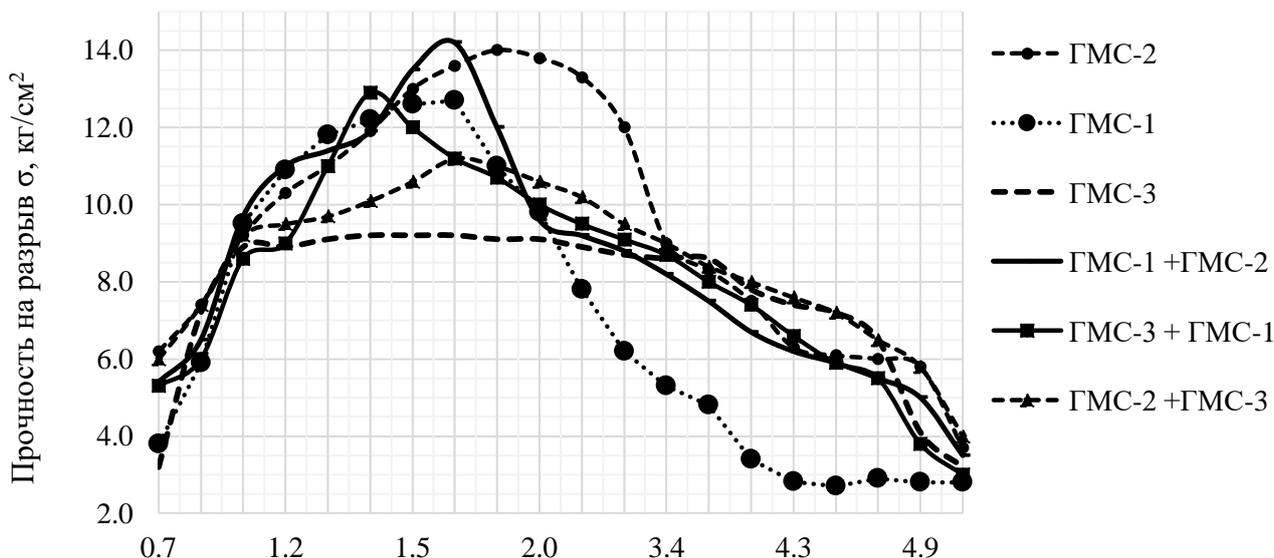


Рисунок 6 - Зависимость физико-механических характеристик матрицы от соотношения $SiH/SiVi$ для индивидуальных гидридов (ГМС) или пар гидридов, где

Таблица 1. Характеристики гидридов, применяемых для модельных матриц.

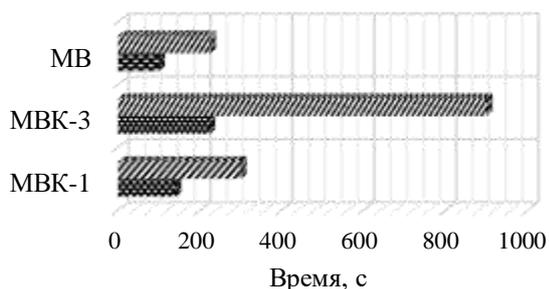
Образец	Вязкость, сСт при 20°C	SiH, %	Положение функц. группы
ГМС-1	5,0	0,27	Концевое
ГМС-2	15,6	0,58	статистическое в цепи
ГМС-3	36,0	0,29	статистическое в цепи
ГМС-4	74,5	0,73	статистическое в цепи

Влияние положения функциональных групп ($SiH/SiVi$) компонентов на скорость реакции гидросилилирования:

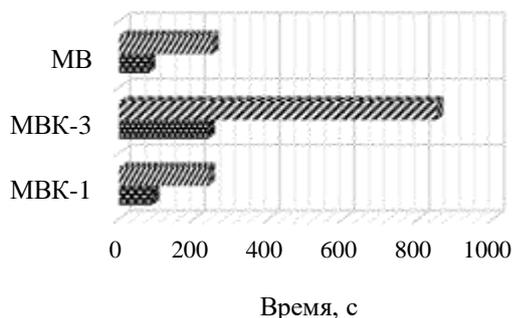
Известно [1], что положение функциональных групп влияет на скорость гидросилилирования матриц. Рисунок 7 иллюстрирует время, необходимое модельным матрицам постоянного состава с различным положением Vi-групп в каждой для достижения заданной твердости. Обнаружено, что матрицы на основе ГМС-4 имели пузырьки воздуха в объеме материала, свидетельствующие о слишком высокой скорости реакции гидросилилирования с одной стороны, и параллельным прохождением побочной реакции конденсации, с другой стороны.

¹ Царева А.В. Влияние строения органосилоксанов на их реакционную способность при гидросилилировании / Царева А.В., Чурилова И.М., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. // Высокомолекулярные соединения Серия А- 2005- Т.47- №1, С. 22-27.

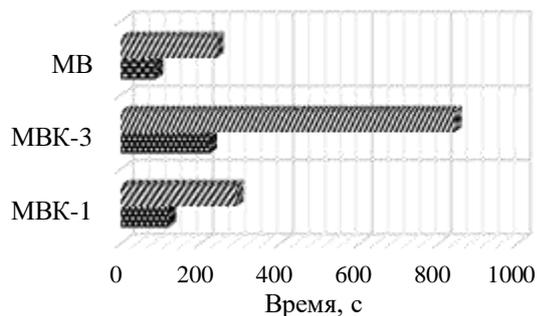
ГМС-1



ГМС-2



ГМС-3



ГМС-4

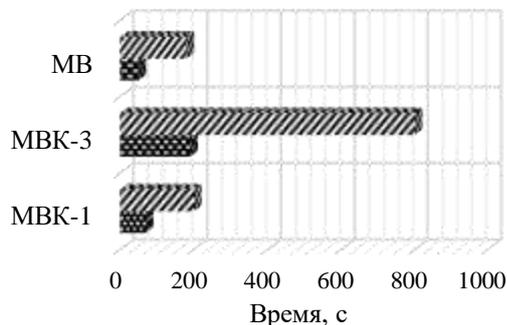


Рисунок 7. Время отверждения модельных матриц на основе ГМС 1-4, где крестообразная штриховка – потеря текучести (схватывание), наклонная штриховка- набор твердости.

Влияние вида катализатора на скорость отверждения матриц

Скорость реакции гидросилилирования также зависит от вида лигандов платинового комплекса и концентрации активного вещества при пересчете на чистую платину. Снижение активности катализатора связано с увеличением числа винильных групп, координирующихся с платиной.

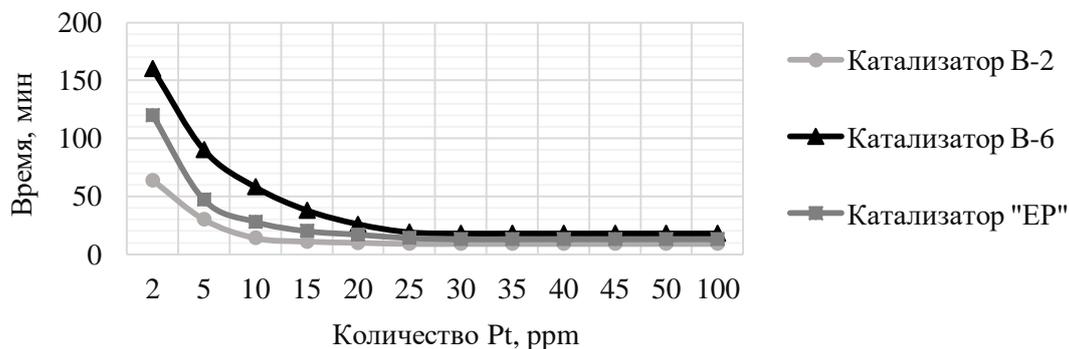


Рисунок 8. Время отверждения матрицы на основе силоксанов МВ и МВК-1 с различными катализаторами. Катализаторы: В-2, EP –лиганды получены на основе ТМДВДС; В-6 – лиганды получены на основе ГВДС.

2. Варьирование физико-механических характеристик матриц за счет введения наполнителей

Подбор разрешенных функциональных наполнителей жестко регламентируется нормами ГОСТ [2]. Наполнители не должны: изменять своих свойств при хранении и эксплуатации изделий, вызывать иммунного ответа на любом сроке использования. Это могут быть как сыпучие продукты, так и смолы. При разработке матриц получены композиции с диапазоном твердости по Шор А: 15 – 34 и прочности на разрыв $\sigma \leq 14$ кг/см². Задача - обеспечить рост твердости до 60 по Шор А, либо сохранить исходную твердость вкупе с резким ростом прочности.

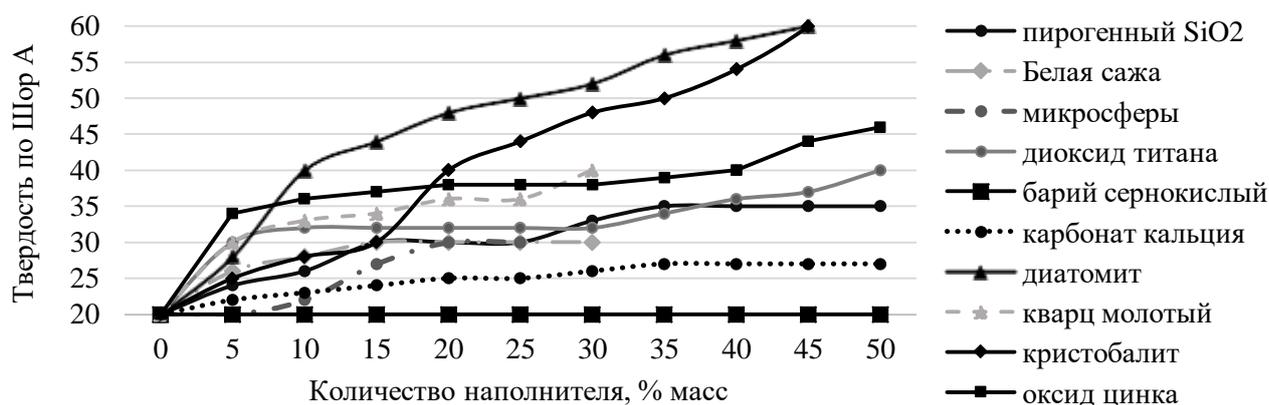


Рисунок 9 – Изменение твердости матрицы на основе МВК-1 с различными наполнителями.

На рисунке 9 представлено изменение твердости матрицы на основе каучука МВК-1 от количества сыпучих наполнителей.

Для дальнейшего увеличения твердости в систему вводится наноразмерный наполнитель. В качестве такового были синтезированы образцы разветвленных силоксанов, содержащие Q-, D- и M- звенья. Показано, что наибольший рост твердости и механической прочности композиции достигается при соотношении Q/M= 0,97 (рисунок 10):

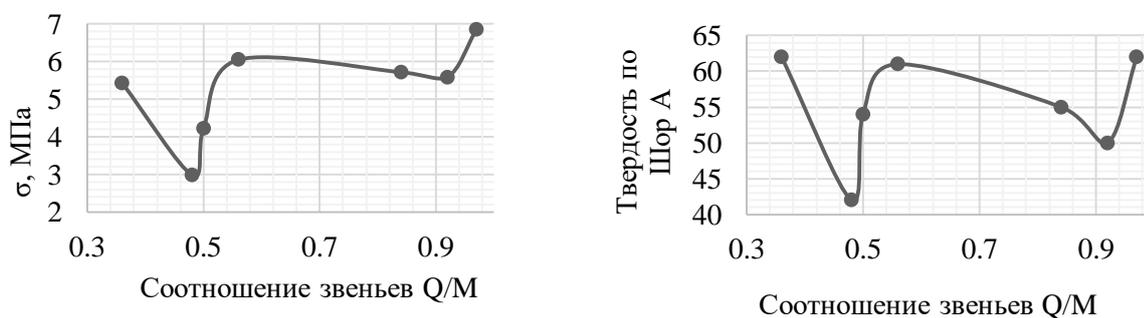


Рисунок 10 - Влияние соотношения звеньев Q/M на физико-механические характеристики композиций, наполненных синтезированными смолами.

² Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 1. Оценка и исследования. ГОСТ ISO 10993-1-2011– М: Стандартиформ, 2014. – 19 с.

Рост механической прочности без значительного увеличения твердости композиции достигается при соотношении $Q/D = 0,30$ (Рисунок 11).

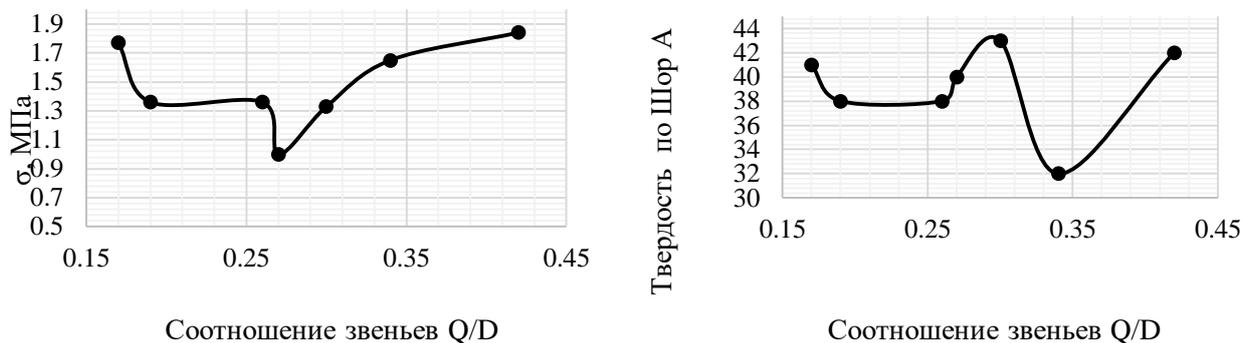


Рисунок 11 - Зависимость физико-механических характеристик композиции от соотношения звеньев Q/D синтезированных смолах.

Основным укрепляющим наполнителем композиций медицинского назначения традиционно выступает пирогенный диоксид кремния. Образцы производства различных компаний были исследованы, охарактеризованы и разделены на две группы по показателям:

- поверхность по ВЕТ: 1)100-140 м²/г (Н-15, Н-18, Н-2000, TS-720, TS-610); 2)160-180 м²/г (R-8200, R-974); 3) более 220 м²/г (НВ-630, R-106, R-812, Н-30, TS-530).
- природа модификатора поверхности: 1)гексаметилдисилазаном - ГМДСз (марки НВ-630, Н-2000, R-812, R-8200, TS-530); 2) хлорсиланом ХС (марки TS-610, R-974); 3) циклосилоксаном - D4 (марки Н-15, Н-18, Н-30, R-106, TS-720).

Было проведено исследование физико-механических характеристик вулканизатов с исходными показателями $\sigma = 2,9$ кг/см² и $\epsilon = 110\%$, наполненных 15% (масс.) указанными образцами SiO₂. Полученные данные представлены в виде массива точек для удобства визуализации (рисунки 12-15).

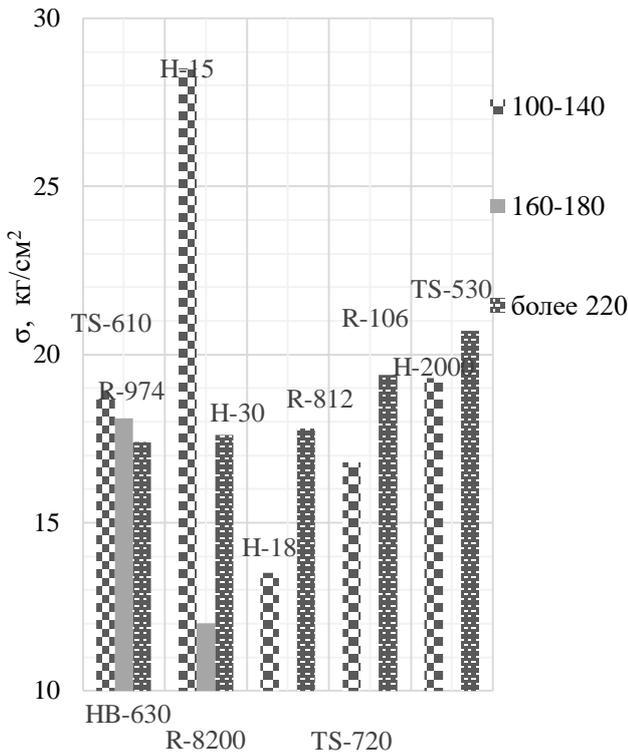


Рисунок 12 - Изменение σ вулканизата от величины удельной поверхности наполнителя.

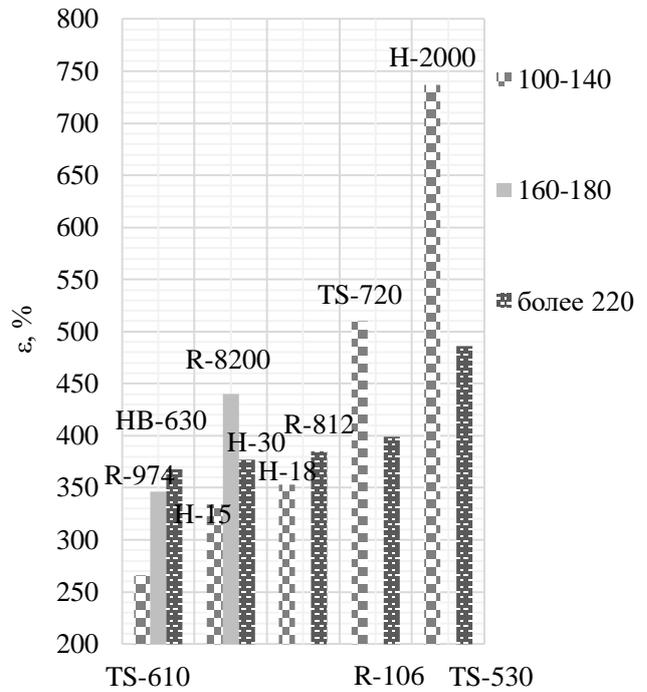


Рисунок 13 - Изменение ϵ вулканизата от величины удельной поверхности наполнителя.

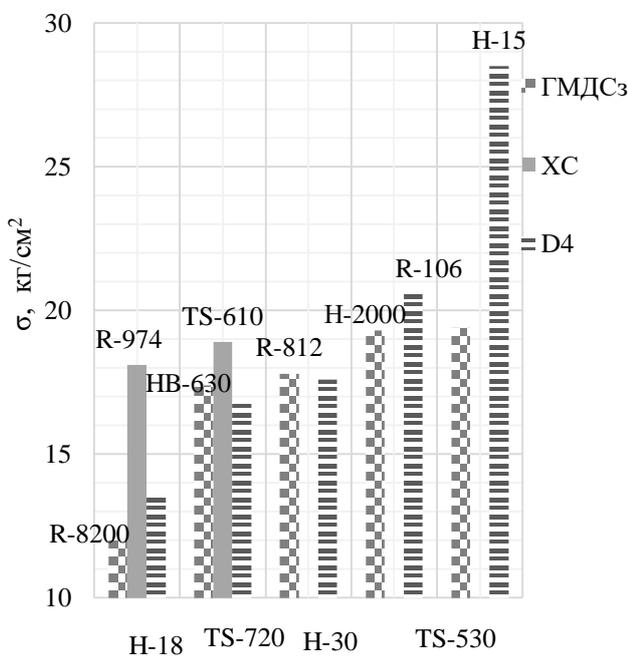


Рисунок 14 - Изменение σ вулканизата от вида модификатора поверхности наполнителя.

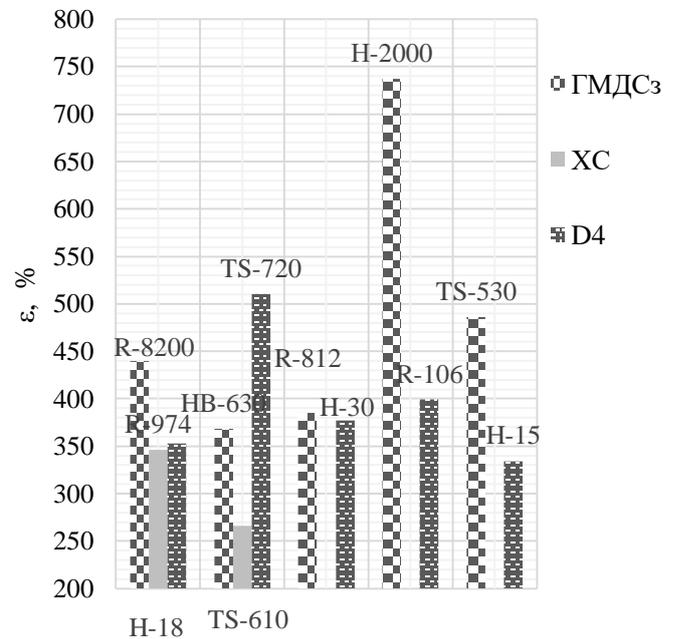


Рисунок 15 - Изменения ϵ вулканизата от вида модификатора поверхности наполнителя.

3. Разработка композиционного материала медицинского назначения категории «В» на примере стоматологических силиконовых оттисковых материалов

Требуемые характеристики материалов:

- «База» - высококонсистентный состав, твердость вулканизата по Шор А ≥ 60 .
- «Кор 1» - низковязкий материал, твердость вулканизата по Шор А ≥ 45 .
- «Кор 2» - состав средней консистенции, твердость вулканизата по Шор А ≥ 45 .

Время отверждения материалов: 5,5 – 6 мин. Изменение линейных размеров в течение 24-х часов $\leq 0,2\%$.

При разработке этих материалов использованы все ранее описанные зависимости, в том числе для увеличения твердости комплексное наполнение на основе диатомита марки 230, кристобалита марки SB-4EW, пирогенного SiO₂ марки А-175М, а также ZnO (рисунок 9). Общее наполнение базовой системы 50% масс, корригирующих систем 38% и 43% масс. соответственно.

Основная задача для успешного практического применения материалов - достижение оптимальной скорости отверждения: наличие стабильного «плато ингибирования» в интервале 2,5-4 минут с последующим лавинообразным ростом скорости полимеризации и набор конечной твердости в течение еще более короткого времени.

Для определения эффективного количества катализатора была исследована скорость отверждения всех трех видов композиционных материалов с фиксированным количеством ингибитора ТМДВДС (В-4) и различным количеством катализатора (при пересчете на Pt⁰) – рисунок 16.

Введение смеси ингибиторов дает синергизм действия в виде расширения «плато ингибирования» до нужного временного интервала (рисунок 17).

Для обеспечения необходимой растекаемости при наличии большого количества влаги в материал вводится гидрофилизующая добавка – сурфактант. Проведен поиск оптимальной добавки и исследование стабильности композиции с данной добавкой (Таблица 2).

Таблица 2. Стабильность «Кор 1» и «Кор 2» с различными сурфактантами:

Вид сурфактанта	Время набора прочности, мин. при хранении			
	1 день	3 дня	10 дней	30 дней
-	5	5	6,5	6,5
Silwet L-77	5	5	6,5	6,5
Silwet -7602	5	5	6,5	6,5

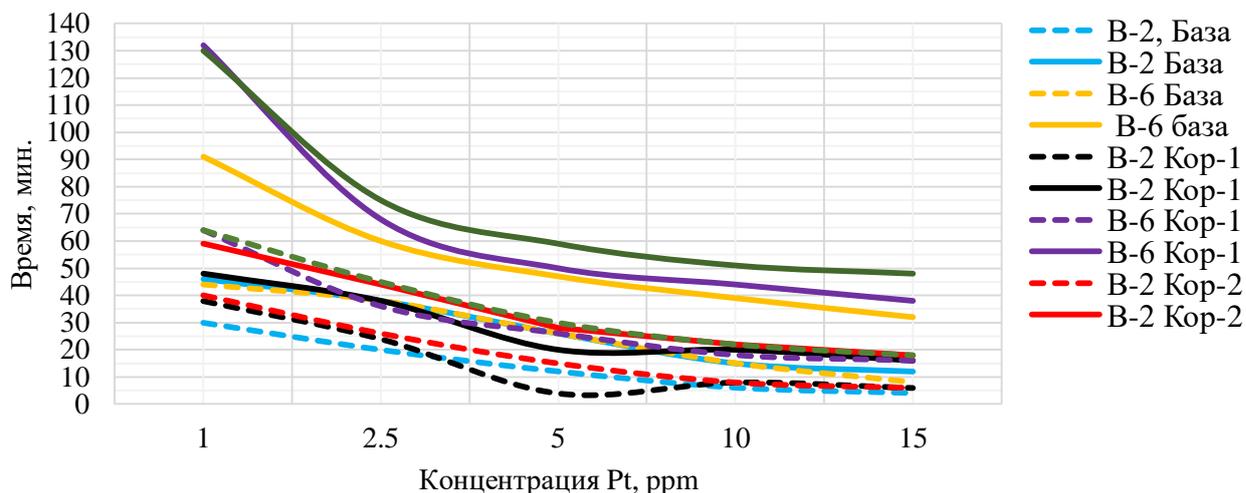


Рисунок 16 - Зависимость времени потери обрабатываемости (пунктир) и набора твердости (сплошная линия) композиций от количества активного компонента катализатора (при пересчете на Pt⁰).

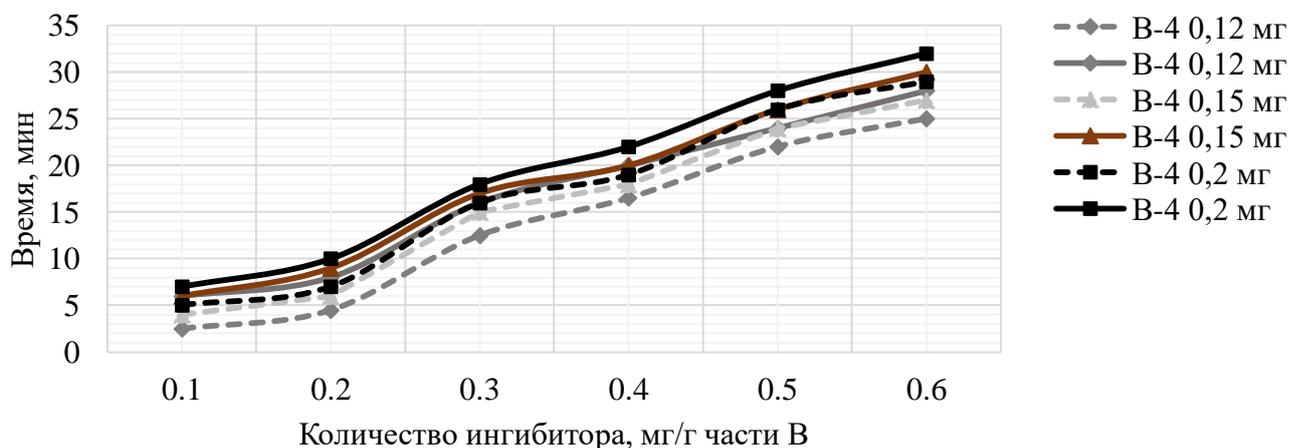


Рисунок 17 - Время отверждения «Базы» (потери обрабатываемости - пунктир и набора твердости - сплошная линия), ингибированной смесью В-2 и различным количеством В-4.

4. Разработка композиционного материала медицинского назначения категории «С» на примере материалов урологического назначения

Главное при «сборке» данного материала - создание градиента твердости по изделию от центра к концам. Для формирования градиента предполагается использование двух силиконовых композиций с твердостью по Шор А 60-70 и 20-25 соответственно. Для обеспечения эффективного вакуумирования и исключения растекания важно, чтобы вязкости данных материалов имели среднее значение и отличались не более, чем на 2 порядка.

Из ранее разработанных матриц наполнением пироженным SiO₂ марки Н-2000 и смолой с соотношением Q/M = 0,91 были получены твердые композиционные материалы со следующими свойствами (Таблица 3).

Таблица 3. Физико-механические свойства наполненной матрицы.

№	Вязкость композиции, Па·с	σ , МПа	ϵ , %	Шор А
2	34	6,06	130	62
5	22	6,01	105	60

Для успешного извлечения изделий из формы без микроразрывов необходимо повысить относительное удлинение до $\geq 150\%$ при сохранении твердости системы, что достигается использованием нескольких видов ГМС (Таблица 4) с соотношением SiH/SiVi в диапазоне от 1,2 до 1,5.

Таблица 4. Физико-механические свойства композиции на основе матрицы №2 с изменённым гидридным компонентом.

№	Дополнительно вводимый ГМС	σ , МПа	ϵ , %	Твердость по Шор А
2.1	ГМС-1	5,93	190	58
2.2	ГМС-3	6,15	170	60
2.3	ГМС-4	4,87	106	68

Для создания второго материала использована матрица с твердостью по Шор А 22. Для увеличения относительного удлинения был введен полисилоксан с вязкостью 100 Па*с в количестве 10% масс. Для увеличения прочности матрицы были наполнены пироженным SiO₂ марки Н 2000 и А-175 М, и смолой с соотношением звеньев Q/D = 0,3.

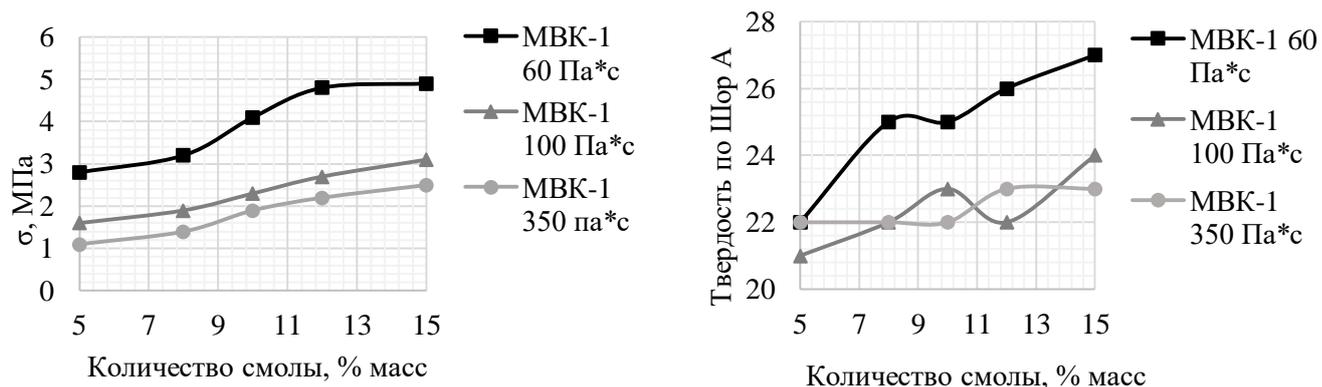


Рисунок 18 - Физико-механические характеристики матриц с дополнительным полисилоксаном различной вязкости, наполненных пироженным SiO₂ и различным количеством смолы.

Изделия из разработанных материалов успешно прошли клинические испытания. Установлено, что имплантат по внешнему виду и тактильным ощущениям приближается к требуемым параметрам.

5. Разработка силиконовой композиции, способной к отверждению при умеренной температуре и повышенном давлении (LIM)

Разработка материалов литьевого формования имеет ряд нюансов, которые вносят существенные коррективы в используемые закономерности формирования композиций из-за большего вклада реакции конденсации.

Разработка матрицы для литевых материалов.

Для определения оптимального соотношения SiH/SiVi была использована матрица №6 на основе смеси каучуков MBK-1.

Таблица 5. Свойства матриц, пригодных для литьевого формования.

№	Общая вязкость, Па·с	σ , кг/см ²	ε , %	Шор А	% золь
6	25	17,7	260	28	2,26
6.1	30	18,6	248	30	2,71

Исследовалось изменение физико-механических характеристик матрицы при варьировании соотношения SiH/SiVi в диапазоне от 0,8 до 9. Были использованы гидриды ГМС-1, ГМС-2 и ГМС-3 (рисунок 19), как отдельно, так и в комплексе (количество одного из гидридов принималось за константу и варьировалось значение второго компонента.). Образцы отверждались в литевой машине при температуре $150 \pm 10^\circ\text{C}$

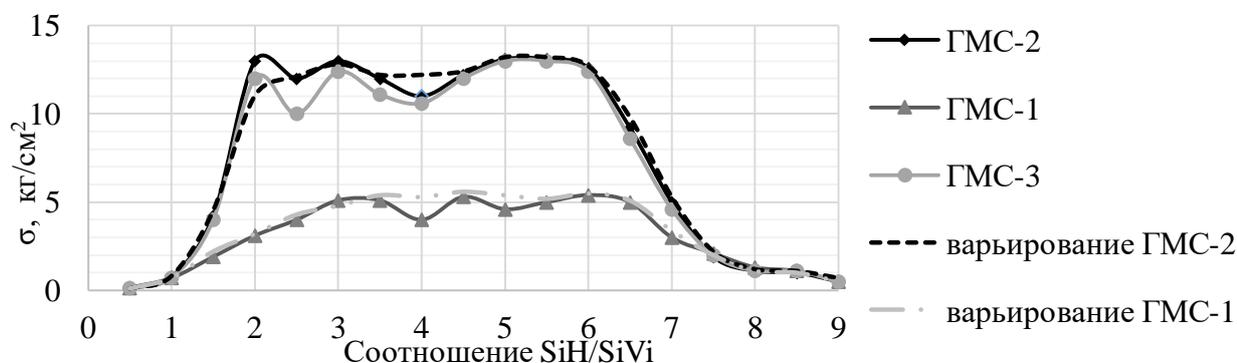


Рисунок 19 - Физико-механические характеристики матрицы с ГМС-1, ГМС-2, ГМС-3 при различных соотношениях SiH/SiVi. Пунктирная линия- постоянное количество ГМС-1, штрих-пунктир –постоянное количество ГМС-2.

Основной вклад в прохождение реакции конденсации вносит гидрид со статистическим расположением функциональных групп в цепи (ГМС-2 и ГМС-3). Увеличение соотношения SiH/SiVi за счет концевых гидридных групп ведет к охрупчиванию матрицы. Увеличить прочностные характеристики системы можно введением гидроксилсодержащего компонента (рисунок 20). Наибольшую эффективность упрочнения демонстрируют силоксаны типа MBK-1 с остаточными гидроксильными группами.

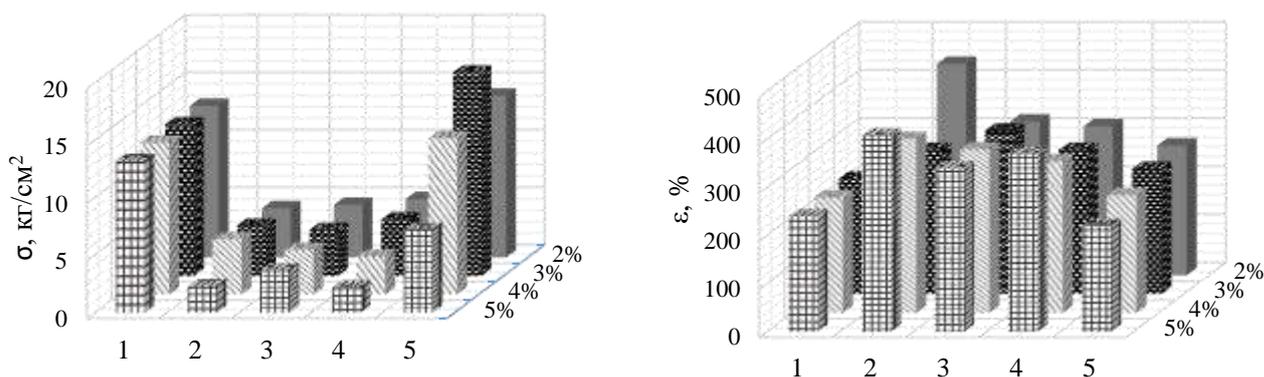


Рисунок 20. Влияние введения ОН-содержащего компонента на механическую прочность матрицы 6.1- матрица без добавок; 2- добавка линейного низкомолекулярного силоксандиола, 3-низковязкого каучука типа СКТН-А, 4- низковязкого каучука типа МВК-1, содержащего остаточные ОН-группы в обрамлении основной силоксановой цепи, 5- каучука типа МВК-1 с вязкостью более 10 Па·с с остаточными ОН-группами в обрамлении основной силоксановой цепи.

Выбор пары «катализатор-ингибитор», способной к отверждению под давлением

Композиции, содержащие фиксированное количество катализатора В-2 (5 ppm) и эквимольное количество исследуемых ингибиторов, нагревались в 2 режимах: медленный подъем температуры до 90°C (рисунок 21), кратковременное воздействие высокой температуры (90°C) на 1 участок смешанной композиции (имитация теплопередачи при литье, рисунок 22).

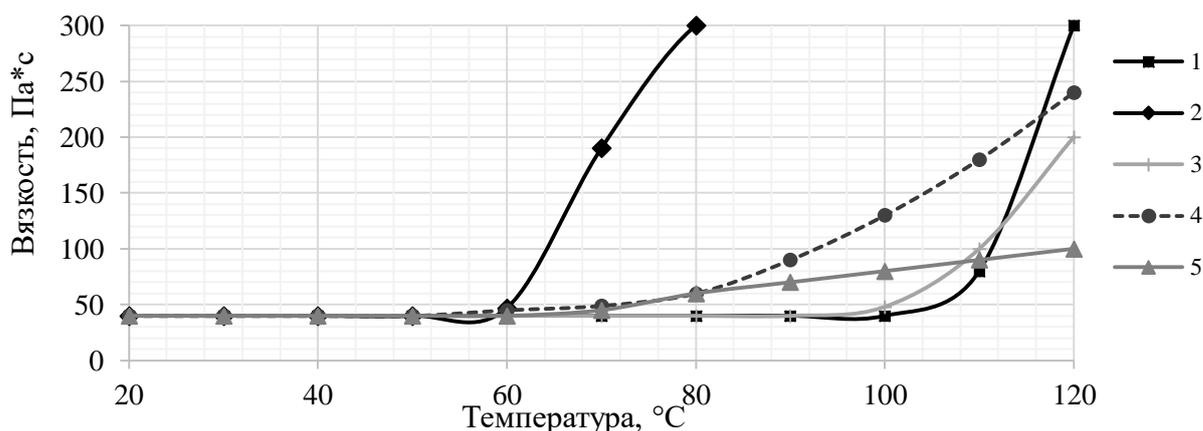


Рисунок 21- Изменение вязкости композиции в режиме медленного подъема температуры (скорость 0,2 град./мин). Ингибиторы: 1) 1-этинил-циклогексан-2-ол, 2) 1-бутин-2-метил-3-ол, 3) 1,3-диметилпиразол, 4) ГВДС, 5) гексаметилдисилазан.

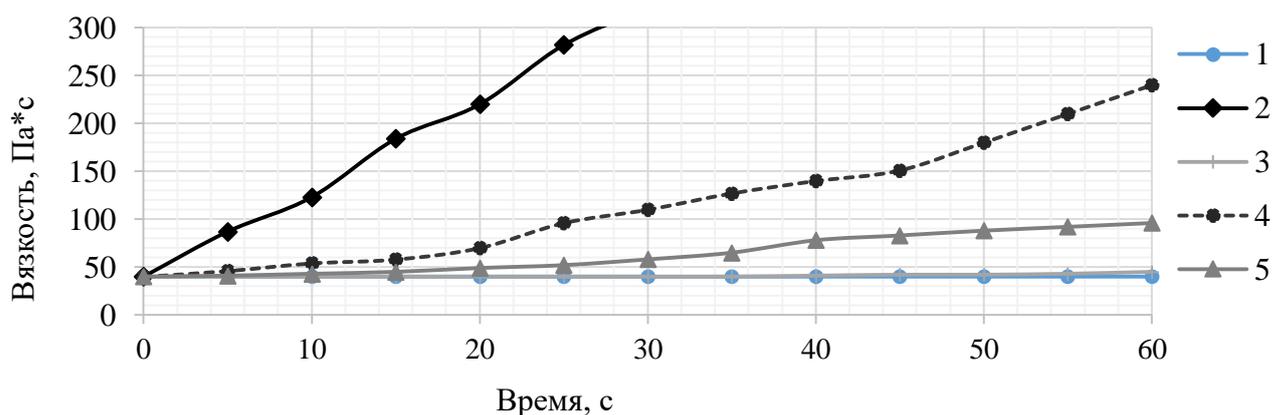


Рисунок 22 - Изменение вязкости композиции при нагреве в «точечном» режиме разогрева. Ингибиторы: 1) 1-этинил-циклогексан-2-ол, 2) 1-бутин-2-метил-3-ол, 3) 1,3-диметилпиразол, 4) ГВДС, 5) гексаметилдисилазан.

Наибольшую стабильность при перепадах температур и длительном нагреве проявляют алифатические спирты: в качестве ингибитора был выбран 1-этинил-циклогексан-2-ол, обеспечивающий стабильность при нагреве до 90°C (включительно) и короткое время схватывания по достижению 120°C и выше. В качестве наполнителей были выбраны: пирогенные SiO₂ марок H2000, R-8200, A 175 M и смесь последнего с H2000; а также QDM-смола для сохранения системой эластичности. Прочностные характеристики полученных композиций приведены на рисунке 23:

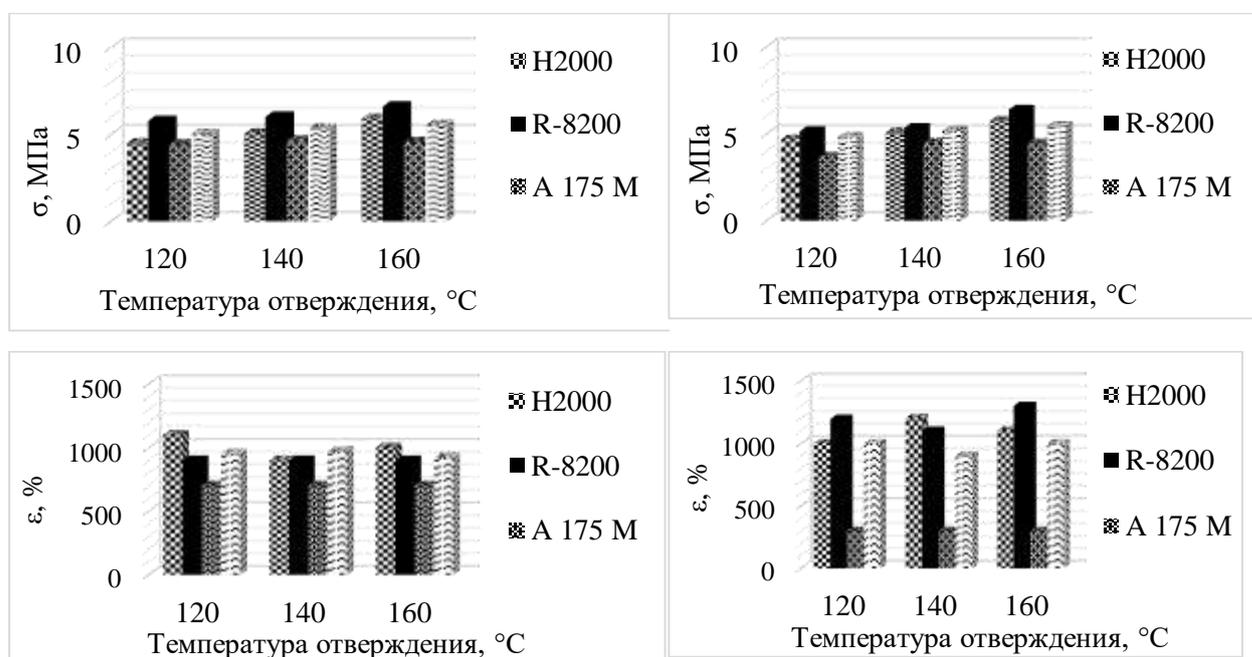


Рисунок 23 – Свойства композиций LIM с различным наполнением.

Для упрощения процесса переработки материалов в композицию вводятся добавки. Из Таблицы 6 видно, что введение коммерчески доступных пар добавок не обеспечивает полного покрытия неровностей, возникших в ходе эксплуатации. Материалы с парой

«Циклометикон» и «Пента-105» могут быть успешно применимы для изделий с допустимой незначительной шероховатостью.

Таблица 6. Свойства материалов при введении нескольких добавок.

Название добавки	Кол-во добавки, % масс	Съем с формы	Свойства после отверждения
Добавка отсутствует	-	Требуется усилие. Сильная адгезия к форме. Остаются следы дефектов полировки	$\sigma=5,04$ МПа $\varepsilon=900\%$
Пента - 66 + ВК- 019	0,9 – 3,2	Съем легкий. Остаются выраженные следы дефектов полировки.	$\sigma=4,72$ МПа $\varepsilon=800\%$
Пента - 105 + Циклометикон	1,2 – 3,7	Съем легкий. Остаются незначительные следы дефектов полировки.	$\sigma=4,93$ МПа $\varepsilon=890\%$

Процесс поиска добавок, обеспечивающих образование устойчивого слоя антиадгезива, продолжается.

Заключение

1. Изучены закономерности сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с тетраметилдивинилдисилоксаном. Показана эффективность использования ТМАС в качестве каталитической системы на всем промежутке значений вязкостей каучуков.

2. Определены условия формирования матриц LSR/LIM, характеризующихся максимальными физико-механическими характеристиками вулканизатов при минимальном значении золь-фракции: использование смеси каучуков с различным положением винильной группы в цепи позволяет увеличить твердость матриц; молекулярная масса каучуков оказывает влияние на прочность вулканизатов, положения метилгидридсилоксановых и метилвинилсилоксановых групп и их соотношение (SiH/SiVi в интервале 1,4-1,9) определяет скорость вулканизации.

3. Определен состав матриц, отвечающих максимальной скорости гидросилилирования при н. у., а также при избыточном давлении. Определены пары катализатор-ингибитор, характеризующиеся наибольшей скоростью образования трехмерной сетки при различных условиях. Проведена модификация комплексных платиновых катализаторов В-2 и В-6 с получением стабильных при хранении систем, которые могут использоваться для вулканизации композиций медицинского назначения.

4. Показано влияние ряда неорганических (ZnO , TiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , стеклянные микросферы), кремнийсодержащих (диатомита, кристобалита, молотого кварца, пирогенного и осажденного диоксидов кремния), nano размерных наполнителей - на твердость силоксановых матриц. Максимальный прирост твердости обеспечивает наноразмерный наполнитель при соотношении звеньев $Q/M = 0,5-1$. Установлен

оптимальный состав сыпучего комплексного наполнения, позволяющий получать композиции с заданной твердостью по Шор А от 20 до 60.

5. Определено влияние различных марок пирогенного и осажденного диоксидов кремния на упрочнение силоксановых матриц. Показана возможность частичной или полной замены зарубежных марок пирогенного диоксида кремния на разработанный отечественный аналог А-175 М. Осажденный диоксид кремния может быть использован только в составе комплексного наполнения.

6. Разработана линейка двухкомпонентных композиционных материалов стоматологического назначения, получивших торговую марку "DAZZSIL": высоконаполненная паста консистенции «0» (База), и два корректирующих состава с консистенцией 2 и 3. Материалы успешно прошли доклинические и клинические испытания на базе "Уфимского медицинского института " и ряда стоматологических клиник

7. Разработан ряд специальных жидких силиконовых композиций с различной твердостью для производства имплантата урологического профиля. Подобран оптимальный режим переработки их в изделие с формированием градиента твердости. Полученный имплантат прошел успешные клинические испытания на базе "Ростовского государственного медицинского института".

8. Предложены альтернативные способы применения компаундов, полученных в ходе исследования: в качестве материала для получения высокоточного профиля изделия, в качестве блочного прозрачного заливочного компаунда, для формирования рельефа, имитирующего кирпичную кладку при производстве строительных бетонных блоков, как материала для получения нескользящего покрытия специализированных перчаток. В настоящее время все указанные материалы проходят испытания в реальных производственных условиях.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Долотко А.Р. Исследование примесей в техническом 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксане методом хромато-масс-спектрометрии/ Филиппов А.М., Рускол И.Ю., Долотко А.Р., Алексеева Е.И., Стороженко П.А.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.87- №7/2021, С.8-16.
2. Долотко А.Р. Синтез метилгидридфенилсодержащих силоксановых олигомеров/ Алексеева Е.И., Казаева А.Г., Долотко А.Р., Ивановская К.А., Рускол И.Ю. // Успехи в химии и химической технологии. Т. 31- №11/2017, С.46-48.
3. Долотко А.Р. Терполимеризация циклосилоксанов с различными заместителями у атома кремния/ Рускол И.Ю., Долотко А.Р., Киреев В.В., Шестакова А.К., Алексеева Е.И.,

Худолеева В.Ю., Нанушьян С.Р.// Высокомолекулярные соединения Серия Б: Химия полимеров. Т.57 -№4/2015, С.274-280.

4. Долотко А.Р. Высокоскоростные силиконовые композиции, вулканизирующиеся по полиаддиционному механизму / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Рускол И.Ю. // Медицина и высокие технологии. №3/2015, С.49.

5. Долотко А.Р. Силиконовые композиционные материалы медицинского назначения / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Закиров Р.Р., Заварзина М.С., Казаева А.Г. // Тезисы научно-практической конференции «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», СПб. 8-13 сентября 2019, Т.5С.159

6. A.R. Dolotko Polyaddition silicone polymeric materials. Traditional and new aspects of application in medicine// Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Рускол И.Ю., Соколюк Е.В., Закиров Р.Р. // Тезисы научно- практической конференции «XIV Андриановская конференция» - СПб. 3-6 июня 2018, С.102

7. Долотко А.Р. Композиционный материал для стоматологии на основе полиорганосилоксанов / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Закиров Р.Р., Кисилева Т.С., Рускол И.Ю. // Тезисы всероссийской молодежной школы-конференции по органической химии – Казань. 18-21 сентября 2017, С.131

8. Долотко А.Р. Подход к созданию материалов LSR/LIM для различных областей промышленности / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Рускол И.Ю. // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии - Екатеринбург. 26-30 сентября 2016, Т.2А.С.155

9. Долотко А.Р. Термостойкие литьевые композиционные материалы (LIM) / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Рускол И.Ю., Симачев А.Д. // Тезисы VI Международной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» - Суздаль. 1-7 ноября 2016, С.93-94

10. Долотко А.Р. Особенности синтеза каучуков MBK-1 различного молекулярного веса // Алексеева Е.И., Киреев В.В., Долотко А.Р., Рускол И.Ю., С.Р. Нанушьян // Тезисы научно-практической конференции «XIII Андриановская конференция», М.: 28 июня - 1 июля 2015, С.101

11. Долотко А.Р. Исследование реакции сополимеризации циклосилоксанов в зависимости от природы заместителей и регулятора молекулярной массы / Шулятьева Т.И., Трушкина Т.В., Рускол И.Ю., Долотко А.Р., Киреев В.В., Алексеева Е.И., Нанушьян С.Р. // Тезисы научно-практической конференции «XIII Андриановская конференция» - М.: 28 июня - 1 июля 2015, С.102

12. Долотко А.Р. Силиконовые композиционные материалы для восстановительных ортопедических изделий / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Рускол И.Ю. // Тезисы научно-практической конференции «Научные химические технологии» - М.: 11-12 ноября 2015, С.122.
13. A.R. Dolotko. High-rapid silicone composition cured by polyaddition mechanism / N.I. Alexeeva, A.R. Dolotko, I.J. Ruskol //Тезисы научно-практической конференции «Научные химические технологии» - Звенигород 22-16 сентября 2014, С.237
14. Долотко А.Р. Исследование строения и свойств фенилсодержащих каучуков в зависимости от изомерного состава 1,3,5-триметил, 1,3,5-трифенилциклотрисилоксана / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Филиппов А.М., Шестакова А.К., Рускол И.Ю. // Тезисы научно-практической конференции «XII Андриановская конференция» - М.: 25 – 27 сентября 2013, С.62
15. Долотко А.Р. Разработка композиционного материала на основе фенилсодержащих каучуков. / Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Рускол И.Ю. // тезисы научно-практической конференции «Научные химические технологии» - М.: 1-2 ноября 2013, С. 127
16. Патент RU 2 683 930 С2, Россия, А61К6/10. Композиция для изготовления стоматологических оттисков/ Закиров Р.Р., Закиров Р.Р., Долотко А.Р., Алексеева Е.И., - заявлено 04.09.2017, опубл. 02.04.2019.
17. Патент RU 202 343, Россия, А61F 2/00. Составной регулируемый эндопротез в пещеристые тела с дистальным элементом, имеющим градиент твердости. / Долотко А.Р., Кожевникова М.М., Алексеева Е.И., Кожевников М.А., - заявлено 28.07.2020 опубл. 12.02.2021.