

На правах рукописи

МЕШКОВ ИВАН БОРИСОВИЧ

**ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ НАНОГЕЛИ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ
ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель:

Музафаров Азиз Мансурович

академик РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза элементоорганических полимеров, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты:

Бермешев Максим Владимирович

доктор химических наук, заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

Лахтин Валентин Георгиевич

доктор химических наук, начальник лаборатории германийорганических соединений Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (АО "ГНИИХТЭОС"), г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва

Защита состоится «27» июня 2024 года в _____ часов на заседании диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01) в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одной из современных тенденций полимерного материаловедения является использование молекулярных наполнителей. Это позволяет заметно сократить расходы на производство полимерных композиций по сравнению с затратами при использовании традиционных микроразмерных гетерофазных наполнителей. Так, например, при сравнении с традиционным производством силиконовой резины из высокомолекулярного каучука временные затраты сокращаются более чем на два порядка, при этом упрощается технология производства при сопоставимых прочностных свойствах получаемых материалов.

Поэтому новые подходы, позволяющие осуществить такой переход, являются перспективными и востребованными для создания новых материалов, а потому актуальными.

В качестве молекулярных наполнителей для новых материалов используются молекулярные наногели – густосшитые трехмерные молекулярные системы, искусственно ограниченные от перехода в макросетки условиями синтеза или блокирования избыточных функциональностей.

Степень разработанности темы. К моменту постановки задачи были внесены изменения в общую классификацию полимеров по строению основной цепи. Образована группа макромолекулярных нанообъектов, или макромолекул-частиц. В состав этой группы наряду с дендримерами, многолучевыми звездами, плотными полимерными щетками вошли наногели. Эти малоизученные на тот момент объекты проявляли свойства как макромолекул, так и лиофильных коллоидов. По мере синтеза моделей и формулировки критериев, отличающих различные стадии формирования структуры вышеперечисленных объектов, появились представления о том, что объектов, отвечающих понятию наногель, довольно много. Сюда были отнесены молекулярные силиказолы и MQ-сополимеры. Следом за пониманием генетического родства сверхразветвленных полимеров и наногелей на их основе и подробным исследованием свойств этих объектов встал вопрос об управлении их молекулярными параметрами, конверсией функциональных групп, размерами и функциональностью. В этот момент именно автором этой работы была предложена модель, которая воплощала в себе все элементы необходимые для контролируемого перехода сверхразветвленная макромолекула – наногель, а именно, сверхразветвленный полиметилэтоксисилоксан (СРПМЭС) и продукт его внутримолекулярной циклизации – полиметилсилоксановый наногель. Изучение этой модели и было положено в основу данного исследования.

Цель и задачи работы: Синтез и исследование физико-химических свойств полиметилсилоксановых наногелей, включая полиметилсилсесквиоксановые (ПМССО) наногели как модели для изучения, а также MQ-сополимеры как представители макромолекулярных нанообъектов, имеющих большое практическое значение, и разработка новых молекулярных композитов эластомерной природы на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и молекулярных наполнителей.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- синтез ПМССО наногелей реакцией гидролитической поликонденсации (ГПК) сверхразветвленных полиметилэтоксисилоксанов (СРПМЭС) в активной среде;
- изучение структуры и свойств ПМССО наногелей совокупностью физико-химических методов анализа как модельных систем, к которым применим термин «наногель»;
- получение MQ-сополимеров методом ГПК в активной среде;

- исследование структуры и свойств полученных MQ-сополимеров совокупностью физико-химических методов анализа для установления наногелевой природы этих молекулярных систем;
- использование полученных наногелей для создания эластомерных композиционных материалов и исследование свойств полученных композитов.

Научная новизна полученных результатов.

- Методом ГПК СРПМЭС в активной среде впервые получен представительный ряд ПМССО наногелей с различным соотношением ядро-оболочка. Показано, что увеличение времени конденсации перед блокированием позволяет регулировать размеры ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм. По данным элементного анализа происходит увеличение соотношения ядро-оболочка. При этом растет гидродинамический радиус наногелей (от 0,9 до 10,6 нм) и характеристическая вязкость (с 0,014 до 0,09 дл/г).
- Переход от молекулярной структуры к наногелевой впервые проиллюстрирован данными температуры стеклования. Разница T_g для первого и заключительного образца серии превышает 130 °С. Таким образом ядро становится более плотным и жестким, что также подтверждается термодинамическими исследованиями и методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).
- Изучение реологии ПМССО наногелей впервые показало, что эти объекты представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0 °С в отличие от обычных наночастиц, которые всегда являются твердыми телами. По характеру течения они являются ньютоновскими жидкостями. Это, по существу, новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения.
- По результатам исследования представительной серии образцов MQ-сополимеров, синтезированных при соотношениях М и Q от 1:1 до 1:3 с последующим фракционированием, впервые показано: все исследованные образцы имеют глобулярную организацию молекулярной структуры типа ядро-оболочка, соотношение между которыми позволяет проследить превращение сильно разветвленной макромолекулы в частицу наногеля с потерей плавкости, но с сохранением растворимости в органических растворителях. Сопоставление свойств MQ-сополимеров, полученных при различных соотношениях, позволило предложить феноменологическую модель, описывающую MQ-сополимер как молекулярный композит.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Создан новый тип силоксановых жидкостей на основе ПМССО наногелей – наножидкостей, имеющих принципиально отличный механизм течения в отличие от классических линейных полимеров.

Обосновано и промоделировано на практике значение остаточных гидроксильных групп в составе молекулярного наполнителя для повышения физико-механических параметров композитов на основе ПДМС и MQ сополимеров (ПДМС-MQ).

Объяснено и промоделировано обнаруженное в ходе исследования композитов методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) явление упорядочения молекулярного наполнителя в составе композитного материала ПДМС-MQ.

Разработаны альтернативные традиционным эластомерные композиты на основе ПДМС-MQ, в которых MQ-сополимеры проявляют свою молекулярную природу как гомогенные сшивающие агенты и в избыточных концентрациях являются активными

наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины, не уступая по усиливающей способности традиционно используемым аэросилам, при этом механические свойства композитов достигают значения, аналогичные для наполненных резин на основе высокомолекулярных каучуков, полученных по традиционной технологии.

Методология и методы исследования.

На примере ПМССО наногелей была продемонстрирована эффективность управления свойствами молекулярного наполнителя за счет последовательного изменения соотношения структуры ядро-оболочка при переходе от сверхразветвленного предшественника к наногелю. Полученные результаты были использованы при разработке методов регулирования свойств MQ-сополимеров, включая феноменологическое осмысление формы существования этой молекулярной системы в виде молекулярного композита, с фракциями, выполняющими роль наполнителя, пластификатора и матричной основы композита в целом. Используя полученные знания и представления, была разработана методология синтеза молекулярных композитов ПДМС-MQ путем смешения компонентов в растворе органического растворителя с последующим его удалением и вулканизацией композиции. Разработана и успешно осуществлена методика последовательной мультифункциональной вулканизации за счет образования полифункциональных разветвляющих узлов и формирования взаимопроникающих сеток. В сотрудничестве с профильными лабораториями изучены физико-механические параметры вулканизатов. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) обнаружено явление упорядочения молекулярного наполнителя в составе композиции путем «переосаждения» наногеля ПДМС каучуком.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) Модельный ряд ПМССО наножидкостей в качестве молекулярных композитов по своему композиционному составу и наножидкостей по форме существования и механизму течения, отличающихся от классических полиметилсилоксановых жидкостей.
- 2) Феноменологическая модель MQ сополимера как композиционного материала, отдельные фракции которого выполняют роль наполнителя, пластификатора и полимерной матрицы.
- 3) Растворный метод приготовления молекулярных композитов ПДМС-MQ, и регулируемые в широких пределах физико-механические параметры новых материалов.

Личный вклад автора. Автор принимал личное участие во всех этапах выполнения работы: от постановки задачи исследования, формирования плана работ, проведения патентного поиска и анализа научно-технической литературы по проблеме, разработки методик синтеза и исследования наногелей, подготовки образцов для исследований до проведения эксперимента, обработки и теоретическом анализе экспериментальных данных, обсуждения результатов и подведения итогов исследования, подготовки публикаций по результатам исследований. Провел интерпретацию данных различных физико-химических методов анализа синтезированных наногелей, включая данные ЯМР и ИК-спектроскопии, ДСР, ТГА, ДСК, ГПХ, элементного анализа, анализа реологических характеристик.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается результатами использования комплекса физико-химических методов анализа, реализованных с применением современных методов и подходов. Уровень достоверности полученных результатов определяется фактом опубликования полученных

результатов в профильных изданиях с высоким уровнем «слепого» рецензирования ведущими международными и отечественными экспертами.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 11-ти международных и российских научных конференциях: 6th European silicon days (5-7 September 2012, Lyon, France); XII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», (25 – 27 сентября 2013, Москва, ИНЭОС РАН,); 9th International Workshop on Silicon-based Polymers (September 22-25, 2013, Moscow); 8th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems” (June 2-6, 2014, St. Petersburg); конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014», (8-10 сентября 2014, Москва, ИНЭОС РАН); 10-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (10-13 ноября 2014, Санкт-Петербург, ИВС РАН); 17th International Symposium on Silicon Chemistry, (3-8 August, 2014, Berlin, Germany); The 5th Asian Silicon Symposium (18–21 October, 2015, LOTTE City Hotel Jeju, South Korea); VI Бакеевской всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (9-14 октября 2016, Москва); 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, (11 - 13 August, 2017, Jinan, China); Third International Symposium on Silsesquioxane-based Functional Materials (25-26 July, 2019, Kiryu City Community Hall, Japan)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 8 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций, получены 3 патента РФ.

Объем и структура диссертации.

Основная часть диссертации написана путем сопоставления результатов диссертанта с литературными данными, относящимися к этой области, без выделения их в отдельный раздел. Такая форма выбрана с учетом довольно длительного временного отрезка, в который были получены основные результаты (12 лет), значительного числа публикаций автора (8 статей, 11 тезисов докладов, 3 патента) по выбранной теме, среди которых представлен и обзор литературы с анализом современного состояния в данной области. Таким образом, структура работы состоит из введения, основной части, разделенной на 4 раздела, выводов, экспериментальной части, общего списка литературы, списка используемых сокращений и благодарностей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

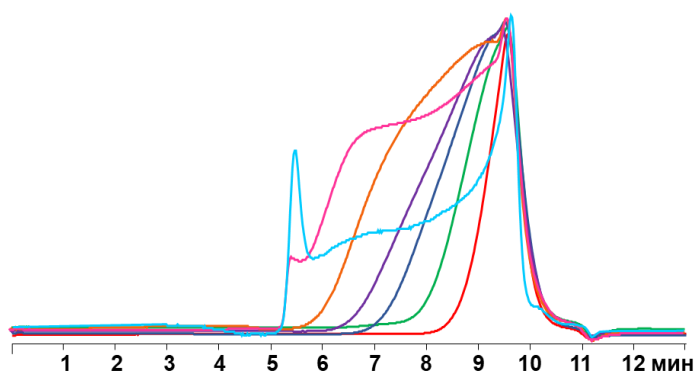


Рисунок 2 – Кривые ГПХ ПМССО наногелей (III стадия). **MT1** – красный; **MT2** – зеленый; **MT3** – синий; **MT4** – фиолетовый; **MT5** – оранжевый; **MT6** – розовый; **MT7** – голубой (Колонка 75 кД, растворитель – толуол)

В результате был получен целый ряд образцов, среди которых при коротком времени конденсации формируются наногели, являющиеся жидкостями, а при его увеличении увеличивается размер ядра и вязкость наногеля вплоть до порошкообразного последнего образца, находящегося уже на «подступах» к макрогелю, однако по-прежнему растворимого в органических растворителях.

В таблице 1 обобщены результаты исследования этой серии образцов, позволяющие оценить последовательное изменение параметров при переходе от сверхразветвленной структуры к наногелевой.

Таблица 1 – Основные характеристики ПМССО наногелей

№	$T_g, ^\circ\text{C}$	М:Т	ММ (ГПХ, ПСС)	ММ (расч)	$d, \text{г/см}^3$	$\eta, \text{дл/г}$	$R_h, \text{нм}$	$\eta^0, \text{Па}\cdot\text{с}$
MT1	-80,8	1:1,8	$M_N: 2300$ $M_W: 2800$ $M_W/M_N: 1,24$	1890	1,028	0,014	0,9	0,14
MT2	-77,3	1:2	$M_N: 2700$ $M_W: 4200$ $M_W/M_N: 1,55$	1910	1,044	0,015	0,9	2,48
MT3	-75,8	1:2,2	$M_N: 2800$ $M_W: 4800$ $M_W/M_N: 1,70$	1920	1,047	0,016	0,9	-
MT4	-51,3	1:2,6	$M_N: 3400$ $M_W: 7000$ $M_W/M_N: 2,06$	7500	1,087	0,021	1,4	198
MT5	-30,1	1:3,1	$M_N: 3800$ $M_W: 10000$ $M_W/M_N: 2,66$	25900	1,110	0,025	2,1	6540
MT6	-7,0	1:3,4	$M_N: 5700$ $M_W: 34900$ $M_W/M_N: 6,15$	69500	1,130	0,039	2,9	-
MT7	54,4	1:4,1	$M_N: 20700$ $M_W: 236700$ $M_W/M_N: 11,46$	3611000	1,203	0,090	10,6	-

Данные ГПХ определены с использованием полистирольных стандартов. Для сравнения приведены расчетные молекулярные массы (ММ), вычисленные исходя из определенных методом ДСР гидродинамических радиусов сферических частиц.

Увеличение времени конденсации значительно увеличивает температуру стеклования. При относительно небольших изменениях размеров отношения ядра и оболочки значения T_g существенно меняются из-за растущей жесткости формирующихся структур в результате процессов внутримолекулярной циклизации.

Образцы наногелей имеют очень низкую характеристическую вязкость. Вязкость у самого низкомолекулярного наногеля всего 0,01 дл/г. При этом многократное увеличение молекулярной массы образцов привело к росту вязкости всего лишь до 0,09 дл/г, что подтверждает правомерность применения к объектам термина «наногель». При этом наряду с увеличением размеров наногелей происходит увеличение жесткости ядра и преобладание коллоидных свойств по сравнению с молекулярными.

Далее в этом разделе описано изучение образцов ПМССО наногелей посредством спектроскопии ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{29}Si , при этом образец МТ6 был расфракционирован на 3 фракции с более узким ММР, чем исходный.

Данные о содержании различных групп в составе ПМССО наногелей приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Интегральные интенсивности линий в спектрах ^{29}Si и молекулярно-массовые характеристики ПМССО наногелей, исследованных при помощи спектроскопии ЯМР (Т' – не полностью конденсированные звенья Т)

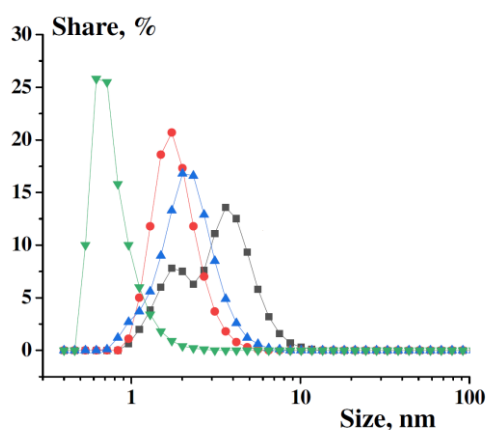
№	М (10; 6,5 м.д.)	Т' (-54;-61 м.д.)	Т (-61; -70 м.д.)	Т+М	M_N	M_w	M_w/M_N
MT1	1	0,04	2,2	3,24	2300	2800	1,24
MT2	1	0,11	3,78	4,89	2700	4200	1,55
MT6_3	1	0,1	3,61	4,71	5000	2300	4,65
MT6_2	1	-	3,21	4,21	8600	39000	4,5
MT6_1	1	0,18	4,21	5,39	49500	107000	2,17

Спектры представляли собой набор перекрывающихся линий в диапазонах М и Т для всех исследованных образцов. Также в спектрах присутствуют в незначительном количестве сигналы Т', которые были отнесены к коротким циклическим фрагментам, а также не полностью конденсированным звеньям Т. Данные спектроскопии ЯМР подтверждают их предполагаемую структуру, а также показывают увеличение степени разветвления с ростом молекулярной массы.

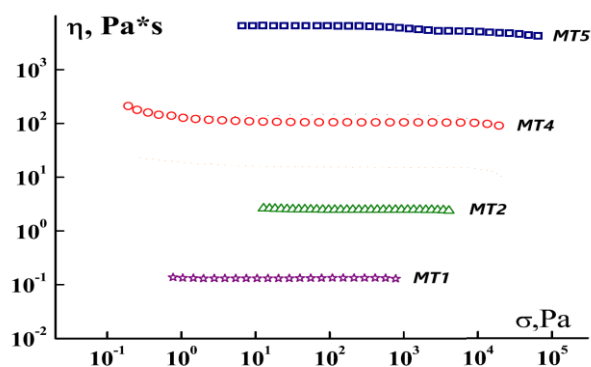
Изучение термодинамических свойств ПМССО наногелей проведено нашими коллегами из Нижнего Новгорода. Для образцов наногелей **MT1** и **MT4** были измерены теплоемкости, на температурных зависимостях которых были обнаружены некоторые низкотемпературные аномалии, соответствующие, по-видимому, очень тонким структурным или конформационным изменениям в наногелях, которые могут быть вызваны возбуждением колебаний повторяющихся фрагментов (например, метильных групп) при нагревании, а также замораживанием при охлаждении. Выявленные превращения можно отнести к равновесно-релаксационному переходу порядок-беспорядок.

Исследуемые наногели расстекловывались при нагревании, а стеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении до температуры ниже температуры стеклования T_g и при последующем нагреве при новых измерениях теплоемкости. Теплоемкости исследуемых соединений плавно и вполне закономерно изменялись с повышением температуры.

В следующей части **раздела 1.2** описано изучение реологических характеристик ПМССО наногелей, выполненное под руководством профессора А.Я. Малкина. Для определения реологических свойств были использованы образцы наногелей **MT1**, **MT2**, **MT4** и **MT5**. На рисунке 2а представлены графики распределения по размерам исследуемых образцов.



(a)



(б)

Рисунок 2 – (a) – распределение по размерам исследованных образцов ПМССО наногелей: **MT1** – зеленый; **MT2** – красный; **MT4** – синий; **MT5** – черный; (б) – вязкость исследуемых ПМССО наногелей

Как видно из рисунка 2, распределение по размерам близко к гауссову, а средний размер дисперсных частиц по отношению к объему поверхности, D_{32} , представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Реологические характеристики исследуемых образцов наногелей

Наногель	D_{32} , нм	Вязкость (25°C), Па*с
MT1	0,72	0,14
MT2	2,01	2,48
MT4	2,70	198
MT5	4,85	6540

Результаты измерения вязкостных свойств представлены на рисунке 2б для комнатной температуры. Все образцы являются ньютоновскими жидкостями, и вязкость (таблица 3) сильно возрастает с ростом ММ, однако постоянна в широком диапазоне напряжений сдвига. При понижении температуры вязкость всех образцов также остается ньютоновской.

Температурные зависимости вязкости в достаточно широком диапазоне температур не подчиняются уравнению Аррениуса (рисунок 3а), характерному для аморфных сред в широком диапазоне температур. Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) с некоторыми

усредненными (или «универсальными») константами является наиболее подходящим для описания температурных зависимостей таких материалов.

$$\lg \eta(T) = \lg \eta_s - \frac{8,86(T - T_s)}{101,6 + (T - T_s)}$$

Действительно, это уравнение вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные при изменении вязкости не менее чем на 4 порядка в достаточно широком диапазоне значений разности $(T - T_s)$. Значения T_s , полученные путем подгонки экспериментальных данных в зависимости от ММ, показаны на рисунке 3(б). Параметр A является правой частью уравнения, т.е. функция от $(T - T_s)$. T_s – контрольная температура, лежащая в приблизительно на 45–50 К выше температуры стеклования, η_s — вязкость при этой температуре.

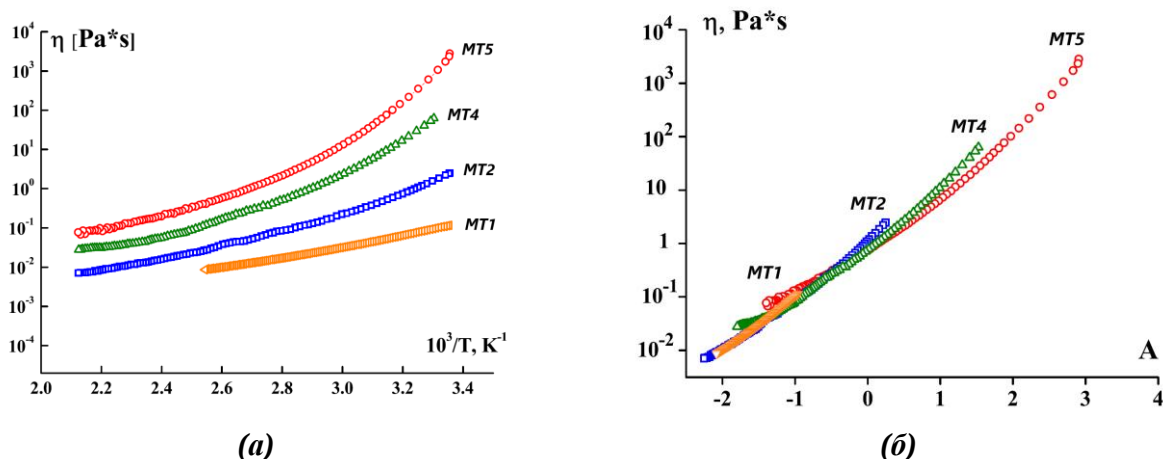


Рисунок 3 – (а) – температурные зависимости вязкости в координатах Аррениуса; (б) – температурные зависимости вязкости в координатах уравнения ВЛФ

Контрольная температура монотонно возрастает, приближаясь к 275 К для частиц наибольшего размера. В случае наногелей правильнее считать эту температуру физической температурой гелеобразования из-за достаточно низких значений модуля упругости при $T < T_s$ и низких значений $\lg \eta_s$ ($4,2 \pm 0,2$). Эти значения чрезвычайно низки для точки стеклования, но могут соответствовать физическому гелеобразованию.

Экспериментальные данные температурной зависимости модуля накопления наглядно показывают, что при температуре, близкой к T_s происходит переход в новое состояние, где модуль упругости не зависит от частоты и скорости изменения температуры. Значение модуля на этом плато составляет 10^6 Па. Разумно полагать, что наногели при температурах ниже T_s образуют глобальную твердую гелеобразную структуру.

Для понимания природы перехода жидкость-гель необходимо было убедиться, что этот переход не связан с каким-либо физическим процессом межцепочечного взаимодействия. Что было подтверждено при помощи ИК-спектроскопии при различных температурах. При этом особых изменений в ИК-спектрах не наблюдалось, следовательно, наблюдаемое гелеобразование полностью объясняется релаксационным механизмом, т.е. потерей подвижности внешних слоев частиц. Это можно трактовать так, что затвердевание внешних слоев частиц и их взаимное перемещение становится невозможным из-за высокого межчастичного трения, как это происходит при заклинивании суспензий. Таким образом, в данной ситуации мы имеем дело с двойственным поведением молекулярных наночастиц - переходом от течения жидкости к затвердеванию суспензии.

Эффект перехода жидкость-гель подтверждается данными ДСК, представленными на рисунке 4. Эти измерения подтверждают, что переход происходит в интервале температур от -7 до -10 °C и не является фазовым переходом.

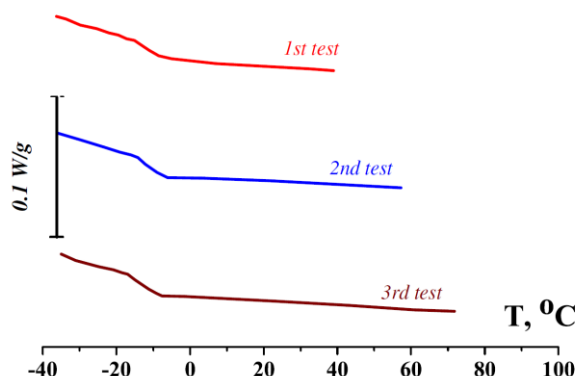


Рисунок 4 – Результаты трех повторных измерений ДСК для **MT5**. Скорость изменения температуры 5 К/мин

Исходя из этого, структуру ПМССО наногелей также можно рассматривать как зернистые суспензии, которые могут течь благодаря мягкому внешнему слою. Они, являясь ньютоновскими жидкостями не проявляют склонности к сдвиговому загущению и заклиниванию при высоких скоростях сдвига, характерных для концентрированных суспензий. В результате наногели могут быть представлены как наножидкости, объемно-плотно заполненные деформируемыми упругими телами, имеющими форму, близкую к сферической. При этом отдельные частицы не проникают друг в друга.

Таким образом ПМССО наногели – это, по существу, новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов. Их поведение при течении ньютоновское, хотя они демонстрируют сложные вязкоупругие свойства. Реология исследуемых наночастиц близка к поведению так называемых жидкостей Богера. Фактически нелинейных явлений в поведении наножидкостей обнаружено не было. Характер течения и вязкоупругость наножидкостей совершенно иные по сравнению с гибкоцепными полимерными жидкостями. Об этом свидетельствует аномально сильная зависимость вязкости от ММ, относящаяся к релаксационному трению наночастиц как коллоидных объектов, в то время как температурная зависимость вязкости характерна для аморфных однородных сред. Также отсутствие корреляции между динамической вязкостью при колебаниях и кажущейся вязкостью при стационарных течениях многое говорит о принципиальном отличии наножидкостей от полимеров. Релаксационный переход жидкости в твердое состояние (или гелеобразование) происходит при понижении температуры. Реологические свойства смесей наночастиц и полимерного расплава также демонстрируют двойственность поведения этих систем, которые, с одной стороны, типичны для коллоидных дисперсий, а с другой стороны, могут быть поняты как течение двухкомпонентных жидкостей, в том числе сдвиговых. индуцированное фазовое разделение.

Безусловно они заслуживают подробного исследования с поиском эффективных областей применения. Важно, что по аналогии с кремнеземными наногелями, ПМССО наногели по своей природе являются молекулярными композитами, поскольку имеют широкое молекулярно-массовое распределение, а, как это видно из данных таблицы 1, разница в величине молекулярных масс определяет комплекс физико-химических характеристик. Т.е.

по аналогии с системами с кремнеземными ядрами они содержат в своем составе фракции-пластификаторы, фракции, играющие роль полимерной матрицы, и фракции – молекулярные наполнители. Очевидно, что в результате более подробного исследования их свойств, таких как теплопроводность, сжимаемость, показатели объемного расширения, диэлектрических характеристик, они могут найти новые области применения как в виде самостоятельных рабочих жидкостей, так и в составе композиций с традиционными образцами ПДМС.

В разделе 1.3 описаны 5 способов получения MQ-сополимеров, основанных на методе гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, которой является безводная уксусная кислота. На рисунке 5 представлена общая схема синтеза, включающая в себя все 5 способов получения MQ-сополимеров:

- I. из тетраэтоксисилана и триметилметоксисилана без катализатора (*MQ1*);
- II. из тетраэтоксисилана и гексаметилдисилоксана с катализатором (*MQ2*);
- III. из прекурсора – дисилоксана с готовой структурой 1:1 без катализатора (*MQ3*);
- IV. каталитический вариант способа III (*MQ4*);
- V. так называемый «блочный» вариант с постепенным введением блокирующего агента триметилметоксисилана (*MQ5*);
- VI. получение нефункционального MQ-сополимера путем блокирования остаточных силанольных групп триметилхлорсиланом (*MQ6*).

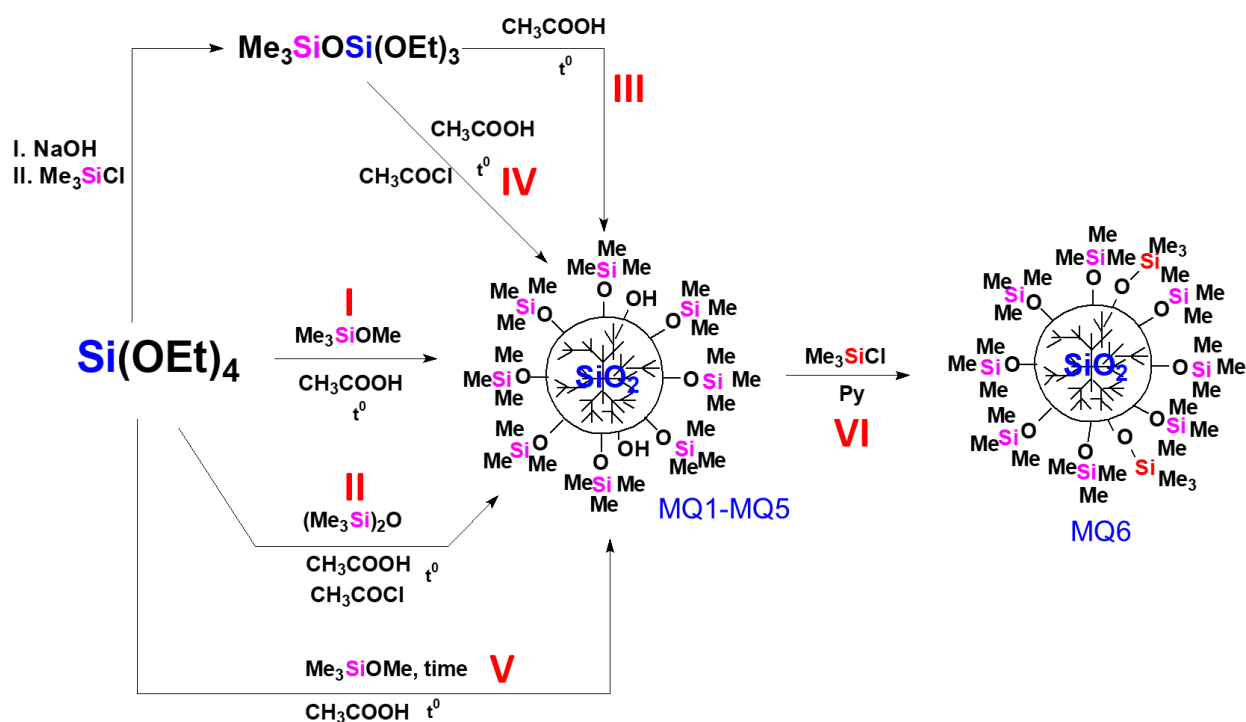


Рисунок 5 – Схема получения MQ-сополимеров на основе ГПК в активной среде на примере триметилсилокси-групп в М-звене.

В таблице 4 просуммированы все измеренные характеристики синтезированных MQ-сополимеров.

Таблица 4 – Основные характеристики ряда MQ-сополимеров *MQ1-MQ6*

Образец		<i>MQ1</i>	<i>MQ2</i>	<i>MQ3</i>	<i>MQ4</i>	<i>MQ5</i>	<i>MQ6</i>
ММ (ГПХ)		3500	1500	3500	1700	3500	3500
R_h , нм		1,30	0,80	1,30	0,86	1,30	1,30
Содержание Si-OH, %масс.		2,3	1,0	2,7	1,4	2,7	0,0
T_g (ДСК), °С		55	10	61	34	46	71
T_g (ТМА), °С		53	17	62	40	57	-
η_0 , Па*с		$1,2 \times 10^6$	10^2	$1,5 \times 10^5$	$5,6 \times 10^3$	$4,7 \times 10^4$	$1,4 \times 10^6$
η , см ³ /г, толуол		0,013	0,011	0,013	0,011	0,019	-
η , см ³ /г, ТГФ		0,019	0,013	0,017	0,017	0,020	-
Элем. Анализ	C, %	24,72/ 25,51	25,34/ 25,51	24,24/ 25,51	25,76/ 25,51	25,74/ 25,51	27,51/ 27,84
	H, %	6,33/6,42	6,46/6,42	6,54/6,42	6,58/6,42	6,62/6,42	6,90/7,02
	Si, %	39,13/ 39,76	40,70/ 39,76	39,62/ 39,76	40,62/ 39,76	40,44/ 39,76	39,62/ 39,31

На рисунке 6 представлены кривые ГПХ образцов MQ сополимеров *MQ1-MQ5*.

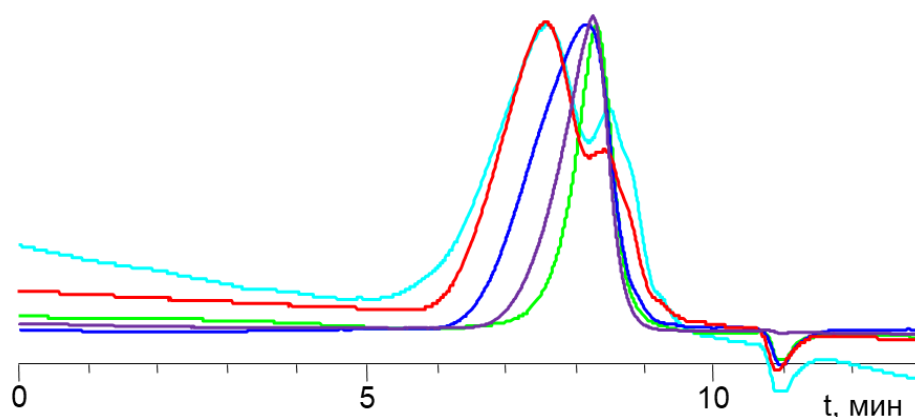


Рисунок 6 – Кривые ГПХ MQ-сополимеров, полученных 5-ю разными способами: *MQ1* – красный; *MQ2* – зеленый; *MQ3* – синий; *MQ4* – фиолетовый; *MQ5* – голубой (Колонка 75 кД, растворитель – толуол)

На основании данных анализа реологии полученных MQ-сополимеров можно сказать, что все исследованные образцы, как и ПМССО наногели выше температуры стеклования являются вязкоупругими ньютоновскими жидкостями, причем каждому образцу отвечает единственное время релаксации. Это указывает на подобие исследуемых материалов и мицеллярных коллоидов. Энергия активации вязкого течения сополимеров практически одинакова.

Для всех исследованных MQ-сополимеров были получены зависимости вязкости от напряжения сдвига при температуре 90°С. Наименьшая величина сдвиговой вязкости (~100 Па*с) наблюдается для образца *MQ2*. ММ этого образца наименьшая по сравнению с другими полимерами. Его температура стеклования также самая низкая.

Наибольшее значение вязкости характерно для заблокированного образца **MQ6**. Реализовать его течение при 90 °С вообще не удалось, однако уже при 110 °С наблюдается ньютоновское поведение, а при 130 °С вязкость оказывается постоянной в широкой области приложенных напряжений.

Были определены температуры стеклования при помощи термомеханического анализа (ТМА). При этом показано, что молекулярная подвижность образцов существенным образом отличается друг от друга и зависит от условий получения. Температура стеклования образцов меняется в пределах от 17 до 62 С и коррелирует с температурой стеклования, измеренной при помощи ДСК. На рисунке 7 приведены кривые ТМА образцов **MQ1-MQ5**

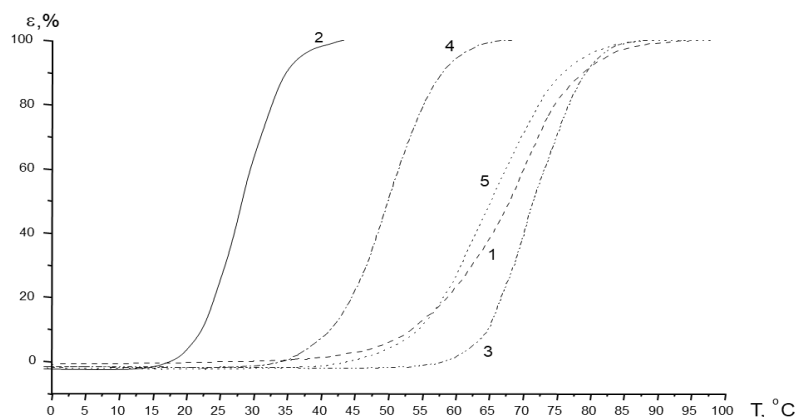


Рисунок 7 – Кривые ТМА для смол **MQ1-MQ5**

Из анализа данных характеристической вязкости (таблица 4) следует, что все исследованные образцы имеют плотную глобулярную структуру. Вместе с тем, сохраняя глобулярную форму, они детектируемо «реагируют» на изменение качества растворителя – значения характеристической вязкости практически во всех случаях выше в более полярном растворителе.

Данные элементного анализа полученных MQ-сополимеров хорошо соотносятся с расчетными.

Исследование сжатия монослоев MQ-сополимеров позволяет оценить площадь A_0 , занимаемую одной молекулой в монослое. Однако для полимеров вследствие их полидисперсности нельзя оценить площадь всей макромолекулы, поэтому оперируют величинами площади на мономерное звено. Благодаря тому, что все образцы имеют одинаковый химический состав, площадь можно отнести на среднее повторяющееся звено $[\text{SiO}_2][\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}]$.

На основе полученных изотерм можно сделать вывод, что максимальный гистерезис в цикле сжатие – расширение характерен для регулярного сополимера **MQ3**, а также в «блочном» способе у **MQ5**. Это свидетельствует о жесткой структуре сополимера, полученного данными способами. Системы, полученные в присутствии катализатора (**MQ2** и **MQ4**), являются наиболее гибкими. В данных случаях наблюдается минимальный гистерезис.

Сополимеры **MQ1-MQ5** были расфракционированы каждая на 3 фракции при помощи препаративного ГПХ, в таблице 5 представлены их характеристики.

Таблица 5 – Основные характеристики фракций сополимеров *MQ1-MQ5*

Смола	№ фракции	Выход фракции	ММ (ГПХ)	T_g (ТМА), °С	Элементный анализ найдено/вычислено		
					С, %	Н, %	Si, %
<i>MQ1</i>	1	28	7600	$>T_{разл}$	23,8/25,5	6,2/6,4	40,4/39,8
	2	44	3900	160	25,3/25,5	6,3/6,4	39,7/39,8
	3	28	2000	-26	28,9/25,5	6,7/6,4	37,7/39,8
<i>MQ2</i>	1	11	5400	319	23,5/25,5	5,6/6,4	40,4/39,8
	2	39	2700	78	25,7/25,5	6,5/6,4	39,8/39,8
	3	50	1500	38	28,5/25,5	7,0/6,4	38,8/39,8
<i>MQ3</i>	1	20	5800	$>T_{разл}$	23,1/25,5	6,0/6,4	40,2/39,8
	2	45	3000	110	23,5/25,5	6,1/6,4	39,9/39,8
	3	35	1500	-10	27,1/25,5	6,7/6,4	38,8/39,8
<i>MQ4</i>	1	19	5300	273	25,2/25,5	6,3/6,4	40,1/39,8
	2	39	3000	110	25,3/25,5	6,3/6,4	40,0/39,8
	3	35	1500	-28	27,8/25,5	6,8/6,4	38,7/39,8
<i>MQ5</i>	1	21	11000	$>T_{разл}$	23,3/25,5	6,1/6,4	39,3/39,8
	2	45	3900	180	23,3/25,5	6,1/6,4	38,5/39,8
	3	34	1200	-24	28,2/25,5	6,9/6,4	37,5/39,8

Элементный состав всех фракций для всех смол очень незначительно отличался от исходных, но свойства фракций существенно различались. Для всех образцов их высокомолекулярная (**Фр. 1**) и средняя (**Фр. 2**) фракции представляли собой твердые вещества, а низкомолекулярная фракция (**Фр. 3**) – жидкость. Температура стеклования высокомолекулярных фракций была либо выше температуры разложения, либо выше 300 °С, тогда как у средних она была в диапазоне от 80 до 200 °С, а для низкомолекулярных находилась в диапазоне от -40 °С до -10 °С.

Исследования структуры образца смолы *MQ1* с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР с вращением под углом MAS (таблица 6) подтвердили, что MQ смолы представляют собой высоко разветвленные полициклические соединения, или, другими словами, густо сшитые наногели, состоящие из монофункциональных звеньев $M = \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ и двух типов тетрафункциональных звеньев $Q^4 = (\text{SiO}_{0,5})_4\text{Si}$ и $Q^3 = (\text{SiO}_{0,5})_3\text{SiOR}$.

Таблица 6 – Относительное содержание кремния в различных звеньях сополимера *MQ1* и его фракций, полученных методом прямой поляризации ^{29}Si ЯМР

Образец MQ1	Звено			
	M	Q	Q ³	Q ⁴
<i>MQ1</i>	1	0,99±0,05	0,4±0,05	0,58±0,05
<i>MQ1_1фр</i>	1	0,92±0,05	0,36±0,05	0,6±0,05
<i>MQ1_2фр</i>	1	1,07±0,05	0,28±0,05	0,79±0,05
<i>MQ1_3фр</i>	1	1,29±0,05	0,38±0,05	0,91±0,05

Данные, представленные в таблице 6, показывают, что соотношение звеньев М и Q во фракциях изменяется по сравнению с исходным сополимером. Сравнительная часть звеньев Q, равная сумме Q^3 и Q^4 , растет с увеличением молекулярной массы фракции. Перераспределение интенсивностей Q происходит в основном за счет увеличения доли Q^4 . Количество групп Q^3 составляет около трех на десять единиц MQ. Поэтому можно предположить, что молекула MQ состоит из плотного ядра, образованного звеньями Q^4 , окруженного оболочкой из звеньев Q^3 и М.

На основании полученных данных предложена модель, представленная на рисунке 8, описывающая MQ-сополимер как молекулярный композит, как материал сложной организации и полностью однородного состава, в котором отдельные фракции смешиваются друг с другом без каких-либо ограничений. В этой системе наиболее высокомолекулярные образования с жестким неорганическим ядром играют роль наполнителя, средние фракции - роль полимерной матрицы, а низкомолекулярные сополимеры - роль эффективного пластификатора.

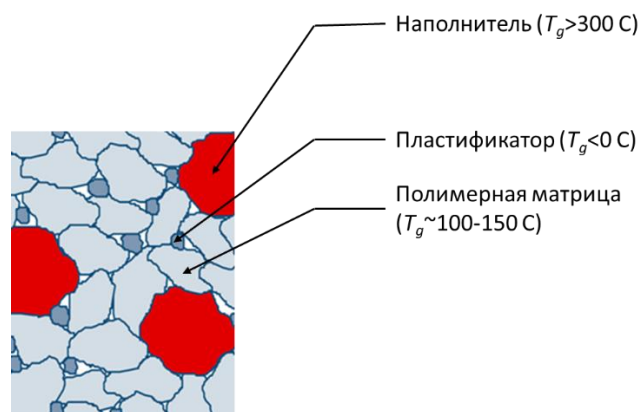


Рисунок 8 – MQ-сополимер как молекулярный композит

Таким образом, согласно современным представлениям, MQ сополимеры представляют собой органо-неорганические гибридные системы с наноразмерными сшитыми неорганическими областями, ограниченными триорганосилильными группами, и с определенным количеством подвижных линейных звеньев с остаточными гидроксильными группами. Такие системы можно рассматривать как своеобразный молекулярный композит (рисунок 8), состоящий из отдельных частей, играющих роль полимерной матрицы, пластификатора и наноразмерного наполнителя. Понятно, что соотношение этих частей зависит от условий реакции и в конечном итоге определяет свойства материала. Доступность и вариативность структуры и свойств позволяют рассматривать сополимеры MQ как лучший пример коммерческого гибридного органо-неорганического материала нанометрового размера.

В разделе 1.4 описаны возможные применения наногелей. В частности, описано применение MQ-сополимеров в качестве активного молекулярного наполнителя эластомерных композиций на основе ПДМС жидких каучуков. В качестве матрицы были использованы коммерчески доступные СКТН-А (*SKA*) ($M_N = 18500$, $M_W = 31500$, $M_W/M_N = 1,7$) и СКТН-Е (*SKE*) ($M_W = 120000$, $M_N = 72200$, $M_W/M_N = 1,7$) с концевыми силанольными группами, которые для совместимости с MQ были заблокированы 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ) по схеме, представленной на рисунке 9.

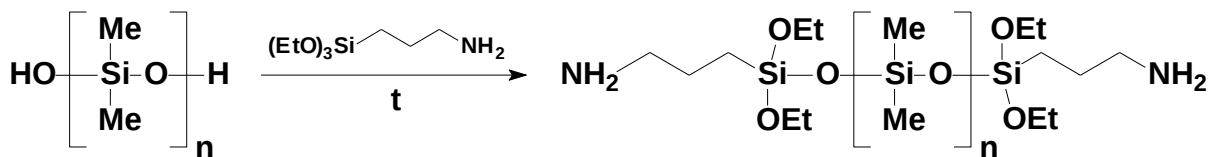


Рисунок 9 – Схема блокирование ПДМС каучуков при помощи АГМ.

Также в качестве добавки в каучуки использовали распределенный карбоксил-содержащий ПДМС (**VG**), добавление которого позволяет ввести в структуру сетки второй компонент за счет реакции аминопропильных групп с карбоксигруппами. Эта сетка образована при комнатной температуре слабыми водородными связями, которые при термообработке (ТО) в течение 2 ч при 200 градусах переходят в химические.

В качестве активного наполнителя использовались три MQ-сополимера: **MQ7** с соотношением звеньев 1:2, **MQ8** – 1:3, обе полученные I способом (рисунок 5) и **MQ9** – блокированный триметилсилокси-группами вариант **MQ9** (способ VI, рисунок 5). При этом добавление MQ с остаточными гидроксильными группами позволяет сформировать сетку даже без следов влаги.

Композиты в виде пленок получали заливкой из раствора в МТБЭ на подложку из целлофана. При этом все образцы быстро затвердевали при комнатной температуре с образованием прозрачных эластомерных материалов (рисунок 10).

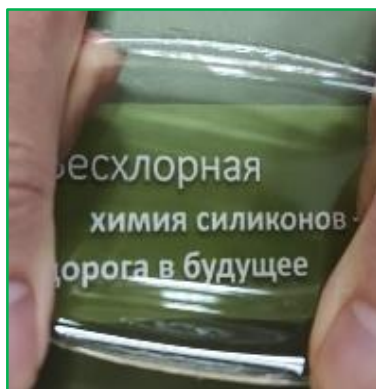


Рисунок 10 – Внешний вид пленки композита ПДМС-MQ

Был получен широкий спектр составов, некоторые, наиболее значимые, из которых представлены в таблице 7. Условные обозначения в столбце «расшифровка»: аббревиатура каучука **SKA** или **SKE**/массовые части этого компонента; аббревиатура сополимера MQ (**MQ7**, **MQ98** или **MQ9**)/мас. части этого компонента; аббревиатура карбоксилсодержащего ПДМС (**VG**)/мас. части этого компонента, если таковые имеются. ω_{gf} – содержание гель-фракции в вулканизированном каучуке: после косой черты приведены данные до термообработки, все остальные – после.

Таблица 7. Характеристики некоторых эластомерных композиций на основе составов ПДМС-MQ.

№	Расшифровка (Компонент / мас.ч.)	σ_{max} , МПа		ε_b , %		E, МПа		ω_{gf} , % после/до
		До ТО	После ТО	До ТО	После ТО	До ТО	После ТО	
1	SKA/85-VG/15	0,2 ± 0,01	0,6 ± 0,04	174 ± 14	197 ± 21	0,3 ± 0,01	0,4 ± 0,01	96,6
2	SKA/100-MQ7/3.5-MQ9/50	0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	257 ± 16	331 ± 10	0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05	79,2/68,8
3	SKA/100-MQ7/3.5	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	229 ± 11	229 ± 11	0,5 ± 0,04	0,6 ± 0,05	92,3/85,8
4	SKA/100-MQ7/20	5,1 ± 0,1	4,8 ± 0,1	192 ± 21	162 ± 11	2,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	99,1/95,4
5	SKA/100-MQ7/50	6,8 ± 0,3	8,2 ± 0,4	127 ± 11	118 ± 9	25,7 ± 0,2	16,3 ± 0,3	98,7
7	SKA/85-MQ7/20-VG/15	2,5 ± 0,1	4,5 ± 0,1	194 ± 16	113 ± 7	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1	97,9/94,1
10	SKA/85-MQ7/50-VG/15	6,2 ± 0,2	10,0 ± 0,4	339 ± 24	132 ± 11	16,0 ± 0,4	10,8 ± 0,2	100
11	SKA/100-MQ8/20	5,2 ± 0,2	8,4 ± 0,3	179 ± 10	155 ± 10	3,2 ± 0,1	3,7 ± 0,1	99,4
12	SKA/85-MQ8/20-VG/15	6,0 ± 0,3	5,1 ± 0,2	205 ± 13	148 ± 9	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1	95,7
14	SKE/100-MQ7/50	5,7 ± 0,2	8,3 ± 0,3	761 ± 44	503 ± 24	3,8 ± 0,2	3,4 ± 0,2	99,2/95,4
19	SKE/85-MQ7/50-VG/15	3,5 ± 0,2	8,6 ± 0,2	858 ± 39	453 ± 20	7,0 ± 0,2	6,5 ± 0,2	98,6

Выход гель-фракции во всех случаях был выше 90% (за исключением образца 2, содержащего смесь блокированного и неблокированного MQ-сополимера). Этот результат свидетельствует о высокой эффективности процедуры отверждения.

При этом прочность достигает в отдельных случаях 10 МПа после ТО (образец 10). А удлинение 850 % (без ТО) или более 500% (после ТО (образцы 14 и 19)).

Введение в состав нефункционального MQ (образец 2 по сравнению с 3) не оказывает существенного влияния на свойства вулканизированного каучука. Однако увеличение концентрации гидроксилсодержащего MQ-сополимера в двух и трехкомпонентном составе приводит к значительному улучшению механических свойств состава (образцы 4-5, и 7-10). Этот эффект может быть полностью объяснен адсорбционными взаимодействиями между MQ-сополимером и цепями каучука, т. е. эффектом аэросила, который определяет свойства силоксановых эластомеров.

Несмотря на «кажущуюся» простоту и быстроту процедуры вулканизации каучука, на самом деле это сложный многоуровневый процесс конкурирующих взаимодействий, включающий химические (образование химических связей) и физические (водородные связи и другие полярные взаимодействия) аспекты. Сложность процесса обусловлена

разнообразием функциональных групп и разнообразием возможных реакций. Блокированный каучук с концевыми 3-аминопропил(диэтокси)силильными группами самодостаточен и может образовывать собственную сетку при гидролизе этокси групп и гомо- и гетерофункциональной конденсации образующихся силанолов, катализируемой аминогруппами. Образовавшийся материал представляет собой типичный ненаполненный силоксановый состав с низким модулем упругости и высоким удлинением. Введение карбоксилсодержащего компонента приводит к образованию еще одного типа связей между карбокси- и аминогруппами, а добавление даже небольших количеств MQ, за счет гетерофункциональной конденсации между остаточными силанольными группами смолы и этокси-группами концов каучука узлы сетки становятся многоцентровыми кластерами.

Анализ циклических испытаний полученных молекулярных композитов показал, что введение активного наполнителя MQ сопровождается ожидаемым ростом петли гистерезиса. Причем в случае СКТН-Е гистерезис выше.

Проведенные нами исследования показали, что при умеренных уровнях наполнения молекулярные композиты обладают выгодным сочетанием прочностных показателей и низкими потерями энергии в знакопеременных циклах нагрузки, благодаря чему их можно рассматривать как основу для множества практических применений.

Таким образом можно представить модель, приведенную на рисунке 11, иллюстрирующую наше понимание процесса упорядочения в исследуемой полимерной композиции.

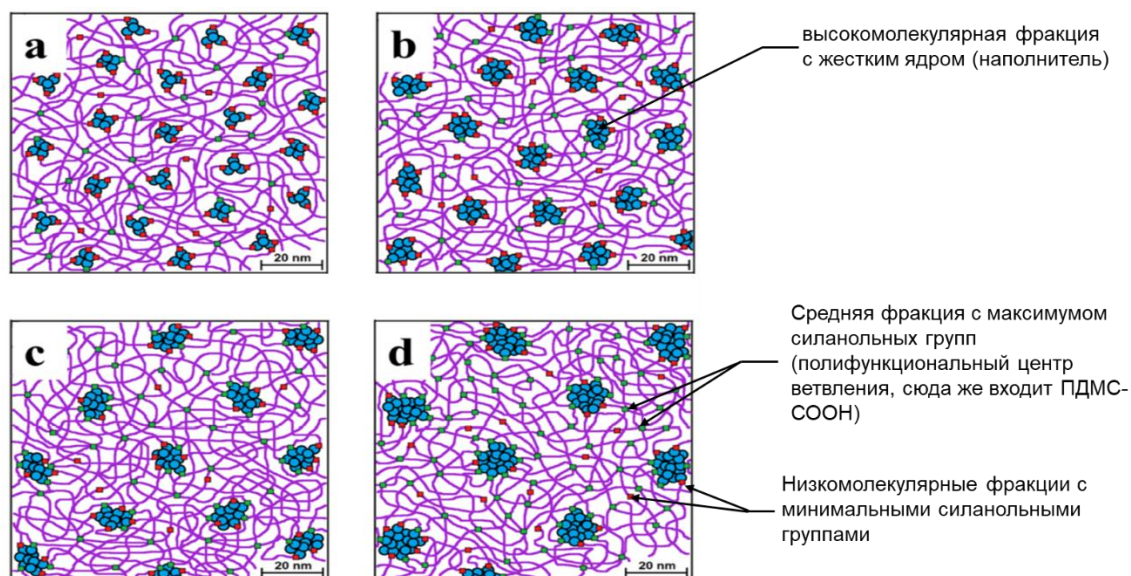


Рисунок 11 – Модель упорядочения в композите ПДМС-MQ

Согласно вышеупомянутой модели строения MQ (рисунок 8), можно адекватно описать агрегацию молекулярных коллоидов (синих шаров) вокруг образовавшихся на начальном этапе узлов и объяснить увеличение расстояния между узлами, которое контролируется длинными линейными молекулами ПДМС, используемыми в процессе формирования композита.

Размер частиц MQ увеличивается с увеличением степени наполнения. Это наблюдение достаточно очевидно, так как чем больше наполнителя присутствует в полимерной матрице, тем легче его частицам находить друг друга и образовывать более крупный агрегат. При этом чем выше концентрация частиц MQ в смеси, тем короче расстояние между ними и, следовательно, тем больше силы выталкивания полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разделе **заключение**, подведены итоги исследования. Подчеркнуто близкое «родство» двух рассмотренных наногелевых молекулярных систем, каждая из которых дополняют друг друга и демонстрируют свойства иной формы полимерных молекулярных систем, поведение которых качественно отличается от классических линейных аналогов. Благодаря этому новые молекулярные системы открывают новые области практического применения, а именно новых полиметилсилоксановых жидкостей и молекулярных наполнителей.

В нашей работе были рассмотрены два семейства наногелей во всем многообразии точек практического интереса к этим объектам. Чисто календарно исследования велись совсем не в той последовательности, как это изложено в диссертации. Мы начинали с молекулярных силиказолей на основе тетраэтоксисилана и сверхразветвленного полиэтоксисилоксана в самых различных оболочках. Эти работы не были включены в рассмотрение в квалификационной работе. Столкнувшись с некоторыми ограничениями в исследованиях и понимании результатов, мы обратили свой взор на ближайшие аналоги – ПМССО наногели, и обнаружили, что они - гораздо более информативный объект в силу наличия метильных заместителей на атомах кремния и большей синтетической гибкости из-за меньшей функциональности исходного мономера.

Исследования оказались чрезвычайно информативными и привели не только к созданию нового типа полиметилсилоксановых жидкостей, что само по себе наглядно иллюстрирует значение структурной организации в рамках очень близкого химического состава в сравнении с классическими линейными ПДМС. И, возможно, это перекрывает значение «модельной» части исследований, которую наши соавторы закончили громким термином – наножидкость. Но в действительности, если до реализации и практического применения наножидкостей должно пройти еще какое-то время для осмысления их свойств и потенциала, то общие представления о молекулярных системах ядро-оболочка были в полной мере использованы нами при работе по описанию природы MQ-сополимеров.

Просуммировав предыдущий опыт (не вошедший в диссертацию) с результатами исследования модельной ПМССО системы и сопоставив все эти данные с результатами исследований MQ-сополимеров, мы предложили феноменологическую модель молекулярного композита, которая в последствии была очень востребована при переходе к работе с молекулярными композитами. Самое главное, это помогло нам понять эффект упорядочения в композитах ПДМС–MQ, открытый нашими коллегами и который ничего кроме недоумения у нас не вызывал: аморфная полидисперсная система, в аморфной матрице и вдруг упорядочение... И только вспомнив про композитный состав MQ-сополимера, мы смогли объяснить суть явления. Как только низкомолекулярная часть MQ-сополимера – пластификатор - «ушла» в фазу ПДМС, коллоидная часть получила мощную движущую силу к агрегации вокруг зафиксированных в пространстве узлов сетки.

В целом, все составные части работы дополняют друг друга, что, как нам кажется, и нашло логичное отражение в выводах по диссертации.

ВЫВОДЫ

1. Методом ГПК СРПМЭС в активной среде получен представительный ряд ПМССО наногелей с различным соотношением ядро-оболочка. Показано, что увеличение времени конденсации перед блокированием позволяет регулировать размеры ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм. По данным элементного анализа происходит увеличение соотношения ядро-оболочка. При этом растет гидродинамический радиус наногелей (от 0,9 до 10,6 нм) и характеристическая вязкость (с 0,014 до 0,09 дл/г).
2. Переход от сверхразветвленной молекулярной структуры к коллоидной наногелевой проиллюстрирован данными температуры стеклования. Разница T_g для первого и заключительного образца серии превышает 130°C. Таким образом ядро становится более плотным и жестким. Что также подтверждено данными ЯМР спектроскопии и термодинамических измерений.
3. Изучение реологии ПМССО наногелей показало, что эти объекты представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0 °C, в отличие от обычных наночастиц, которые всегда являются твердыми телами. По характеру течения они являются Ньютоновскими жидкостями. По существу, создан новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения.
4. По результатам исследования представительной серии образцов MQ-сополимеров, синтезированных при соотношениях М и Q от 1:1 до 1:3 с последующим фракционированием, показано: все исследованные образцы имеют глобулярную организацию молекулярной структуры типа ядро-оболочка, соотношение между которыми позволяет проследить превращение сильноразветвленной макромолекулы в частицу наногеля с потерей плавкости, но с сохранением растворимости в органических растворителях. Сопоставление свойств MQ-сополимеров, полученных при различных соотношениях, позволило предложить феноменологическую модель, описывающую MQ-сополимер как молекулярный композит. Изменение механизмов течения полученных сополимеров также, как и у модельных ПМССО аналогов, подтверждено определением энергии активации вязкого течения, которая более чем на порядок превышает эту величину для линейных аналогов –полиметилсилоксановых жидкостей
5. Получены эластомерные композитные материалы на основе MQ-сополимеров с жидкими ПДМС каучуками в качестве матрицы, при этом MQ-сополимеры проявляют свою молекулярную природу в качестве сшивающих агентов в представленных композитах, а в избыточных концентрациях являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины, не уступая по усиливающей способности аэросилам.
6. Показано, что последовательное изменение условий синтеза молекулярных композитов MQ-ПДМС позволяет регулировать их структуру, что адекватно отражается на их механических свойствах: прочность на разрыв до 9 МПа после термообработки, относительное удлинение на разрыв до 850% без термообработки или 500% после термообработки, достигающих аналогичных параметров наполненных резин на основе высокомолекулярных каучуков, полученных по традиционной технологии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Effect of MQ-copolymer and polymethylsilsesquioxane on thermal and mechanical properties of highly filled polyisoprene / M. V Mironova, G. A. Shandryuk, I. B. Meshkov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Vol. 70. – P. 2200-2207.
2. Viscosity and viscoelasticity of liquid nanoparticles with polymeric matrix / A. Y. Malkin, M. Y. Polyakova, A. V Andrianov [et al.] // Physics of Fluids. – 2019. – Vol. 31. – № 8. – P. 83104.
3. Rheological and Relaxation Properties of MQ Copolymers / M. V Mironova, E. A. Tatarinova, I. B. Meshkov [et al.] // Polymer Science, Series A. – 2012. – Vol. 54. – № 3. – P. 177-186.
4. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V Gorodov [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 17. – P. 2848.
5. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V Bakirov, S. V Krashenninnikov, M. A. Shcherbina [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – № 48.
6. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // INEOS OPEN. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 118–132.
7. Molecular liquids formed by nanoparticles / A. Y. Malkin, M. Y. Polyakova, A. V. Subbot [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 286. – P. 110852.
8. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with Intramolecular Cycles / A. I. Amirova, O. V. Golub, I. B. Meshkov [et al.] // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2015. – Vol. 20. – № 3. – P. 268-276.

Патенты:

1. Полисилоксановые композиции и эластомерные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью на их основе / Тарасенков А.Н., Калинина А.А., Хмельницкая А.Г., Тебенева Н.А., Мешков И.Б., Паршина М.С., Агина Е.В., Труль А.А., Безсуднов И.В., Шевченко В.Г., Яблоков М.Ю., Музафаров А.М., Пономаренко С.А., Алпатов Н.О., Ивашкин П.Е. // Патент РФ № RU2767650C1. Опубликовано 18.03.2022 г.
2. Кремнийорганические наногели с модифицированной поверхностью и способ их получения / Музафаров А. М., Мигулин Д. А., Мешков И. Б., Калинина А. А., Василенко Н. Г. // Патент Патент РФ № RU2565676, опубл. 20.10.2015. Бюл. №29
3. Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана / Мешков И.Б., Калинина А.А., Городов В.В., Музафаров А.М. // Патент РФ № RU2712558 от 29.01.2020