

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о Директора

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института

синтетических полимерных материалов им.

Н.С. Ениколопова Российской академии наук

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Пономаренко С.А.

«21» декабря 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук по диссертационной работе Мешкова Ивана Борисовича
«Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе»

Диссертационная работа Мешкова И.Б. «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов).

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (Протокол №10 от 27.06.2022 г.). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема FFSM-2021-0004, FFEZ-2019-0005).

Мешков И.Б. в 2005 году окончил Московскую государственную академию тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова (ныне Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет») (квалификация – магистр химии) по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». В 1995 году стал сотрудником Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН.

Научный руководитель:

Академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН

(протокол № 16 от 21.12.2023 г.).

На заседании присутствовало:

13 членов ученого совета (академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н. Зезин А.А., д.ф.-м.н. Александров А.И., д.х.н. Шевченко В.Г., д.х.н. Акопова Т.А., д.х.н. Борщев О.В., д.х.н. Лупоносов Ю.Н., к.х.н. Гетманова Е.В., к.х.н. Калинина А.А).

10 сотрудников ИСПМ РАН: в.н.с. Бузин А.И., с.н.с. Тарасенков А.Н., к.х.н. Быкова И.В., с.н.с. Мешков И.Б., м.н.с. Катаржнова Е.Ю. м.н.с. Паршина М.С., м.н.с. Талалаева Е.В., м.н.с. Дядищев И.В., м.н.с. Полетавкина Л.А., м.н.с. Папковская Е.Д.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Д.х.н. Борщев О.В.: почему возрастает молекулярно-массовое распределение с увеличением времени при синтезе наногелей? Есть понятие наночастицы, размер которой может быть определен. А что такое наножидкости? Жидкие наночастицы?

Д.х.н., чл.-корр. РАН, Чвалун С.Н.: на схеме есть описка в валентности кремния, одна группа лишняя.

Д.х.н., чл.-корр. РАН, Пономаренко С.А.: В чем отличие в условиях добавления уксусной кислоты на разных стадиях при получении ПМССО наногелей? Почему при кипячении у вас все время растет ММР?

Д.х.н. Борщев О.В.: когда изменяется время реакции, на какой стадии?

Д.х.н., чл.-корр. РАН, Пономаренко С.А.: Светорассеяние использовали для определения мол. масс?

Д.х.н. Борщев О.В.: получение MQ-смол – насколько правомерна эта схема? Можно ли получить один и тот же продукт разными способами?

Д.х.н., чл.-корр. РАН, Озерин А.Н.: «плавкость растёт, а растворимость в органических растворителях сохраняется» - что это означает? Устойчивые коллоидные растворы, а не истинные растворы? Где измеряли светорассеяние? Обычно минимальная величина гидродинамического радиуса 2,1 нм, все, что ниже – не вызывает доверия, у вас – 0,9 нм. Насколько верифицированы ваши данные?

Д.х.н., чл.-корр. РАН, Пономаренко С.А.: сейчас мировой тренд – использование безрастворных технологий с точки зрения экологии. У вас процесс идет быстрее, но в растворах? Как обстоят дела по защите, какие сроки?

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.

Достоверность результатов исследования.

Достоверность результатов данной работы подтверждается комплексом физико-химических методов анализа, реализованных с применением современных методов и подходов, а также характеризуется непротиворечивостью согласно проведенным литературным исследованиям. Результаты исследований были представлены в виде научных статей и прошли рецензирование в российских и зарубежных изданиях, входящих в перечень «Scopus», «Web of Science» и RSCI.

Научная новизна.

1. Методом гидролитической со-поликонденсации сверхразветвленного полиметилэтоксисилоксана в активной среде впервые получен представительный ряд полиметилсилсесквиоксановых наногелей с различным соотношением ядро/оболочка. Показано, что увеличение времени конденсации перед блокированием позволяет регулировать размеры ПМССО ядра в пределах t 1 до 10 н.м.. 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 молекулярной структуры к наногелевой впервые 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 подтверждается исследованиями методом ЯМР спектроскопии и термодинамическими исследованиями.

3. Изучение реологии ПМССО наногелей впервые 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. Это, по существу, новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения.

4. По результатам исследования представительной серии образцов MQ смол 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 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.

Практическая значимость работы:

Были получены эластомерные композитные материалы на основе MQ смол с жидкими ПДМС каучуками в качестве матрицы при этом MQ смолы проявляют свою молекулярную природу как гомогенные сшивающие агенты в представленных композитах и также являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины, не уступая по усиливающей способности аэросилам. Показано, что последовательное изменение условий синтеза молекулярных композитов MQ-ПДМС позволяет регулировать их структуру и механические свойства. Определяющее значение для свойств композита имеет концентрация остаточных гидроксильных групп в составе MQ-композита.

Соответствие специальности паспорту научной специальности.

Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

3. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена,

цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов.

Полнота изложения материалов диссертации.

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 школьно-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (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)

Результаты научных исследований по тематике диссертации опубликованы в 8-ми научных статьях в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных «Scopus», «Web of Science» и RSCI. Получены 3 патента РФ.

Статьи:

1. Миронова, М.В.; Шандрюк, Г.А.; Мешков, И.Б.; Шабеко, А.А.; Макаров, И.С.; Куличихин, В.Г.; Музафаров, А.М. Влияние MQ-Сополимера и Полиметилсилсесквиоксана На Термические и Механические Свойства Высоконаполненного Полиизопрена. *Известия Академии наук. Серия химическая* **2021**, 2200–2207.
2. Malkin, A.Y.; Polyakova, M.Y.; Andrianov, A. V; Meshkov, I. V; Muzafarov, A.M.

Viscosity and Viscoelasticity of Liquid Nanoparticles with Polymeric Matrix. *Phys. Fluids* **2019**, *31*.

3. Mironova, M. V; Tatarinova, E.A.; Meshkov, I.B.; Muzafarov, A.M.; Kulichikhin, V.G. Rheological and Relaxation Properties of MQ Copolymers. *Polym. Sci. Ser. A* **2012**, *54*, 177–186.
4. Meshkov, I.B.; Kalinina, A.A.; Gorodov, V. V; Bakirov, A. V; Krasheninnikov, S. V; Chvalun, S.N.; Muzafarov, A.M. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 2848.
5. Bakirov, A. V; Krasheninnikov, S. V; Shcherbina, M.A.; Meshkov, I.B.; Kalinina, A.A.; Gorodov, V. V; Tatarinova, E.A.; Muzafarov, A.M.; Chvalun, S.N. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*.
6. Meshkov, I.B.; Kalinina, A.A.; Kazakova, V. V; Demchenko, A.I. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels. *INEOS OPEN* **2020**, *3*, 118–132.
7. Malkin, A.Y.; Polyakova, M.Y.; Subbot, A. V; Meshkov, I.B.; Bystrova, A. V.; Kulichikhin, V.G.; Muzafarov, A.M. Molecular Liquids Formed by Nanoparticles. *J. Mol. Liq.* **2019**, *286*, 110852.
8. Amirova, A.I.; Golub, O. V; Meshkov, I.B.; Migulin, D.A.; Muzafarov, A.M.; Filippov, A.P. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with Intramolecular Cycles. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2015**, *20*, 268–276.

Патенты:

9. 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.
10. 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
11. Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана / Мешков И.Б., Калинина А.А., Городов В.В., Музафаров А.М. // Патент РФ № RU2712558 от 29.01.2020

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение.

Диссертационная работа Мешкова И.Б. «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Мешкова И.Б. «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
к.х.н.

Гетманова Е.В.