



ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»



Применение Кремнийорганических Соединений в промышленности и строительстве

**Научный руководитель-первый заместитель
генерального директора член-корр.РАН
П.А.Стороженко**



**Государственный научный центр РФ
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ
РФ ГНИИХТЭОС) создан в 1945 г.**



ГНИИХТЭОС разработал научные основы, технологии и реализовал в промышленности более 500 процессов, 93% которых выполнено на уровне изобретений. На основе разработок института созданы важнейшие производства химической и нефтехимической промышленности.

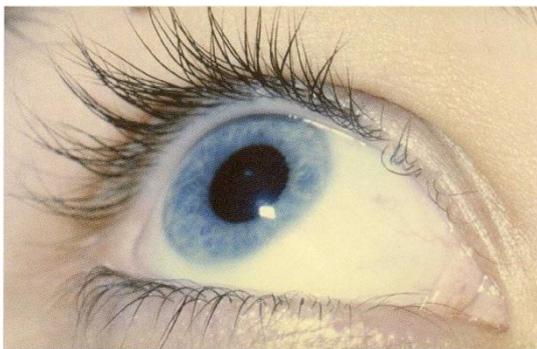


Уникальные свойства силиконов

Силиконы - это единственный класс соединений включающий в себя лучшие свойства органических и неорганических соединений, что позволяет использовать их в условиях тропического климата и вечной мерзлоты, сверхнизкого вакуума и высокого давления. Отличаются необыкновенной инертностью и совместимостью с живыми органами.



Развитие современной техники и различных отраслей промышленности невозможно без кремнийорганических материалов (силиконов).





Природа кремнийорганических полимеров и их структура (линейная, циклическая, разветвленная или сетчатая) определяют уникальные потребительские свойства силиконовых материалов (жидкостей, эластомеров и смол):

- Химическая и физическая инертность,
- окислительная и термическая устойчивость,
- низкое поверхностное натяжение,
- относительно небольшое изменение вязкости при изменении температуры или скорости сдвига,
- тепло-, морозостойкость с рабочими температурами от -110 до 400°C (отдельные материалы работают даже при температурах до 600°C),
- стойкость к УФ излучению,
- малая сжимаемость, высокие демпфирующие свойства,
- гидрофобность,
- высокие диэлектрические характеристики,
- экологическая безопасность.



Области применения силиконовых материалов на основе метильных, этильных и фенильных соединений кремния

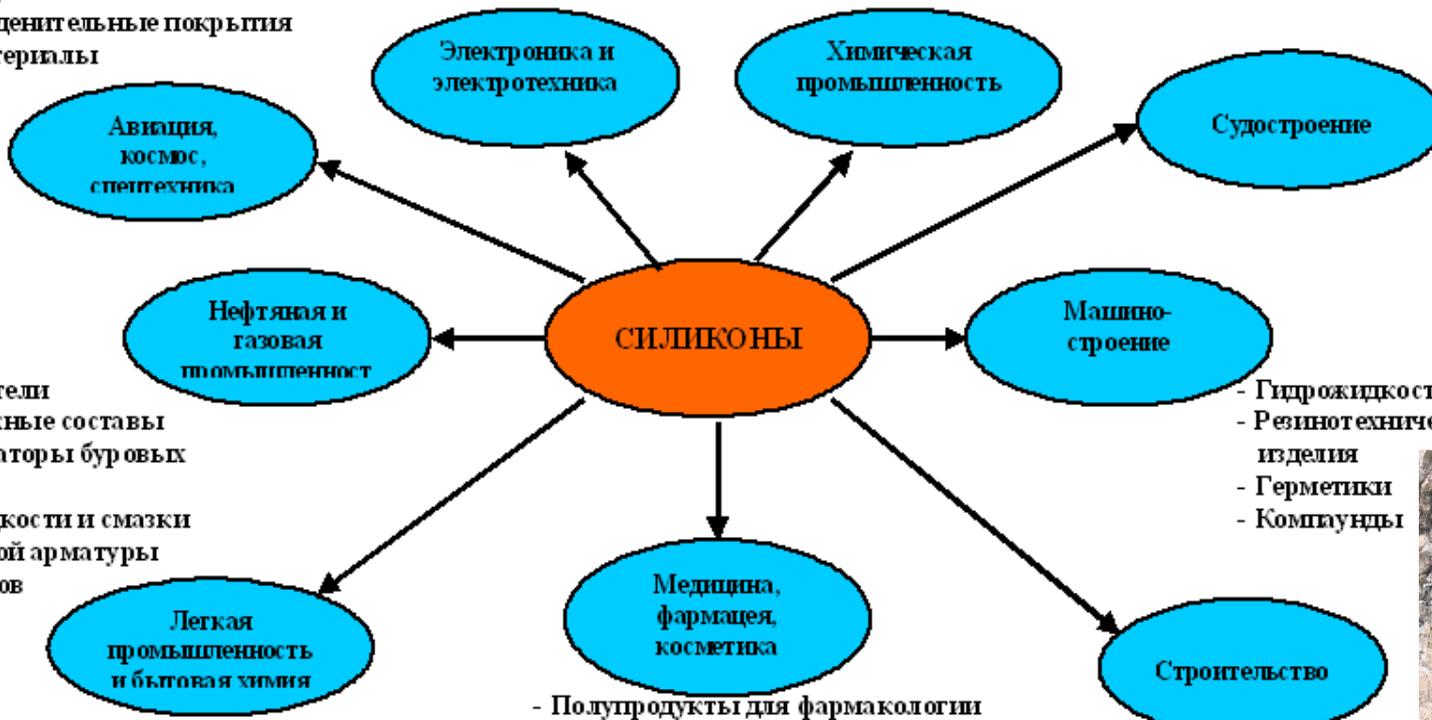


- Теплозащитные покрытия
- Приборные масла и смазки
- Теплоносители
- Гидроожидкости
- Лакокрасочные материалы
- Хладагенты
- Компаунды и клеи
- Антиобледенительные покрытия
- Пресс-материалы

- Компаунды
- Клеи
- Волоконная оптика
- Кабельная продукция

- Катализаторы
- Модификаторы
- Сырье для синтеза

- Приборные масла
- Смолы и компаунды
- Лакокрасочные материалы
- Антиобледенительные покрытия



- Пеногасители
- Тампонажные составы
- Модификаторы буровых растворов
- Гидроожидкости и смазки для запорной арматуры газопроводов

- Гидроожидкости
- Резинотехнические изделия
- Герметики
- Компаунды



- Аппреты
- Модификаторы тканей
- Пеногасители
- Компоненты средств бытовой химии

- Полупродукты для фармакологии
- Микрохирургия глаза
- Протезирование мягких тканей человека
- Иммуностимуляторы
- Адаптогены
- Компоненты косметических препаратов

- Герметики
- Лакокрасочные материалы
- Гидрофобизаторы

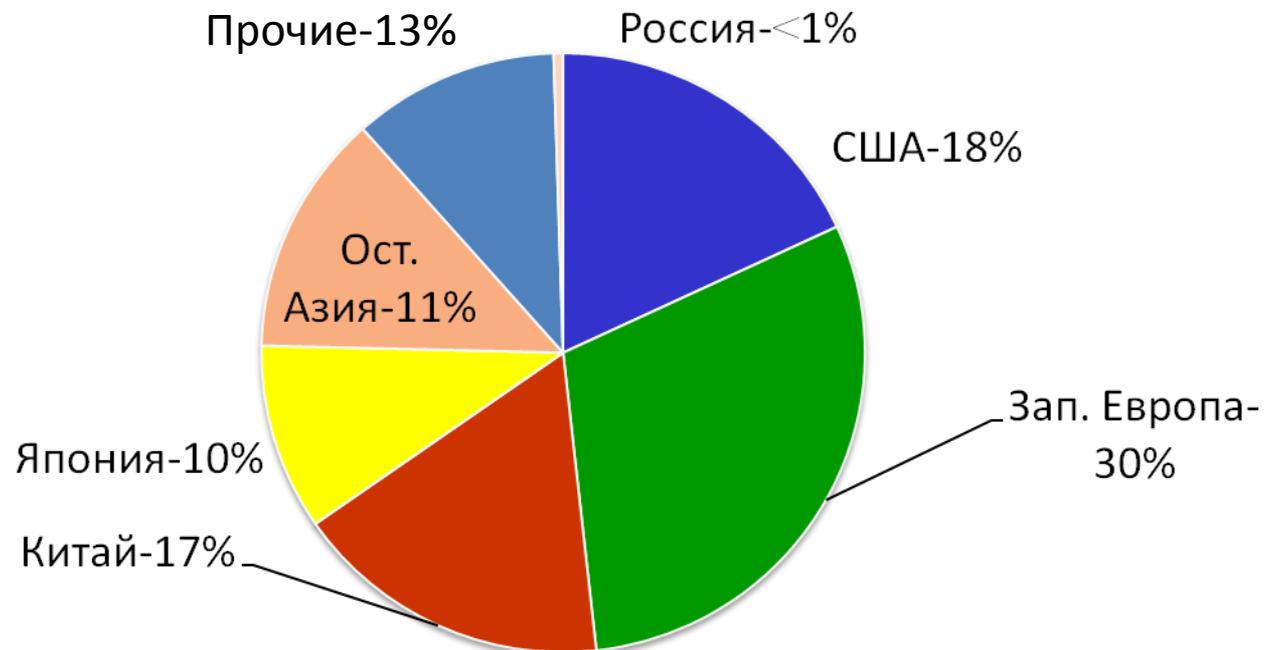


Общий мировой объем производства более 4,1 млн тонн в год

МИРОВОЙ РЫНОК ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОНОВ-2014-й год:

	США	Европа	Россия	Япония	Китай	Остальная Азия	Прочие страны мира	Всего
Производство, тыс. т/год	740	1200	20	400	700	450	550	4060

Основные центры производства





Основные тенденции мирового рынка метилхлорсиланов и продуктов их переработки

Продажи

2002 г. – 7,3 млрд. \$
2005 г. – 9,3 млрд. \$
2008 г. – 10,8 млрд. \$
2013г. – 12,6 млрд. \$

Объем производства метилхлорсиланов и продуктов их переработки (полимеры):

2002 г. – 1,6 (0,8)* млн. тонн/год
2005 г. – 2,0 (1,0) * млн. тонн/год
2008 г. – 2,3 (1,15)* млн. тонн/год
2013 г. - 2,5 (1,2) * млн. тонн/год

* - производство полимерной продукции

Темпы роста потребления силиконов в мире в среднем:

- 6 % - 1995 - 1998 гг.
- 5,2 % - 1998 - 2002 гг.
- 8,8 % - 2002 - 2005 гг.
- 5 % - 2005 - 2008 гг.
- 5,8 % - 2008 – 2013 гг.



Исходным сырьем для получения товарных кремнийорганических олигомеров и полимеров (силиконов) – являются мономерные кремнийорганические соединения – органохлорсиланы, алкокси- и ацетоксисиланы.

Основными промышленными методами получения органохлорсиланов являются:

- **Прямой синтез** - взаимодействие хлоруглеводородов с кремнием; является самым тоннажным и наименее затратным по сравнению с другими методом
- **Магнийорганический синтез (Метод Гриньяра)** - взаимодействие хлоруглеводородов с магнием с образованием соответствующих магнийорганических соединений с последующим взаимодействием с алкокси- и хлорсиланами;
- **Метод ВТК** основан на взаимодействии гидридхлорсиланов с хлоруглеводородами;
- **Дегидрирование** - взаимодействие трихлорсилана или алкилгидридхлорсиланов с ароматическими углеводородами при высокой температуре в присутствии катализаторов;
- **Гидросилилирование** – реакция присоединения гидридхлор- и гидридалкоксисиланов к непредельным органическим соединениям в присутствии катализатора гидросилилирования;
- **Хлорирование.** Осуществляется свободным хлором в присутствии инициаторов или УФ-облучения



Успехи в регулировании составов продуктов прямого синтеза органохлорсиланов

Метилхлорсиланы	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (Диметилдихлорсилан) – до 95% CH_3SiCl_3 (Метилтрихлорсилан) – 5,0-13,0 % $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Триметилхлорсилан) – 3,0–4,0 % $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiCl}_2$ (Метилдихлорсилан) – 0,5-1,5%
Этилхлорсиланы	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ (Диэтилдихлорсилан) –15,0- 65,0% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ (Этилтрихлорсилан) – 25,0 - 60,0% $\text{C}_2\text{H}_5(\text{H})\text{SiCl}_2$ (Этилдихлорсилан) – 10,0 - 45,0 %
Фенилхлорсиланы	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ (Дифенилдихлорсилан) – до 55 % $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ (Трифенилхлорсилан) – 3,0 – 5,0% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ (Фенилтрихлорсилан) – 20,0 – 65,0%

Магнийорганический синтез органохлорсиланов

Используется для получения полиэтилсилоксановых жидкостей, фенилсилоксанов, лаков, смол, а также уникальных мономеров:

- метилдифенилхлорсилана
- триметилвинилсилана
- 1,2-дивинилтетраметилдисилоксана
- гексавинилдисилоксана
- метилдифенилсилана
- трифенилсиланола
- тетравинилсилана
- полифенилсилоксанов

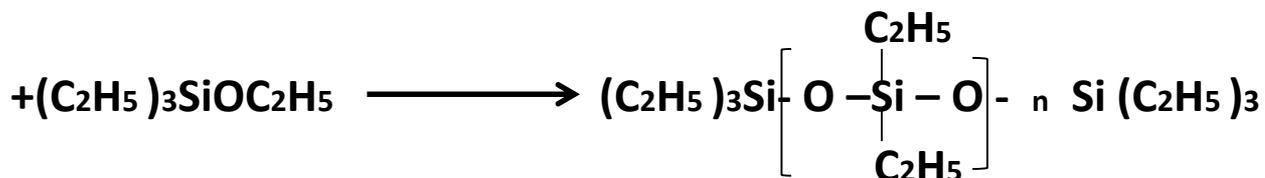
Преимущества магнийорганического синтеза

- а) Универсальность процесса, то есть возможность использования одного набора стандартных аппаратов для получения широкой гаммы продуктов;
- б) возможность достижения высокой селективности;
- в) возможность постоянного контроля состава реакционной смеси и коррекции ее состава;
- г) малая энергоемкость;
- д) широкая и дешевая сырьевая база - ЧХК, ТХС, алкоксисиланы;
- е) отсутствие токсичных не утилизируемых отходов.



Получение полиэтилсилоксановых жидкостей методом магнийорганического синтеза

Схемы реакций получения полиэтилсилоксановых жидкостей



Полиэтилсилоксановые жидкости (ПЭС) выпускаются со значениями кинематической вязкости от 1,5 сСт (ПЭС-1) до 500 сСт (ПЭС-5), низкими температурами застывания (минус 96⁰С для ПЭС – 5 и ниже минус 100⁰С для остальных марок ПЭС – ПЭС-1, ПЭС-2, ПЭС-3, ПЭС-7, 132-24, 132-25, 132-30). Хорошо совместимы с минеральными маслами, имеют высокие диэлектрические характеристики. Пределы эксплуатации в интервале температур от минус 100⁰С до 200⁰С. На основе ПЭС жидкостей разработан большой ассортимент уникальных низкотемпературных масел и смазок для современной техники.



Получение кремнийорганических жидкостей гидролитической поликонденсацией органохлорсиланов

Полиметил (полиэтил)силоксановые, полиметил(полиэтил)фенилсилоксановые жидкости получают по реакциям:



R, R¹, R² - одинаковые или различные органические заместители CH₃, C₂H₅, C₆H₅,





Кремнийорганические жидкости

- Полиметилсилоксановые линейного и разветвлённого строения (ПМС и ПМС-р).
- Полиэтилсилоксановые (ПЭС).
- Полиметилфенилсилоксановые (ПФМС).
- Полигалоид- и органосилоксановые.
- С разноименными заместителями.





Области применения кремнийорганических жидкостей

Полиметилсилоксановые

- Высокоэффективные трансформаторные масла.
- Основа рабочих жидкостей для гидросистем запорной арматуры материалопроводов (газ, нефть и нефтепродукты, сжиженный аммиак, пар и др.).
- Антиадгезионные составы при изготовлении изделий из резины, полимеров, искусственного камня и др.
- Приборные жидкости.
- Основы низкотемпературных (до минус 50° С) смазок, паст и вазелинов.
- Компоненты косметических составов.
- Эффективные пеногасители во всех отраслях промышленности.
- В машиностроении: рабочие жидкости в гидросистемах, демпфирующие жидкости, теплоносители.



Полиэтилсилоксановые

- Основы для большой номенклатуры эффективных масел и смазок с широким диапазоном рабочих температур (от минус 70 до плюс 200 градусов С).
- Рабочие жидкости для амортизаторов тяжело нагруженной техники.
- Замасливатели при вытяжке искусственного волокна.
- Приборные жидкости в изделиях специальной техники.
- Компоненты косметических составов.
- Эффективные добавки в асфальтобетонные смеси в дорожном строительстве.

Полиметилфенилсилоксановые

Высоковакуумные масла для диффузионных насосов, теплоносители для высоких и низких температур, дисперсионные среды для термостойких масел и смазок и антипригарных смазок, обеспечивающих легкость демонтажа болтовых соединений машин и механизмов, эксплуатируемых при высоких температурах (турбины, компрессоры, печи и т.д.).

Полигалоидсилоксановые

Рабочие жидкости для гидросистем (200-250°C), смазки для узлов трения, работающих в гидродинамическом режиме, дисперсионные среды для термостойких смазок с повышенными смазывающими свойствами, в том числе работоспособных в высоком вакууме, консерванты для изделий материальной культуры, пеногасители, основы композиций для изготовления слепков и составов для уничтожения насекомых-древоточцев.



Примеры кремнийорганических жидкостей

Марка жидкости, температура эксплуатации	Назначение	Производитель
ПМС-1,5р (- 110°C ÷ 100°C)	В качестве низкотемпературного теплоносителя в системах терморегулирования объектов космической техники, в качестве демпфирующей жидкости (дальний и ближний космос).	Опытный завод ГНИИХТЭОС
Жидкость №7 (- 90°C ÷ 180°C)	Основа рабочих жидкостей для гидросистем самолетов и вертолетов. (МиГ-29, Су-30, Су-35, Ту-160).	Опытный завод ГНИИХТЭОС
132-316 (- 90°C ÷ 180°C)	Рабочая жидкость для лопастных гидроамортизаторов тяжелой транспортной и бронетанковой техники	Опытный завод ГНИИХТЭОС
161-44 (- 60°C ÷ 300°C)	Основа высокотемпературных рабочих жидкостей и масел для авиационных и ракетных двигателей, в т.ч. газотурбинных.	Опытный завод ГНИИХТЭОС
162-170 ВВ (- 70°C ÷ 200°C)	Основа смазок и масел для боевой и ракетно-космической техники для работы в условиях открытого космоса	Опытный завод ГНИИХТЭОС
132-234 (-85°C ÷ 180°C)	Основа низкотемпературных приборных масел для спецтехники.	Опытный завод ГНИИХТЭОС



Гидрофобизаторы на базе КОС

1. Гидрофобизаторы

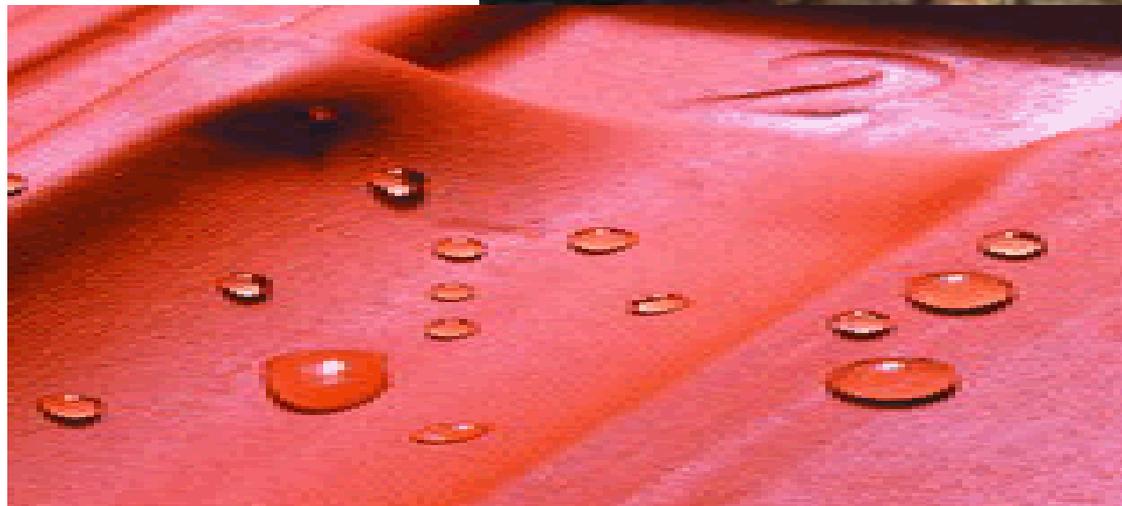
- водорастворимые – «Аквастоп»
- водоразбавляемые – эмульсия КЭ 30-04
- органорастворимые – 136-41, 136-157М
«Силтан-Д»

2. Лаки

- Силатерм
- КО-921

3. Эмали

- КО-174
- КО-168.

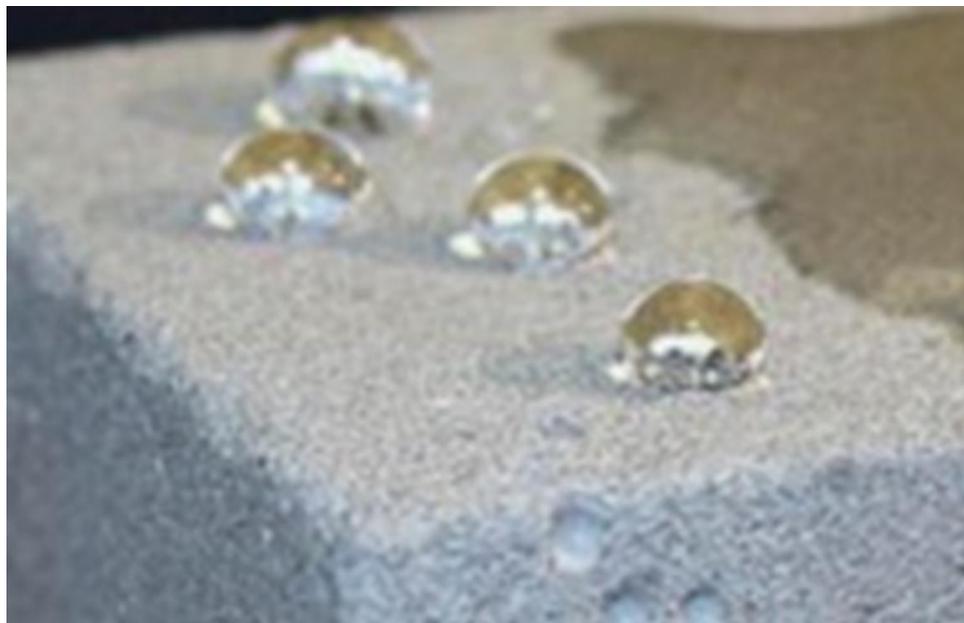




Области применения

Гидрофобизаторы для обработки:

- Строительных материалов и конструкций
- Утеплительных материалов
- Кож и кожевенных изделий, тканей, войлока, брезента
- Минеральных удобрений для предотвращения их комкования
- Изделий целлюлозно-бумажной промышленности
- Взлетно-посадочных полос и автомобильных дорог для предотвращения их обледенения
- Подземных сооружений





Применение гидрофобизаторов в строительстве

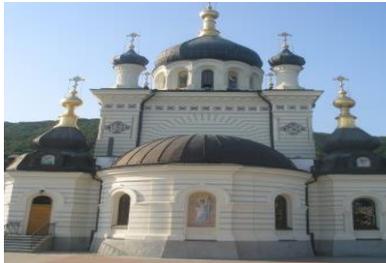
Жилые здания



Производственные здания



Памятники архитектуры



Мосты



Гидротехнические сооружения



Коллекторы

Дорожное и аэродромное строительство





Эффект применения кремнийорганических гидрофобизаторов

- Повышение морозостойкости бетонов в 2-3 раза.
- Повышение водоупорности бетонов в 6-7 раз.
- Понижение водопоглощения бетонов в 8 - 10 раз.
- Увеличение срока эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций, в том числе подземных, в 4-5 раз.
- Снижение затрат на проведение ремонтных работ.
- Уменьшение потерь тепла зданий и сооружений вследствие низкой теплопроводности сухих строительных материалов.
- Улучшение декоративных свойств конструкций за счет отсутствия высолов на поверхности.



Обработка **текстильных материалов** кремнийорганическими гидрофобизаторами придает тканям и изделиям из них комплекс **НОВЫХ СВОЙСТВ:**

- Непревзойденную водо- и грязеотталкивающую способность;
- снижает усадку и сминаемость;
- повышает устойчивость к истиранию на 20–25%, что способствует сохранению свойств и внешнего вида тканей после многократных стирок;
- улучшает внешний вид (гриф), придает блеск и яркость окраски;
- сохраняет воздухо- и паропроницаемость (ткань «дышит»);
- придает тканям для спецодежды устойчивость к кислотам, спиртам, сухой чистке и атмосферным воздействиям.



Примеры отечественных силиконовых гидрофобизаторов

Аквастоп-М – гидрофобизатор на водной основе. Применяется для объемной и поверхностной гидрофобизации. Аналог – гидрофобизатор BS-16 (Wacker, Германия).

136-41 – гидрофобизатор на основе этилсилоксанов. Применяется для поверхностной гидрофобизации в виде растворов в органических растворителях.

136-157М – гидрофобизатор на основе метилсилоксанов. Применяется для поверхностной гидрофобизации в виде растворов в органических растворителях. Аналог – гидрофобизатор BS-94 (Wacker, Германия).



Сравнение свойств гидрофобизаторов

Показатель	Гидрофобизаторы стандартного срока действия		Гидрофобизаторы длительного срока действия		
	Аквастоп-М	SILRES BS-16 (Wacker, Германия)	136-41	136-157М	SILRES BS-94 (Wacker, Германия)
Увеличение морозостойкости бетона, раз	3	3	6	5	4
Снижение водопоглощения бетона, раз	6	5	10-12	8	7
Продолжительность гидрофобного эффекта при двухкратной обработке, лет, не менее	13	10	>50	18	14
Стоимость, USD за 1 кг	2,5	3,5	12,5**	10,0**	10,0

** - высокая цена обусловлена малыми объемами производства, при увеличении выпуска и переходе к промышленному производству цена снизится на 30-50%.



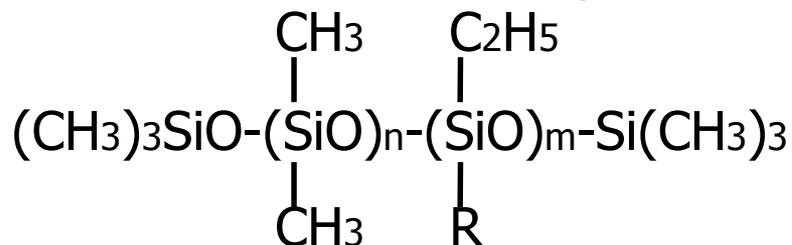
Силоксанорганические сополимеры

Полиоксиалкилен-, полиалкил- полиоксиалкиленалкил-, силоксановые сополимеры

Сополимеры имеют низкую энергию поверхностного натяжения, что определяет их использование в качестве стабилизаторов пены, например, при производстве пенополиуретанов (ППУ), смачивателей и выравнивателей ЛКМ, антистатиков в производстве волокон и текстильных материалов, компонентов полировальных составов, косметических средств и т.д.

Все указанные материалы не токсичны, химически инертны, взрывобезопасны.

Полиорганосилоксановые сополимеры, общей формулы:



где R - $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OC}_2\text{H}_4)_m-(\text{OC}_3\text{H}_6)_n-\text{OR}_1$ - полиоксиалкиленгликоли

или $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$, где $x=4$ до 30 и более - α -олефины



Силоксановые сополимеры

Агенты розлива лакокрасочных материалов (ЛКМ)

- **Продукт 167-174** водорастворимый сополимер с вязкостью 140-220 сСт, применяемый в качестве смачивателя и растекателя в лакокрасочных материалах, позволяет улучшить процесс розлива ЛКМ, а так же внешний вид и свойства покрытия.
- **Продукт 167-362** сополимер растворимый в воде и органических растворителях с вязкостью 800-1500. Используется в качестве добавки в ЛКМ различного назначения и обеспечивает получение бездефектного покрытия.
- **Продукт КС-4** сополимер растворимый в органических растворителях, является антивспенивателем и агентом розлива для ЛКМ.
- **Продукт 167-363** сополимер растворимый в органических растворителях, агент розлива ЛКМ.



Силоксановые сополимеры

Компоненты косметических средств

- **Продукт 167-392** жидкий водорастворимый сополимер, используемый в качестве неионогенного ПАВ при производстве косметических средств.
- **Продукт 167-418** водорастворимый сополимер с вязкостью 800-2500 сСт, используется в качестве компонента шампуней и бальзамов для волос для улучшения потребительских свойств
- **Силиконовые воски** – пастообразные или твердые продукты используемые в качестве компонентов косметических средств для получения элитных косметических средств, для улучшения органолептических свойств.



Кремнийорганические вазелины и пасты

Представляют собой пластичные суспензии, дисперсионной средой которых являются полиорганосилоксаны, а дисперсионной фазой – различные наполнители, в том числе различные оксиды и нитриды.

Всем им присущи: гидрофобность, широкий интервал рабочих температур (–90 до +250⁰С), низкая зависимость вязкости от температуры, низкая энергия поверхностного натяжения, высокие диэлектрические показатели и, в отдельных случаях при использовании специальных наполнителей, теплопроводность.

Все вазелины и пасты химически инертны, взрывобезопасны, не горючи, не токсичны.

Разработаны и выпускаются вазелины: КВ-3/10Э, КВН, КВЭ, КВМ-1;

Разделительные и диэлектрические пасты: КПД, КПИ;

Теплопроводные пасты: 131-179; пасты для герметизации запорной арматуры материалопроводов (газ, нефть, нефтепродукты, пар и др.) 131-129, 131-435, 131-435к.



Кремнийорганические каучуки

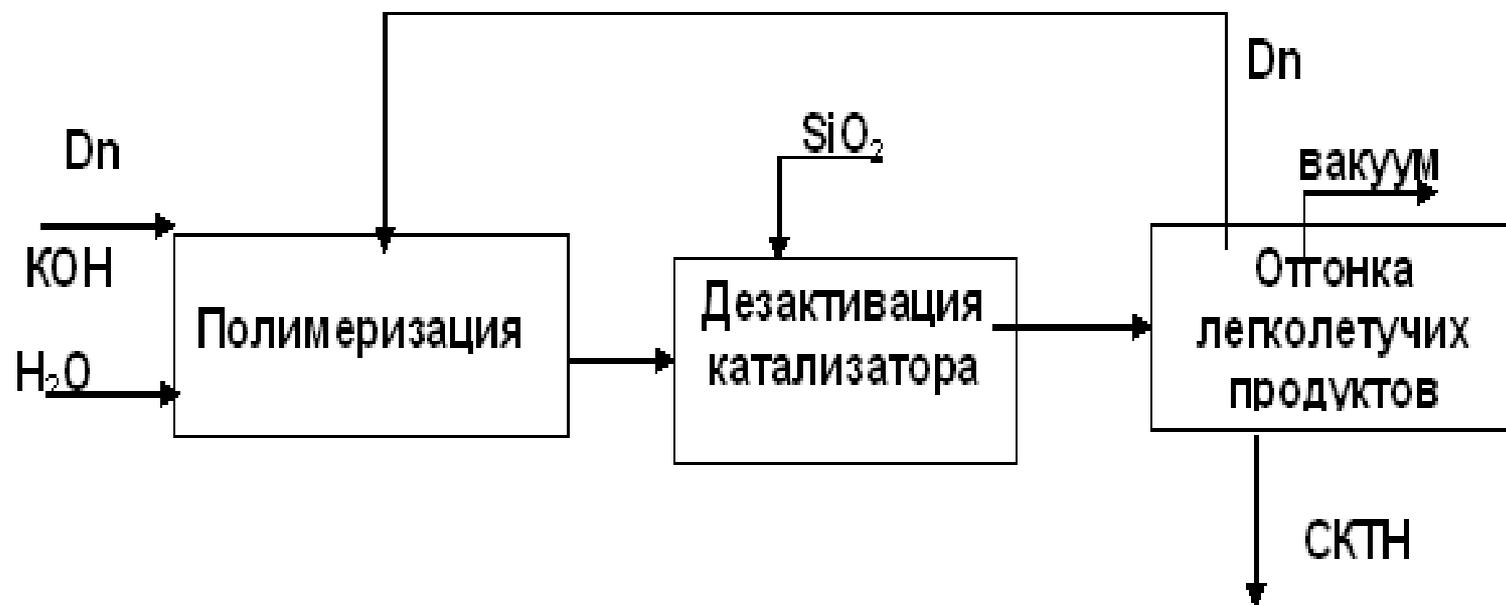
Кремнийорганические каучуки получают полимеризацией оргоаноциклосилоксанов по схеме:



где R - CH₃, C₂H₅

R' - CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CF₃CH₂CH₂

Блок-схема получения низкомолекулярных кремнийорганических каучуков (СКТН)





Молекулярная масса и вязкость низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука (СКТН)

Марка каучука	Молекулярная масса, тыс.	Вязкость, сПз	Содержание летучих, % масс.
А	20 – 30	1500-2500	2,0
Б	30 – 60	2500-4000	2,0
В	60 – 70	4000-10 000	2,0
Г	70 – 90	10 000-16 000	2,0
Д	90 – 120	16 000-80 000	6,0



Основные отличия силиконовых резин от резин на базе органических каучуков

- Более высокая термическая стабильность на воздухе и в вакууме.
- Лучшая морозостойкость.
- Повышенная стойкость к озону и атмосферным воздействиям.
- Лучшие физико–механические свойства при высоких температурах.
- Значительно более высокая и селективная газо- и паропроницаемость.
- Более высокая стойкость к коронному разряду.
- Прекрасные диэлектрические характеристики.
- Повышенная гидрофобность.
- Хорошая тромборезистентность, биологическая инертность.



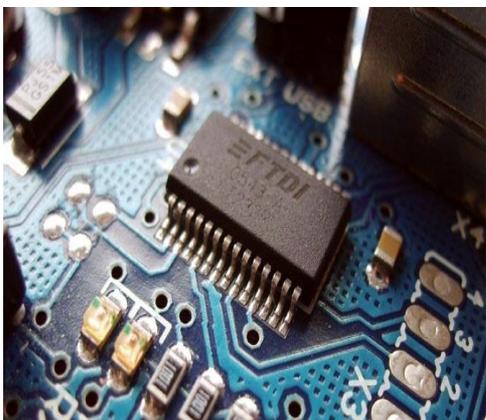
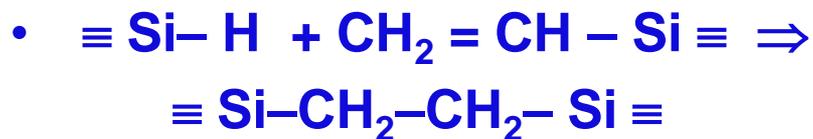
Основные области применения силоксановых каучуков

Аэрокосмическая техника (шланги, прокладки, герметизирующие составы и т.п.)	Термостойкость, устойчивость к излучениям, устойчивость к маслам
Электронная промышленность (заливочные компаунды, герметики, покрытия)	Термостойкость, хорошие диэлектрические характеристики, устойчивость к вибрации
Электротехническая пром. (изоляция кабелей, электрических разъемов, трансформаторов и т.п.)	Термостойкость, хорошие диэлектрические характеристики
Машиностроение, Автомобилестроение (герметизация изделий, прокладки, шланги и т.п.)	Атмосферостойкость, термостойкость, устойчивость к маслам, вибростойкость
Энергетика (солнечная) (герметизирующие составы, заливочные компаунды, покрытия)	Устойчивость к излучению, озоностойкость, морозостойкость
Строительство (герметики различного назначения)	Атмосферостойкость, морозостойкость, устойчивость к УФ-излучению, гидрофобность
Медицина (шланги, протезы различного назначения)	Биоинертность, тромборезистентность, тканесовместимость



Полиаддиционные силиконовые компаунды СИЭЛ

- Компаунды **СИЭЛ** – уникальные композиционные силиконовые материалы, полимеризуемые по механизму полиприсоединения.
- ГНИИХТЭОС может производить более **50 наименований** подобных компаундов.



Качество компаундов СИЭЛ:

- содержание примесей **менее 10⁻³%**
- Диапазон рабочих температур **от -100⁰С до +300⁰С**
- прочностные характеристики **от гелеобразных и стеклообразных до эластомеров**



Применение компаундов СИЭЛ

ЭЛЕКТРОНИКА

Широкий ассортимент компаундов СИЭЛ, применяется в электронной технике в качестве эластичных подслоев для защиты р–n переходов полупроводниковых приборов и устройств, заливочных материалов для печатных плат, блоков и модулей, защиты электронных схем с высокой степенью интеграции и других целей. обеспечивающих высокие и стабильные характеристики изделий электронной техники, работающих в широком диапазоне температур, в условиях повышенной влажности, тепловых ударов, агрессивных сред, вакуума, сильных вибраций, высоких ударных и электрических нагрузок.

ОПТИКА

Компаунды СИЭЛ применяются в производстве волоконно-оптических изделий в качестве светоотражающих, фильтрующих (первичных), буферных (амортизирующих) и защитно-упрочняющих оболочек волоконных световодов, а также в различных оптоэлектронных приборах, для создания иммерсионных сред, фиксации и стыковки оптических волокон и других целей.

► Для буферных и фильтрующих оболочек световодов разработано новое поколение компаундов – СИЭЛ УФ, вулканизация которых происходит под действием УФ-излучения с высокой скоростью при комнатной температуре.

Для получения высокоапертурных волокон, а также волоконных световодов, сохраняющих работоспособность в области отрицательных температур (вплоть до -80°C) применяют компаунд СИЭЛ 159-305, обрамление основной силоксановой цепи которого содержит метил- γ - трифторпропильные звенья.

АВИАЦИЯ

Производство материалов остекления самолетов (компаунд СИЭЛ 159-327) с высокой оптической прозрачностью и работоспособностью в диапазоне температур от -60 до $+300^{\circ}\text{C}$.



Однокомпонентные силиконовые клеи – герметики типа «Эласил»

Широкое применение в специальных отраслях находят клеи-герметики на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков, которые отверждаются при комнатной температуре. Они отличаются высокой влаго- и атмосферостойкостью, выдерживают воздействие высоких температур (**выше 300°C**), обладают высокой адгезией к различным материалам, устойчивы к различным видам старения. Уникальное свойство кремнийорганических герметиков сохранять высокие эксплуатационные свойства в экстремальных условиях.



Области применения

Строительство

- Для склеивания, герметизации и изоляции деталей и конструкций из стали, алюминия, стекла, керамики, швов в бетонных стенах, в кровле, в сантехническом хозяйстве, в тепличном хозяйстве и т.д.,
- В качестве защитного покрытия изделий из вышеуказанных материалов.

Автомобильная промышленность

В качестве "жидкой" прокладки в разъемных соединениях для устранения течи воды, антифриза, масла, а также для склеивания и герметизации стекол, фар, электронного и электротехнического оборудования, салона автомобиля.

Энергетика

Применяются для исключения присосов холодного воздуха из окружающей среды через неплотности металлической обшивы по газовому тракту от топки до всасывающего патрубка дымососа котлоагрегатов энергоблоков, а также для уплотнения вакуумной системы турбин.





Специальные отрасли

(авиация, космонавтика, судостроение,
машиностроение, атомная промышленность)

Группа клеев-герметиков специального назначения делится по специальным свойствам:

- Оптически прозрачные клеи-герметики,
- Теплопроводные клеи-герметики - с теплопроводностью **до 2,0 Вт/м град.,**
- с повышенной огнестойкостью с кислородным индексом до 60%,
- с повышенной эластичностью до 600-800% (низкомодульные),
- с расширенным диапазоном рабочих температур, **от - 90°C до + 300°C**





Кремнийорганические смолы

- ▶ Для изготовления стеклотекстолитов, стеклопластиков, слюдяной изоляции и тепло-звукоизоляционных материалов:

К-9, К-10, 133-101 (К-40), К-42, К-101, 182-82.

- ▶ Для различного назначения в авиации и космосе, для получения покрытий, устойчивых к действию УФ-излучений и длительной эксплуатации в условиях вакуума при смене высоких и низких температур:

174-71, 174-72, 174-73, 174-74, 136-320, 131-317.

- ▶ Для изготовления лаков и эмалей:

Ф-9К, 2Ф-50, 2Ф, 139-297.

- ▶ Для изготовления термостойких клеев, склеивающих металлы и их сплавы друг с другом и с неметаллическими материалами, а также при заделке зазоров на деталях, работающих при Т до 4000С:

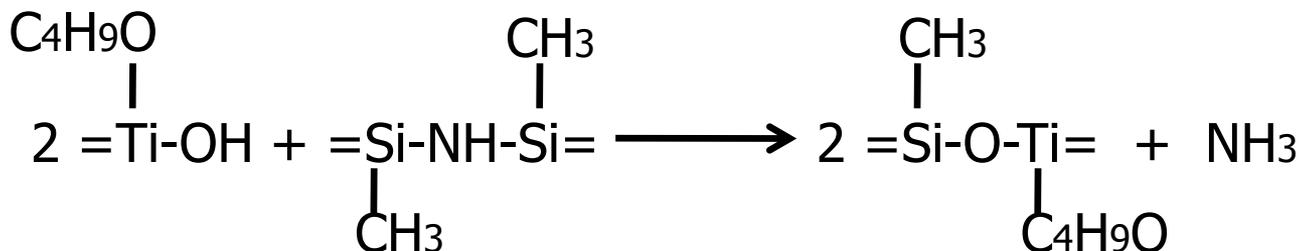
213Т, Т-111, СЭДМ-6.

- ▶ Для изготовления компаундов и заливочных составов, работающих в интервале -60 до +220С:

139-102 (К-47), Ф-9, МФВГ-1.



ХИМИЗМ: продукт 174-72





Термостойкие пеноэластомеры

В ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС разработаны рецептуры и технологии получения силиконовых пеноэластомеров, имеющих различную плотность, с заданным комплексом свойств, предназначенных, в зависимости от рецептуры, для использования в составе различных термо- и огнезащитных барьеров, для снижения вибрационных нагрузок, для шумоподавления и для решения других задач в авиационной, судостроительной, электротехнической и в других отраслях промышленности и на транспорте.

Пеноэластомеры получены на основе полифенилсилсесквиоксан-полидиорганосилоксановых блок-сополимеров линейно-лестничной структуры общей формулы:

$\{[C_6H_5SiO_{1,5}]_a [C_6H_5(OH)SiO]_b [R_1R_2SiO]_c\}_n$, где

R_1 и R_2 одинаковые или разные - алифатический или/и ароматический или

R_1 - винильный радикал; $a = 0,15 - 0,30$; $b = 0,01 - 0,03$; $c = 0,60 - 0,80$; $n = 130 - 220$.



Силиконовые пеноэластомеры представляют собой двухкомпонентные композиции на основе кремнийорганических полимеров, отверждающихся по реакции гетерофункциональной поликонденсации.

Силиконовые пеноэластомеры отличаются повышенной термостойкостью.

Обладают самостоятельной адгезией к различным конструкционным поверхностям.

Технологический процесс вспенивания и отверждения может происходить на открытом воздухе, под водой и на поверхности воды, а также в условиях замкнутого объема.



Разработанные в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС силиконовые пеноэластомеры отличаются от известных пеноэластомеров (Dow Corning (США), GE Silicon (США), Shin-Etsu Chemical Co., Ltd (Япония)) диапазоном рабочих температур (от -60 до +500⁰С), возможностью регулирования плотности, наличием собственной адгезии к различным материалам, способностью вспениваться на различных подложках, в том числе и на воде.

Технические характеристики:

Время сохранения текучести после введения катализатора пенообразования, мин, не менее	5
Время полного отверждения при комнатной температуре, час	2-24
Плотность получаемых пен, г/см ³	0,15-0,80
Физическое состояние после вулканизации	Пеноэластомер с демпфирующими свойствами
Интервал рабочих температур (при плотности 0,4-0,45 г/см ³)	От -90 ⁰ С до +450 ⁰ С, 1200 ⁰ С (до 40 минут в качестве пассивной теплозащиты)
Коэффициент теплопроводности, Вт/м ² , в интервале температур 30-200 ⁰ С (при плотности 0,4-0,45 г/см ³)	0,05-0,03
Удельная теплоемкость, кДж/кг, в интервале температур 30-200 ⁰ С (при плотности 0,4-0,45 г/см ³)	0,76-0,97
Адгезия к контактирующим материалам	Самостоятельная адгезия



Области применения

1. Авиационно-космическая техника

Тепловая защита модулей памяти бортовых накопителей полетной информации, гарантирующая сохранение информации, согласно требованиям авиационных стандартов, после воздействия на бортовой накопитель ударных и огневых нагрузок.

2. Железнодорожный транспорт и судостроение

Электронная аппаратура регистрации информации и управления объектами, работоспособная в чрезвычайных ситуациях с возникновением пожара.

3. Строительство и транспорт

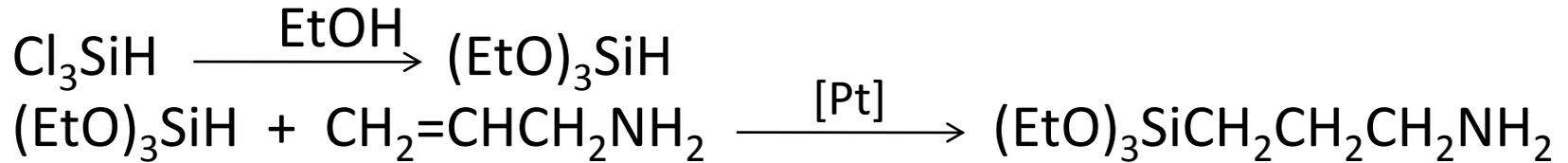
Теплоизоляция трубопроводов, экологическая защита от нагрева внутренних помещений и отсеков, шумоизоляция от нагретых источников, генерирующих шум, уникальная ремонтпригодность, высокая производительность и экологичность.



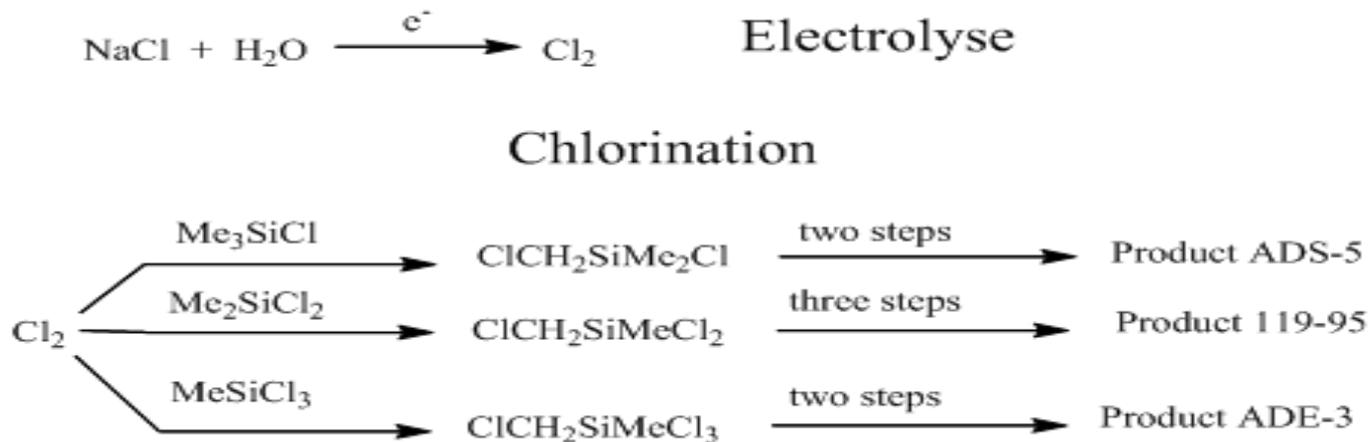
Органофункциональные силаны

Это, как правило, органохлор-, органоалкокси-органоксидоксисиланы, получаемые обычно на основе трихлорсилана методом гидросилилирования, содержащие в органическом радикале различные функциональные группы: хлор, фтор, алкил C>4, винил, амино, эпокси, акрилокси и т.д.

ХИМИЗМ: продукт АГМ-9:



ХИМИЗМ: продукт 119-95, АДЭ-3, АДС-5:



Используются в качестве модификаторов свойств жидкостей, каучуков, смол как в процессе их получения, так и самостоятельно в качестве гидрофобизаторов, аппретов, отвердителей и т.д.



Области применения

Органофункциональные силаны

- **111-269** – отвердитель кремнийорганических смол;
- **119-95** - связующее при производстве стеклопластиков и электроизоляционных лаков;
- **СМ-2** - антиструктурирующая добавка (стабилизатор) при приготовлении смесей на основе силиконовых каучуков и высокоактивных наполнителей;
- **АДЭ-3, АГМ-3** - активный отвердитель кремнийорганических и органических смол, силиконовых компаундов, а также замасливатель при производстве стеклопластиков;
- **АГМ-9** – аппрет при производстве композиционных материалов, отвердитель для эпоксидных материалов в производстве стеклопластиков и абразивных материалов, стоматологии;
- **АДС-5** – отвердитель эпоксидных смол;
- **К2, К3** – компонент подслоя на силикатных стеклах, связующее и модификатор при производстве композиционных материалов и элементов электронной техники;
- **ПОФТ-3** - модификатор, отвердитель и стабилизатор полиорганосилоксанов, кремнийэпоксидных смол, полиорганосилоксисилазанов, силазанов и эпоксидных смол.



Получение поликристаллического кремния



(270 – 350 °С, средний размер частиц кремния – 50-100 мкм,
реактор с псевдоожиженным слоем)



(800 – 1000 °С, из смеси трихлорсилана с водородом)



(температуры 400 - 900 °С, давления до 50 атм, различные катализаторы: кремне-медная смесь, цинк галогениды алюминия)





Метилсилан



ПИРОЛИЗ МЕТИЛСИЛАНА НА ПОДЛОЖКАХ



1. Химическая формула:

CH_3SiH_3

2. Агрегатное состояние:

газ

3. Температура кипения при 1 атм.:

-57°С

4. Температура замерзания при 1 атм:

-156°С

5. Давление при 20°С:

1324 кПа

6. Температура самовоспламенения

160°С



Метилсилан – новый уникальный химический материал, необходимый для получения высококачественных нанокompозитов карбидокремниевых нанокерамических типа «углерод-карбид кремния» и покрытий с уникальными показателями по окислительной и коррозионной стойкости, сохраняющих эксплуатационные свойства при высоких температурах (до 1900°C). Карбид-кремниевые материалы, полученные из метилсилана газофазным осаждением, отличаются превосходными свойствами.





Методы получения керамоматричных композитов (КМК)



Химическое осаждение из газовой фазы - CVD, CVI

Для КМК на основе карбидо- и нитридокремниевой керамики, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, наряду с высокими физико-механическими характеристиками достигнута высокая теплопроводность и стойкость к термоциклическим нагрузкам в сильно окислительных средах.



Жидкофазная пропитка с последующим пиролизом – PIP process (polymer impregnation and pyrolysis)

КМК, полученные **по PIP технологии** характеризуется равномерным распределением элементов в керамике, а следовательно, и высокими характеристиками такими как стойкость к действию:

- окислительных сред;
- высоких температур;
- термоциклических нагрузок;
- ударных нагрузок.



Свойства тугоплавких соединений Si

Свойство	SiC	Si ₃ N ₄	Si _x C _y N _z
Плотность, кг/м ³	3200	3190	2350
Температура плавления (разложения), °C	2800	2500-2600	-
Коэффициент термического расширения α, град. ⁻¹ (20-920 °C)	(4,2-5,1)·10 ⁻⁶	(3,1–3,6)·10 ⁻⁶	~3·10 ⁻⁶
Коэффициент теплопроводности λ, Вт/(м·град.)	150 (20 °C) 20,0 (1300 °C)	65 (20 °C) 20,0 (1300 °C)	-
Микротвердость, ГПа	28-35	34,8-45,3	25
Модуль упругости E, ГПа	405	314	~150
Предел прочности на изгиб σ, МПа	418	700	~850
Ударная вязкость, МПа·м ^{1/2}	4-6	5-8	3,5
Стойкость к термоудару (критерий Мерита (Кинджери), σ/(E×КТР)	200	650	~1900

Нитридокремниевая и карбонитридокремниевая керамика способна лучше переносить термоциклические нагрузки и термоудар по сравнению с карбидокремниевой керамикой при аналогичных физико-механических характеристиках.

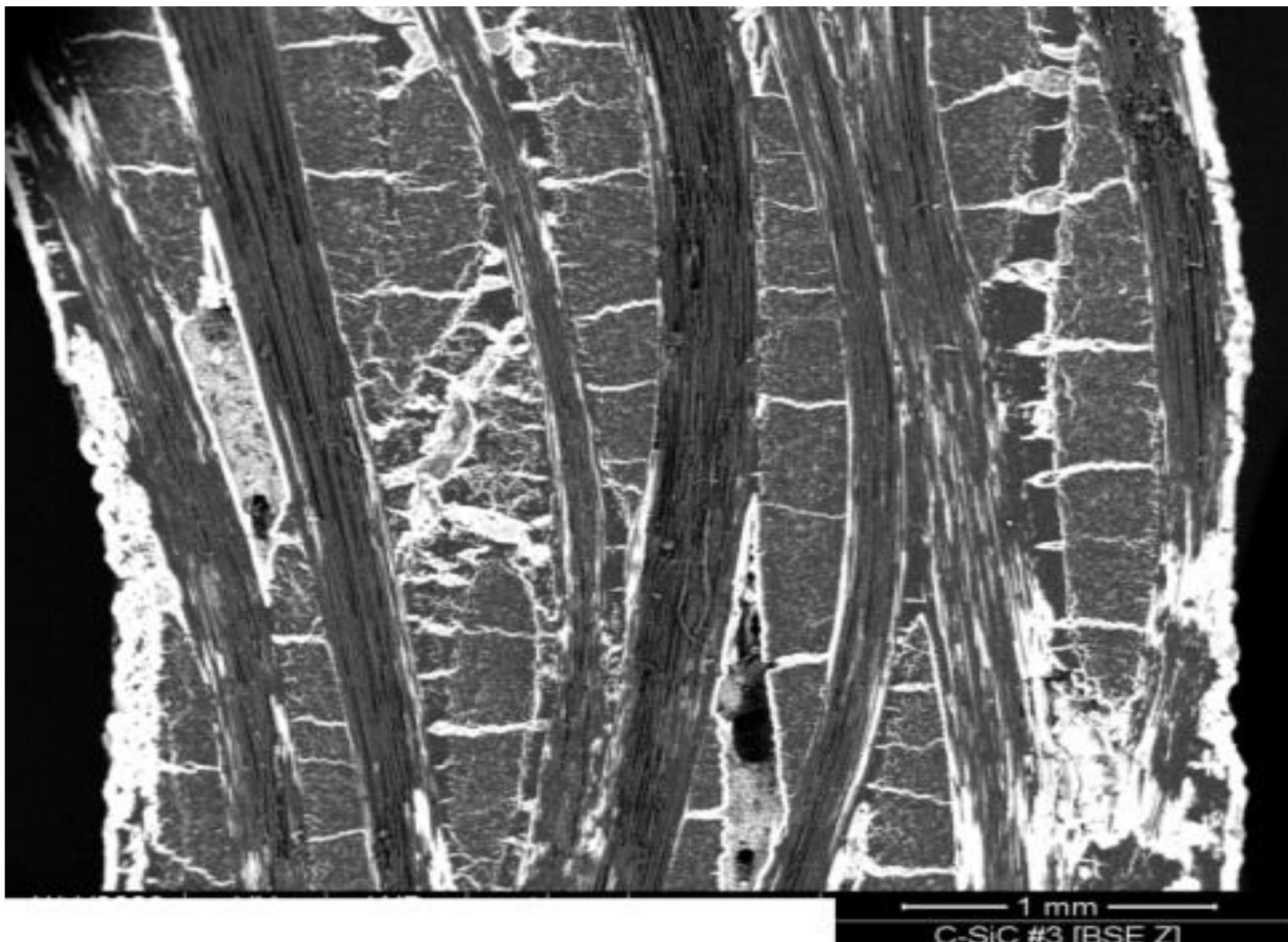


- **Элементоорганические** **керамообразующие** **мономеры** – кремнийорганические соединения - **алкилсиланы, силаны**, способные при пиролизе образовывать карбиды, нитриды и карбонитриды кремния.

Использование таких мономеров в технологии керамокомпозитов позволяет получать керамику бинарного и поликомпонентного составов с равномерным на молекулярном уровне распределением элементов и контролируемой наноструктурой.



Микроструктура композита C/SiC (Структура покрытия SiC на матрице из углеволокна)





Основные реакции получения органосилазанов

1. Аммонолиз органохлорсиланов



где R = H, Alk, Ph, Vin и т.д.

при n=3 получают дисилазаны – R₃Si-NH-SiR₃;

при n=2 получают циклосилазаны - [R₂SiNH]_a;

при n=1 получают сесквисилазаны - [RSi(NH)_{1.5}]_a

2. Реакции пересилилирования органохлорсиланов мономерными дисилазанами (например гексаметилдисилазаном)



где R, R₁, R₂ = H, Alk, Ph, Vin, AlkO



Области применения полисилазанов

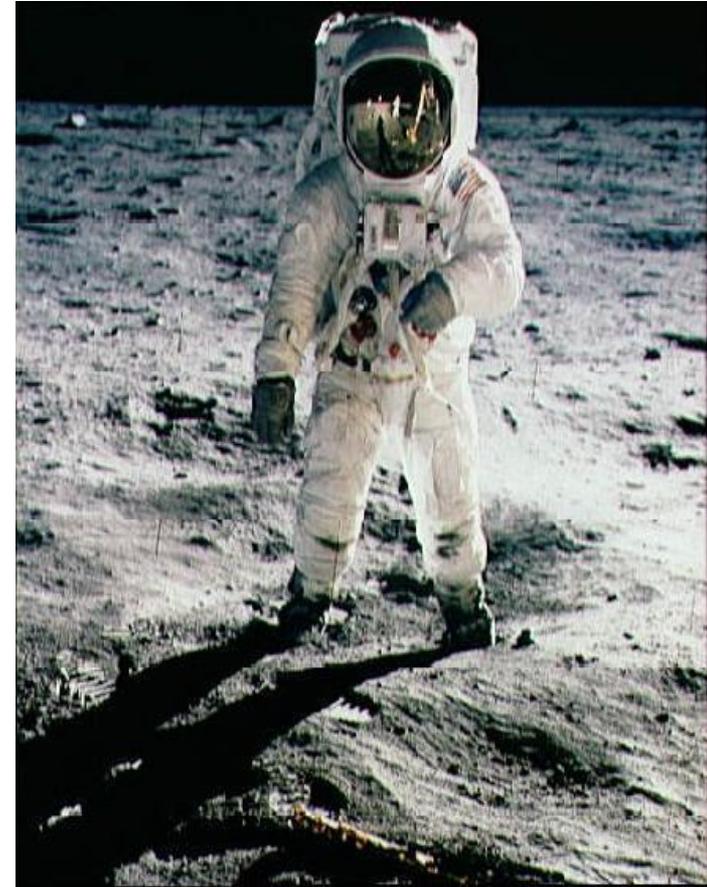
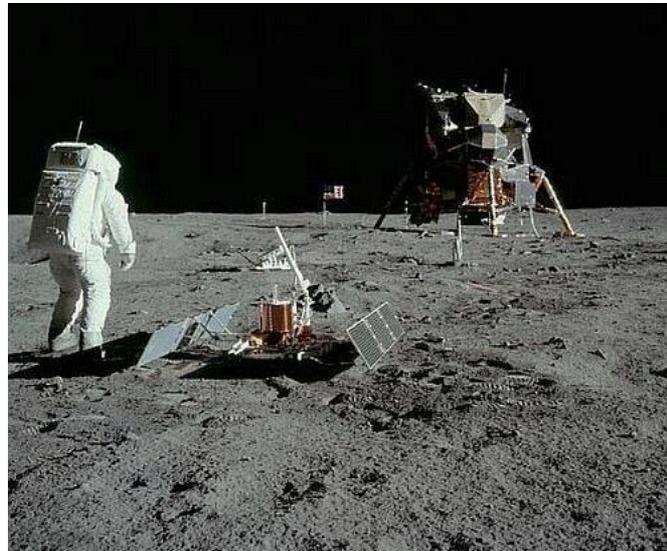
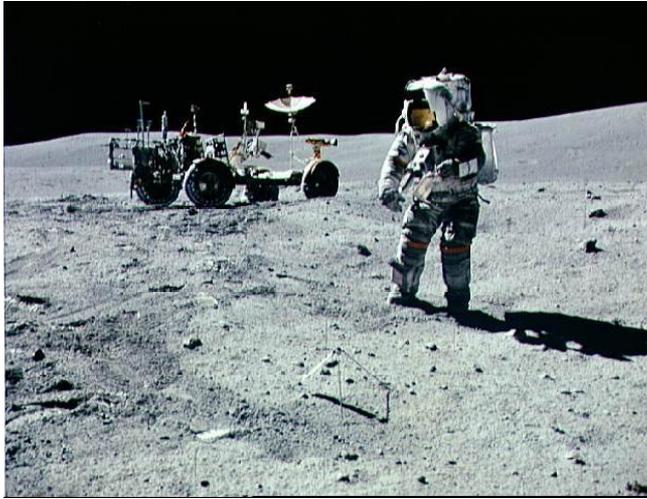
Традиционные области применения

клеевые составы, высокотемпературные клеи, адгезивы, отвердители эпоксидных, кремнийорганических лаков и смол, в том числе, полиамидных смол, защитные покрытия, применяемые в электронике.

В керамике

связующие порошковых керамических наполнителей для изготовления формостабильных, высокопрочных и жаростойких материалов конструкционного назначения;
пропиточные материалы для снижения пористости огнеупорной керамики.

Силиконовые материалы в покорении Луны человеком





Разгонный блок Фрегат выводит на геостационарную орбиту два спутника связи

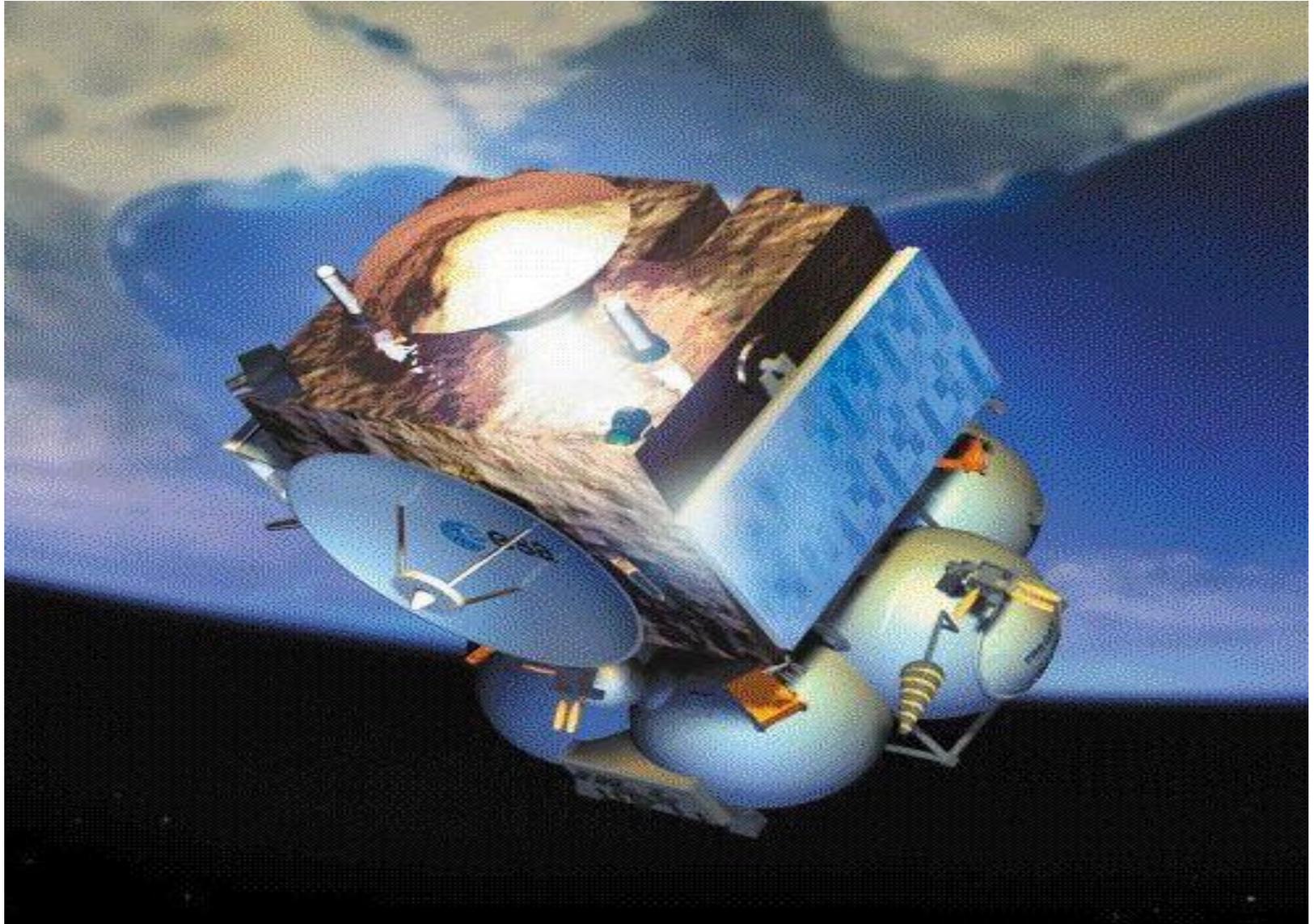




Снимок с КА "ЭЛЕКТРО-Л"
28.02.2011 год



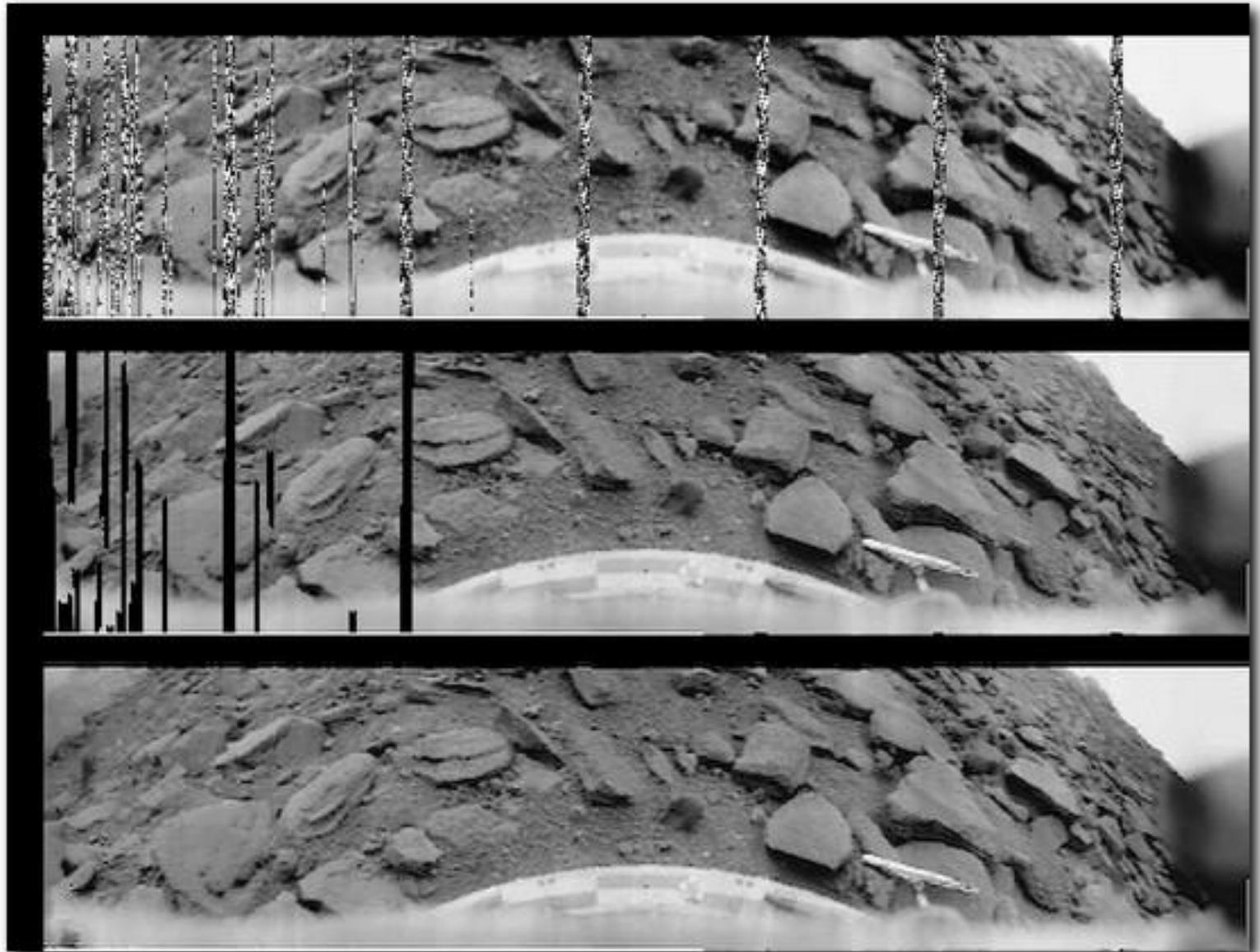
Mars Express (02.06.2003)



КА «Вера»

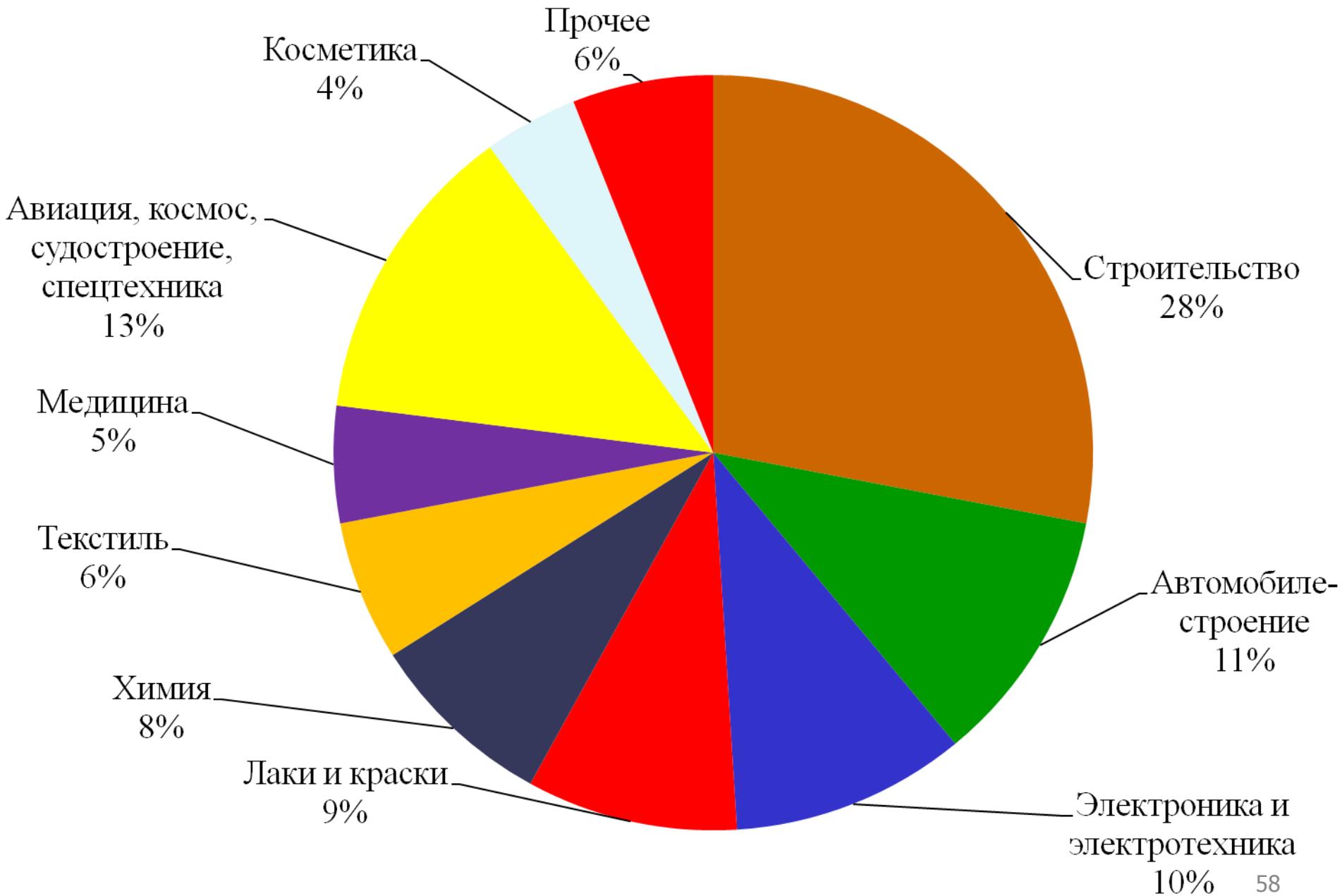


Первое фото планеты Венеры





Структура потребления силиконов





**В настоящее время номенклатура
разработанных и производимых
ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
кремнийорганических материалов
насчитывает
более 300 наименований.**



Спасибо за внимание!!!

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»

**105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38
Тел.: 8(495)673-49-53, факс: 8(495)673-49-
09**

E-mail: info@eos.su cct@eos.su