

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук

от 25 апреля 2024 года № 4

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – член-корр. РАН, д.х.н. А.Н. Озерин

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации И.Б. Мешкова на тему:
«Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические
науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствует 13 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зезин А.А.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.А.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Куличихин В.Г.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Музафаров А.М.	д.х.н., академик РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Чвалун С.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н. Зезина Алексея Александровича, д.х.н. Евтушенко Юрия Михайловича, д.х.н., профессора Кузнецова Александра Алексеевича,

утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) №3 от 18 апреля 2024 г., ознакомилась с диссертацией Мешкова Ивана Борисовича на тему «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе».

По результатам рассмотрения диссертации «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств полиметилсилоксановых наногелей, а именно: наногелей полиметилсилесквioxанового (ПМССО) строения в качестве удобных модельных объектов, MQ-наногелей, перспективных с точки зрения возможности практического использования, а также разработке новых молекулярных композитов эластомерной природы на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и молекулярных наполнителей. **Главным результатом работы** является то, что в ней с использованием реакции гидролитической поликонденсации в активной среде синтезирована широкая серия ПМССО наногелей, со структурой «ядро-оболочка». Показано, что увеличение продолжительности процесса поликонденсации перед блокированием реакционных групп позволяет регулировать размер ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм и тем самым существенно изменять соотношение «ядро-оболочка». Установлено, что структурный переход от сверхразветвленной макромолекулы к наногелевой частице сопровождается сильным изменением температуры стеклования (T_g), которое в пределах синтезированной серии достигает 130°C; при этом ядро становится более плотным и жестким. Исследование реологических свойств ПМССО наногелей показало, что при температурах выше 0 °C, по характеру течения они являются ньютоновскими жидкостями. Таким образом, разработан новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения. Исследование образцов MQ-сополимеров, которые были синтезированы при соотношении монофункциональных («М») и тетрафункциональных («Q») мономеров от 1:1 до 1:3, показало, что все исследованные образцы имеют глобулярную молекулярную структуру типа ядро-оболочка. По мере изменения соотношения между ними прослеживается превращение сильноразветвленной макромолекулы в частицу наногеля. При этом снижается способность к переходу в вязкотекучее состояние, но сохраняется растворимость в органических растворителях. Сопоставление свойств MQ-сополимеров, полученных при различных соотношениях «М» и «Q» компонентов, позволило автору предложить феноменологическую модель, описывающую MQ-сополимер как молекулярный композит. Получены эластомерные композиционные материалы на основе MQ-сополимеров с жидкими ПДМС каучуками в качестве матрицы; при этом MQ-сополимеры играют роль сшивающих (вулканизующих) агентов, а при высоком содержании они являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины. Автором показано, что последовательное изменение условий синтеза молекулярных композитов MQ-ПДМС позволяет регулировать их структуру и механические свойства: прочность до 9 МПа, удлинение до 850%. Таким образом, по физико-механическим свойствам полученные MQ-ПДМС композиты близки наполненным резинам на основе высокомолекулярных силоксановых каучуков, полученных по традиционной технологии.

Актуальность работы. Использование молекулярных наполнителей является одной из современных тенденций в полимерном материаловедении. Этот подход

позволяет получить полимерные материалы, свойства которых сопоставимы со свойствами традиционных композитов с макроразмерными наполнителями; при этом можно заметно снизить затраты на производство, упростить технологию производства и сократить продолжительность технологического цикла. В качестве молекулярных наполнителей для новых материалов используются молекулярные наногели, представляющие собой густо сшитые трехмерные молекулярные системы, искусственно ограниченные от перехода в макросетки подбором условий синтеза или блокированием избыточных реакционных групп. В настоящее время наногели и MQ-сополимеры наряду с дендримерами, многолучевыми звездами, плотными полимерными щетками и силиказолями выделены в отдельную группу внутри официальной классификации макромолекулярных объектов. Для них характерны свойства как макромолекул, так и лиофильных коллоидов.

В связи с этим исключительную важность приобретает вопрос об управлении их молекулярными характеристиками, конверсией функциональных групп, размерами и функциональностью. В настоящей работе автором предложена модель, которая описывает все элементы структуры, характеризующие переход от «сверхразветвленной полиметилсилоксановой макромолекулы к наногелю, (продукту его внутримолекулярной циклизации). В связи с этим, диссертационное исследование Мешкова И.Б., направленное на разработку данной модели, является безусловно актуальным.

Цель диссертационной работы Мешкова И.Б. заключается в синтезе и исследовании физико-химических свойств полиметилсилоксановых наногелей, включая ПМССО наногели как модели для изучения, а также MQ-сополимеры как представители макромолекулярных нанообъектов, имеющих большое практическое значение, и в разработке новых молекулярных композитов эластомерной природы на основе ПДМС и молекулярных наполнителей.

Научная новизна полученных результатов. С использованием реакции гидролитической поликонденсации в активной среде впервые синтезирована широкая серия ПМССО наногелей, со структурой «ядро-оболочка». Показано, что увеличение продолжительности процесса поликонденсации перед блокированием реакционных групп позволяет регулировать размер ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм и тем самым существенно изменять соотношение «ядро-оболочка». Установлено, что структурный переход от сверхразветвленной макромолекулы к коллоидной наногелевой частице сопровождается сильным изменением температуры стеклования (T_g). Исследование Показано, что ПМССО наногели по характеру течения при температурах выше 0 °С, являются ньютоновскими жидкостями. Таким образом синтезированные наногели принципиально отличаются от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения. Синтезированы образцы MQ-сополимеров, отличающиеся соотношением монофункциональных («М») и тетрафункциональных («Q») мономеров от 1:1 до 1:3 с. Впервые показано мере изменения соотношения мономеров М и Q прослеживается превращение сильноразветвленной макромолекулы в частицу наногеля. При этом снижается способность к переходу в вязкотекучее состояние, но сохраняется растворимость в органических растворителях. Предложена феноменологическая модель, описывающая MQ-сополимер как молекулярный композит. Впервые получены образцы эластомерных композиционных материалов на основе MQ-сополимеров и жидких

полидиметилсилоксановых каучуков в качестве матрицы; при этом MQ-сополимеры играют роль сшивающих (вулканизирующих) агентов, а при высоком содержании они являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе разработан новый тип силоксановых жидкостей на основе ПМССО наногелей – жидкостей, которые обладают принципиально отличным механизмом течения по сравнению с классическими линейными полимерами. Обосновано и подтверждено при практическом моделировании влияние остаточных гидроксильных групп в составе молекулярного наполнителя на физико-механические свойства композитов (прочность на разрыв и относительное удлинение на разрыв) на основе ПДМС и MQ сополимеров (ПДМС-MQ). Разработаны альтернативные традиционным эластомерные композиты на основе ПДМС-MQ, в которых MQ-сополимеры действуют как сшивающие агенты и при высоком содержании являются активными наполнителями. При этом существенно улучшаются механические показатели вулканизированной резины, а механические свойства композитов достигают значений, аналогичных для наполненных резин на основе высокомолекулярных каучуков, полученных по традиционной технологии. Таким образом, работа Мешкова И.Б. имеет высокую теоретическую и практическую значимость.

Комиссия отмечает, что диссертация Мешкова И.Б. соответствует пунктам 2, 3, 7 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 8 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК. Получены 3 российских патента. Материалы работы также были представлены в виде докладов на 11 международных и российских научных конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации на текущую дату), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

В представленном виде диссертация Мешкова И.Б. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Постановили:

1. Принять к защите диссертационную работу Мешкова И.Б. на тему: «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Бермешева Максима Владимировича, доктора химических наук, заместителя директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва.

Лахтина Валентина Георгиевича, доктора химических наук, начальника Лаборатории германийорганических соединений Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва.

Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва.

4. Назначить срок защиты – 27 июня 2024 года.
5. Утвердить список рассылки автореферата.
6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01),
д.х.н., член-корр. РАН

Ученый секретарь, д.х.н.

