

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «27» июня 2024 г. № 8

О присуждении Мешкову Ивану Борисовичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 25 апреля 2024 года, протокол № 4, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Мешков Иван Борисович 25.12.1977 г.р. в 2005 г. окончил Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова», г. Москва. С июня 2022 г. является соискателем по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в лаборатории элементоорганических полимеров ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2022-2023 годах. В настоящее время работает в должности старшего научного сотрудника отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов, лаборатории синтеза элементоорганических полимеров.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов), была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 21 декабря 2023 г., протокол № 16.

Научный руководитель – **Музафаров Азиз Мансурович**, академик РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза элементоорганических полимеров, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт 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.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА, в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., профессором, Заслуженным деятелем науки Российской Федерации, профессором кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С., Зубовым Виталием Павловичем и д.х.н., профессором, заведующим кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, Кирилиным Алексеем Дмитриевичем, и утвержденном первым проректором ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», д.х.н., профессором Прокоповым Николаем Ивановичем, отмечает актуальность диссертационной работы Мешкова И.Б., посвященной исследованию полиметилсилоксановых наногелей и композитов на их основе.

Диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича направлена на изучение влияния природы и размеров нового оригинального наполнителя на физико-механические свойства композитов. Изменение размера наполнителя от микронов, которые широко используются в современной практике, до наноразмеров, а также замена твёрдых частиц на мягкие полимерные гелеобразные структуры, такие как нано- и микрогели, приводит к значительным изменениям свойств композита. Одной из современных идей полимерного материаловедения является попытка использования молекулярных наполнителей, что позволяет заметно сократить затраты на производство полимерных композиций по сравнению с традиционными микроразмерными гетерофазными наполнителями. 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. Хотя некоторые подходы к созданию таких систем уже известны, дальнейшее углублённое изучение синтетических путей и взаимосвязи структуры и свойств этих систем остаётся актуальным.

В работе Мешкова Ивана Борисовича в качестве наполнителей для полимерных композитов рассматриваются трёхмерные молекулярные системы – наногели. 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 и 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 силиказоли 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. Таким образом, представленная работа имеет высокую актуальность как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку она посвящена изучению закономерностей получения и регулирования свойств полимерных композитов с использованием нового типа наполнителей - полиметилсилоксановых наногелей.

Научная новизна диссертационной работы Мешкова И. Б. заключается в том, что автором впервые получен методом ГПК СРПМЭС в активной среде 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, при этом происходит увеличение соотношения ядро-оболочка и растет гидродинамический радиус, а также характеристическая вязкость. Переход от молекулярной структуры к наногелевой был впервые проиллюстрирован диссертантом 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 данных реологии ПМССО наногелей Мешковым И. Б. впервые показало, что эти объекты представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0 °С, в отличие от обычных наночастиц, которые всегда являются твердыми телами. Они, по существу, являются новым типом полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающимися от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения. По результатам исследования представительной серии образцов MQ-сополимеров, синтезированных диссертантом при соотношениях М и Q от 1:1 до 1:3 с последующим фракционированием, впервые показано, что 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.

Теоретическая и практическая значимость работы Мешкова И. Б. заключается в том, что диссертантом был создан новый тип силоксановых жидкостей на основе полиметилсилсесквиоксановых наногелей – наножидкостей, имеющих принципиально отличный механизм течения в отличие от классических линейных полимеров. Также было 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. Объяснено и промоделировано обнаруженное в ходе исследования композитов методами малоуглового рентгеновского рассеяния явление упорядочения молекулярного наполнителя в составе композитного материала.

Также автором были 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.

Диссертационная работа Мешкова И. Б. представляет собой целостное, достаточное по объему и экспериментам законченное систематическое исследование. Полученные результаты подтверждают актуальность использования наногелей как активных наполнителей для вулканизации ПДМС каучуков.

Следует подчеркнуть, что исследования, представленные в диссертации, проводились на протяжении более 10 лет и опубликованы в восьми статьях в авторитетных научных журналах, что делает эту работу значительно более обширной и качественной по сравнению с обычными кандидатскими диссертациями. Оригинальное построение диссертации, в которой литературный обзор не представлен отдельно, а предшествует каждому разделу обсуждения результатов, кажется удобным для анализа материала, так как разделы диссертации различаются по направлениям исследований.

Автореферат также полностью отражает содержание диссертационной работы. Работы Мешкова И.Б., которые легли в основу диссертации, были опубликованы в авторитетных изданиях. Также статьи были представлены на ведущих конференциях в области научных исследований. В опубликованных работах отражены все основные результаты, которые являются предметом защиты.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

1. Диссертант рассматривает полученные материалы как «молекулярные композиты», при этом из материалов диссертации следует, что с повышением концентрации наполнителя происходит агрегирование частиц, и в результате мы имеем дело не с отдельными молекулами наполнителя, а с агрегатами, то есть, скорее, с «нанокомпозитами». Об этом говорит и предложенная в диссертации модель. По мере увеличения количества наполнителя расстояние между узлами увеличивается, что указывает на наличие агрегатов.
2. Важным, на наш взгляд, является терминологический вопрос: определение наполнителя как «наногель». По определению IUPAC: «Гель представляет собой упругое вещество, свойства которого могут варьироваться от мягких и слабых до твердых и вязких. Гели определяются как существенно разбавленная сшитая система, которая в стационарном состоянии не проявляет текучести, хотя жидкая фаза все еще может диффундировать через эту систему». Какую жидкую фазу соискатель имеет в виду?
3. Из представленных результатов следует, что полученные автором наногели имеют совершенно необычные реологические свойства. При этом

автор в процессе синтеза использует также очень необычный синтез с использованием т.н. «активной среды». Возникает вопрос, в какой степени полученная структура наногелей определяется именно использованием активной среды?

4. Автор сравнивает композиции, полученные классическим методом с использованием аэросила в качестве наполнителя, с композициями, содержащими MQ-сополимерные частицы. При этом в случае аэросила, ПДМС контактирует с кремнеземной поверхностью, и на этой границе имеется адсорбционное взаимодействие. В случае же MQ-систем, которые имеют строение «ядро-оболочка», ПДМС контактирует с оболочкой частиц, состоящей из триметилсилильных групп, где такого адсорбционного взаимодействия нет. Тем не менее, физико-механические характеристики оказываются не только не хуже, но даже лучше, чем в первом случае. Есть ли в этом экспериментальном результате некая фундаментальная причина?

5. Свойства образцов композитов на основе ПДМС, полученных в работе в виде тонких пленок, сравниваются со свойствами силиконовых резин, которые, как известно, применяются для изготовления не только пленочных, но и толстостенных изделий. Нужен комментарий автора по поводу того, можно ли получать разработанные эластомерные композиты нового типа в виде толстостенных изделий?

6. В тексте работы встречаются опечатки и неудачные фразы.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют высоких достоинств представленной работы. Они актуальны как с научной, так и с прикладной точки зрения. Эти замечания не влияют на весьма высокую положительную оценку диссертации. Результаты, полученные в диссертации, достоверны и подтверждены современными физико-химическими исследованиями. Они имеют фундаментальное значение для химии полимеров.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения

ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Мешков Иван Борисович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв к.х.н., заведующего лабораторией элементоорганических соединений и полимеров Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (Федерального научного центра Казанский научный Центр Российской академии наук), Загидуллина Алмаза Анваровича, положительный. Не содержит вопросов и замечаний.

2. Отзыв к.х.н., заместителя руководителя Курчатовского комплекса НБИКС – природоподобных технологий ФГБУ «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Тимаевой Олеси Иршатовны, положительный. Вопросы и замечаний не содержит.

3. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории кремнийорганических соединений (№ 304) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Транкиной Екатерины Сергеевны, положительный. Содержит замечания по изложению материалов исследования:

- 1) Моноалкоксинатриевую соль следует называть диалкоксимононатриевая соль;
- 2) Увеличение времени конденсации влияет на формирование полициклических сшитых структур ядра частицы, а не на температуру стеклования;
- 3) Молекулярная подвижность определяется не условиями синтеза полимера, а его строением, на которое действительно могут влиять условия синтеза.

Соискатель Мешков Иван Борисович имеет 22 научные работы по материалам диссертации, в том числе 8 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций, получены 3 патента РФ. 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).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

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 Krashennnikov, 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 РФ № RU2565676, опубл. 20.10.2015. Бюл. №29.

3. Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана /

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств высокомолекулярных соединений, в том числе кремнийорганических.

Диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств полиметилсилоксановых наногелей, а именно: наногелей полиметилсилсесквиоксанового (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 (вулканизирующих) 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). 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. Впервые показано, что по 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 (вулканизующих) 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 до разрыва) 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.

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. 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

- 1) Вы продемонстрировали очень интересные свойства ваших наногелей, которые у вас наножидкости, макроскопические свойства, реологию и остальное. Можно ли что-то сказать, что там на уровне молекулярной единицы? Например, из ЯМР, если иметь в виду ЯМР не как метод химического анализа, а как метод определения поверхности, я имею в виду импульсный ЯМР с определением времен релаксации. Есть там что-то необычное? Или зондовые измерения? Что там с молекулярными характеристиками? Можно ли какие-то дополнительные методы использовать, или может вы использовали для характеристики молекулярной подвижности, не просто брутто-стеклование, а какие-то локальные, зондовые методы, например.
- 2) Для этой системы действительно по методу ДСК три температуры стеклования реализуются для всех этих фракций?
- 3) У MQ есть в составе пластификатор, матрица и наполнитель, это дает какое-то сочетание уникальных свойств ему или нужно стремиться к тому, чтобы оставались 2 компонента, например, полимерная матрица и наполнитель, или полимерная матрица и пластификатор? То есть если все 3

компонента есть, это дает какие-то уникальные свойства этой системе или это ухудшает их?

- 4) На 6м слайде указана расчетная молекулярная масса 3 миллиона 600 тысяч, это действительно так?
- 5) Как сказывается упорядочение частиц на свойствах каучука?
- 6) Вы гидродинамический радиус определяли методом ДЛС? А почему не делали СЛС, тогда и массу само определит, статическим светорассеянием.
- 7) Почему пластификатор на схеме изображен, как имеющий фазовую границу? Это фазовая граница или нет?
- 8) На 5м слайде образец МТ7 кипятили какое-то время, а он остался порошком. Но в органическом растворителе растворяется. В чем кипятили? Если он при кипячении не растворился, а в органическом растворителе растворился.
- 9) На схеме на предпоследнем слайде, с увеличением содержания наполнителя идет увеличение степени упорядочения. С одной стороны, это концентрационные вещи, они понятны. С другой стороны, очень похоже, что здесь есть общая вещь, связанная с кинетикой этого процесса. Не исключено, что Вы получите такое же упорядочение не за счет увеличения содержания наполнителя, а за счет отжига при какой-то известной температуре, где будет достаточная подвижность. Термическую стабильность своих материалов Вы не проверяли? Допустим, длительный отжиг. А потом посмотрели бы как изменилась механика. Не было таких экспериментов?

Соискатель Мешков И.Б. согласился с высказанными замечаниями, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

- 1) Нет, зондовыми методами не измеряли, поскольку мы посчитали их бессмысленными. Так как наногели имеют очень плотное ядро, что подтверждается данными ДСК. И зондовые методы просто не смогли бы проникнуть внутрь такой плотной структуры.

- 2) Нет, у каждой фракции имеется своя температура стеклования. А сам композит имеет одну температуру.
- 3) Я думаю да. Например, при введении в ПДМС матрицу, если бы там была бы только чисто фракция наполнителя, было бы как аэросил, не растворимый в органических растворителях, здесь же несколько другое. К тому же, сам MQ сополимер – это композит, и мне кажется, что выделить отдельно чистый наполнитель из него невозможно, поскольку в каждой фракции присутствует и та, и другая, и третья часть, но в самой высокомолекулярной присутствует больше наполнителя, и меньше пластификатора, из-за этого она и имеет температуру стеклования выше температуры разложения, а в низкомолекулярной – наоборот. Выделить отдельно отсюда наполнитель на мой взгляд, невозможно, поскольку это достаточно сложный композит.
- 4) Да, как я упоминал в докладе, это молекулярная масса, рассчитанная по гидродинамическому радиусу светорассеяния исходя из приближения, что это шарики.
- 5) На мой взгляд, повышает его характеристики. То есть, если бы не было упорядочения, не было бы такой высокой величины деформации до разрыва.
- 6) Не было прибора для измерения.
- 7) Это схематичное изображение, пластификатор заполняет все полости. Это просто функциональная схема и не более того.
- 8) Дело в том, что кипячение в уксусной кислоте, как в активной среде – это вторая стадия процесса. И далее идет блокирование на 3й стадии, в результате чего и получается растворимый порошок.
- 9) Длительный отжиг не делали. В таблице ТО – термообработка, тут 2 колонки, одна до термообработки (не отожженная), а другая – отожженная 2 часа при 200°C.

Исследование Мешкова И.Б. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки

и технологии в области синтеза и исследования физико-химических свойств кремнийорганических высокомолекулярных соединений.

Диссертационный совет считает, что диссертация Мешкова И.Б. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 27 июня 2024 г., за решение научной задачи, имеющей значение для развития области знаний химии кремнийорганических высокомолекулярных соединений, принято решение присудить Мешкову Ивану Борисовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 15 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 15, «против» - 0, воздержавшихся нет.

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

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.
27.06.2024 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович