

На правах рукописи

ХМЕЛЬНИЦКАЯ АЛИНА ГАЙФЕТДИНОВНА

**СИНТЕЗ ПОЛИ(ДИМЕТИЛ)(МЕТИЛВИНИЛ)СИЛОКСАНОВ В АКТИВНОЙ
СРЕДЕ, ИХ МОДИФИКАЦИЯ ТИОЛАМИ И КОМПОЗИЦИИ НА ИХ
ОСНОВЕ**

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

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:

Калинина Александра Александровна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией 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:

Лахтин Валентин Георгиевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории композиционных материалов и особо чистых компаундов Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (АО "ГНИИХТЭОС"), г. Москва

Максимкин Алексей Валентинович

кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией управляемых бионических систем Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Первый московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения российской федерации (Сеченовский университет), г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

Защита состоится «25» декабря 2025 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в ФГБУН Института 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 «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)



доктор химических наук

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время одной из важных фундаментальных задач химии является создание экологичных и контролируемых методов получения полимеров заданного состава и строения, в том числе функциональных полимерных матриц с регулируемым содержанием и расположением функциональных групп, обеспечивающих возможность модификации и управления свойствами целевых полимеров и композиций, а также материалов на их основе. В кремнийорганической химии такими функциональными матрицами являются полидиметилсилоксаны (ПДМС), содержащие гидридные и винильные группы у атомов кремния, распределенные по цепи или в терминальном положении. И если первый вариант широко используется, то получение ПДМС, содержащих винильные группы, ограничивается в основном получением высокомолекулярных и низкомолекулярных каучуков с незначительным (не более 1 %) количеством метилвинилсилоксизвеньев для получения резин горячего и холодного отверждения, блок-сополимеров и телехеликов.

Распространение процессов радикального тиол-ен присоединения, или гидротиилирования, протекающего путем присоединения тиолов к непредельной связи, открывает новые перспективы для использования поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в качестве полифункциональной матрицы для получения материалов с заданными свойствами. Преимуществами данного процесса является низкая энергия активации, широкий выбор источников образования радикалов, высокие выходы целевого продукта при минимальном образовании побочных. Поэтому, фактически, конечная структура, состав и свойства модифицированного по реакции гидротиилирования ПДМС определяются строением исходной матрицы, а также количеством и положением непредельных винильных или аллильных групп в цепи.

Это делает поли(диметил)(метилвинил)силоксаны перспективными объектами для высокотехнологичных применений, например, для создания диэлектрических эластомерных материалов в мягкой робототехнике, где одним из действующих вариантов является модификация ПДМС полярными группами для увеличения диэлектрической проницаемости материалов на их основе.

Одним из современных подходов к получению силоксановых эластомерных материалов является использование ПДМС/MQ-композитов, где MQ-сополимеры одновременно выступают в качестве молекулярных наполнителей и сшивающих агентов. Широкие возможности химической модификации как самого ПДМС, так и MQ-сополимеров делают их перспективными объектами для создания диэлектрических материалов.

Учитывая современные тенденции перехода на бесхлорную химию, разработка эффективных и экологичных методов синтеза винилсодержащих ПДМС матриц и MQ-сополимеров с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и числом функциональных групп является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Основным методом получения поли(диметил)(метилвинил)силоксанов является гидролитическая сополиконденсация диметил- и метилвинилдихлорсиланов с последующей полимеризацией образующихся циклов, характеризующаяся сложностью контроля за составом продуктов, наличием солянокислых отходов и дополнительных стадий очистки. Ранее в рамках концепции бесхлорной химии силиконов был разработан метод поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, представляющий собой избыток безводной уксусной кислоты, который

показал свою перспективность для селективного формирования линейных и циклических диметил-, метилфенил-, метилбензилсилоксановых олигомеров и связующих, в том числе триметилсилильных MQ-сополимеров. Органоалкоксисиланы по сравнению с традиционно используемыми для получения полидиорганосилоксанов хлорсиланами менее реакционноспособны, и процессы с их участием легче поддаются управлению при получении продуктов с заданным строением и свойствами. Несмотря на большое количество работ, посвященных превращениям алкоксисиланов активной среде, потенциал использования активной среды для получения линейных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и содержанием функциональных групп, а также диметилвинилсилильных MQ-сополимеров до сих пор не раскрыт.

Это послужило основным фактором при постановке задач в данной работе.

Цель работы: разработка синтетических подходов к получению новых эластомерных материалов для высокотехнологичных применений на основе процессов поликонденсации алкоксисиланов в активной среде и последующей модификации полученных продуктов тиольными производными.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез ряда α, ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемым содержанием винильных групп поликонденсацией в активной среде и увеличение их молекулярной массы;
2. Синтез ряда M^{Vin} MQ-сополимеров с регулируемым содержанием диметилвинилсилильных звеньев поликонденсацией алкоксисиланов в активной среде;
3. Контролируемая модификация полученных продуктов серусодержащими соединениями;
4. Получение молекулярных композитов на основе синтезированных сополимеров и исследование их механических и диэлектрических характеристик;
5. Создание диэлектрического эластомерного актуатора на основе полученных композитов и изучение условий его актуации.

Научная новизна.

1. Методом гидролитической поликонденсации метилвинилдиметокси- и диметилдиэтоксисиланов в активной среде с последующей термической доконденсацией впервые получены линейные α, ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксаны с выходом от 55 до 80 %, характеризующиеся молекулярно-массовыми характеристиками в диапазоне от 1000 до 20 000 Да и количеством метилвинилсилоксизвеньев от 25 до 100 мол. %.
2. Впервые методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si исследована микроструктура поли(диметил)(метилвинил)силоксанов, полученных поликонденсацией алкоксисиланов в активной среде, и показано, что они характеризуются статистическим распределением звеньев ($R \sim 1$), при этом при увеличении содержания метилвинилсилоксизвеньев от 25 к 75 мол. % и далее появляется тенденция к чередованию ($R > 1$).
3. Впервые методом поликонденсации тетраэтоксисилана с гексаметил- и тетраметилдивинилдисилоксаном в активной среде синтезированы диметилвинилсилильные MQ-сополимеры, характеризующиеся соотношением звеньев M/Q от 1/1 до 1/3 соответственно, содержанием винилсодержащих M^{Vin} -звеньев от 25 до 100 мол. % и гидроксильных групп от 1.7 до 4.9 мас. %. Полученные сополимеры охарактеризованы данными элементного анализа и твердотельной спектроскопии ЯМР ^{29}Si , доказано

соответствие их состава расчетному.

4. Впервые предложены и исследованы молекулярные композиты на основе высокомолекулярного ПДМС каучука и серусодержащих линейных и MQ-сополимеров с целью создания диэлектрических эластомерных актуаторов.

5. Впервые с использованием модифицированных серусодержащих эластомерных композиций на основе высокомолекулярного ПДМС каучука (СКТ), серусодержащих MQ-сополимеров и ПДМС изготовлен круглый диэлектрический актуатор. Экспериментально показано, что использование полученных серусодержащих модификаторов позволяет в 1.5–2.5 раза по сравнению с немодифицированным композитом снизить рабочее напряжение актуатора для достижения сопоставимого механического отклика, что является ключевым преимуществом для практического применения и превосходит коммерческий аналог.

Теоретическая и практическая и значимость.

Разработан фундаментальный подход к направленному дизайну ПДМС эластомеров, позволяющему контролировать структуру полимерной сетки на молекулярном уровне. На основе поликонденсации алкоксисиланов в активной среде разработаны методы регулирования молекулярной массы, состава, содержания и положения винилфункциональных групп в структуре линейных и наногелевых компонентов эластомерных композиций. Определены пределы управления селективностью поликонденсации алкоксисиланов в активной среде применительно к получению диметил(метилвинил)силоксанов линейного и циклического строения и регулирования молекулярной массы линейного продукта, определена микроструктура полученных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов.

Показана применимость и эффективность концепции молекулярных ПДМС/MQ-композитов для использования в качестве диэлектрических эластомеров (ДЭ).

Практическая значимость работы.

Разработаны бесхлорные методы синтеза α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксанов, диметилвинилсилильных MQ-сополимеров и их серусодержащих модифицированных аналогов, обеспечивающие высокий выход, контролируемое содержание и распределение модифицирующих компонентов и, соответственно, винильных групп в структуре сополимера, а также молекулярно-массовые характеристики продуктов.

Показано, что даже малое количество (1–10 %) синтезированных серусодержащих компонентов в композиции (линейного или наногелевого строения) способно кардинально менять ключевые функциональные характеристики (соотношение диэлектрической проницаемости и модуля Юнга) эластомерных материалов на их основе, что открывает новые направления для исследований в области создания актуаторных материалов для мягкой робототехники.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология работы заключалась в проведении синтеза методом поликонденсации в активной среде и характеристики полученных сополимеров. Увеличении молекулярной массы линейных сополимеров и изучении их микроструктуры методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Установление взаимосвязи состав-строение полученных продуктов комплексом физико-химических методов анализа. При выполнении работы были использованы следующие методы: газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), хроматомасс-спектрометрия,

инфракрасная спектроскопия (ИК), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых эластомерных материалов для высокотехнологичных применений на основе процессов поликонденсации алкоксисиланов в активной среде и последующей модификации полученных продуктов тиольными производными, перспективных в качестве мембраны диэлектрических эластомерных материалов.

2. Метод получения поли(диметил)(метилвинил)силоксанов статистической структуры с регулируемым содержанием метилвинилсилоксизвеньев и молекулярно-массовыми характеристиками поликонденсацией алкоксисиланов в активной среде.

3. Метод получения винилсодержащих MQ-сополимеров с регулируемым соотношением функциональных групп и М/Q-звеньев, состав которых соответствует рассчитанному при загрузке реагентов.

4. Серусодержащие ПДМС и MQ-сополимеры заданного строения и состава в качестве компонентов композиций, позволяющие регулировать диэлектрические и механические характеристики эластомерных ПДМС/MQ-композитов на их основе.

Личный вклад автора. Соискатель принимал непосредственное участие во всех этапах работы: от постановки цели и задач исследования, анализа научной литературы до проведения экспериментов, связанных с синтезом и модификацией исследуемых соединений, изучением их свойств и получением композиционных материалов на их основе, а также с изготовлением образцов актуаторов. Автор занимался подготовкой научных публикаций, представлением результатов научной работы на конференциях. Провел анализ данных, полученных с использованием различных физико-химических методов для анализа синтезированных полимеров, включая данные ЯМР и ИК-спектроскопии, ГПХ, элементного анализа.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных, общепризнанных методов исследования, использованием аттестованного оборудования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты работы прошли рецензирование и опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК.

Апробация работы.

По материалам диссертационного исследования были опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных «Web of Science» и «Scopus» и 1 патент. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих научных конференциях: 11th EUROPEAN SILICON DAYS (14-16 июля 2025, Зальцбург, Австрия); The 20th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-20) (12-17 мая 2024, Хиросима, Япония); XVI Андриановская конференция. Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение (2-6 июня 2024, Москва, Россия); II и III Всероссийская Школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (14-18 мая 2023, Каспийск, Россия и 16-20 июня 2024, Петрозаводск, Россия); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (7-12 октября 2024, федеральная территория «Сириус», Россия); 7th и 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2021 и IFSOE-2023) (13-16 сентября 2021, Москва, Россия и 15-19 октября 2023, Москва, Россия); IX Бакеевская школа-конференция для молодых ученых "Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты" (8-12 октября 2023,

Тула, Россия); III Зезинская школа-конференция для молодых ученых "Химия и физика полимеров" (8-10 ноября 2023, Москва, Россия); XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" (10-21 апреля 2023, Москва, Россия, Школа-конференция для молодых ученых "Бесхлорная химия силиконов" (1-3 декабря 2021, Москва, Россия)

Структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах печатного текста, содержит 63 рисунка, 19 таблиц и 181 ссылку на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационного исследования, научная новизна результатов и их практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности, полнота опубликования в печати и апробация результатов. **Литературный обзор** содержит разделы, посвященные получению полиорганосилоксанов различными способами, химической модификации ПДМС и их применению в качестве диэлектрических эластомерных актуаторов (ДЭА). В **Экспериментальной части** подробно описывается синтез линейных сополимеров и MQ-наногелей, их модификация рядом полярных групп. Описаны методы исследования, используемые в работе. Третья глава «**Обсуждение результатов**» содержит пять разделов. В первом разделе рассматривается получение поли(диметил)(метилвинил)силоксанов сополикондесацией метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде, возможности метода для регулирования содержания винильных групп в цепи, а также молекулярно-массовых характеристик, изучена микроструктура полученных сополимеров. Второй раздел посвящен получению функциональных MQ-сополимеров методом поликонденсации в активной среде и управлению структурой сополимеров, содержанием винилдиметилсилильных групп и соотношением М- и Q-звеньев. Третий раздел освещает химическую модификацию поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винилсодержащих MQ-сополимеров серусодержащими соединениями. В четвертом разделе изучены диэлектрические и физико-механические характеристики композитов, полученных на основе высокомолекулярного каучука триметилсилильного MQ-сополимера и модифицированных серусодержащих соединений. Заключительный раздел посвящен получению диэлектрического эластомерного актуатора на основе ПДМС/MQ композитов и изучению условий его актуации.

Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов сополикондесацией метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде

Процесс поликонденсации в активной среде хорошо изучен и в литературе ранее было показано, что такой процесс протекает через ряд взаимосогласованных стадий: ацидолиз алкоксигрупп с последующей этерификацией выделившегося спирта и уксусной кислоты, гидролиз ацетоксипроизводного водой, выделившейся в процессе этерификации и гетерофункциональная поликонденсация ацетокси- и гидроксипроизводных, приводящих к образованию Si-O-Si связи. Проведенные ранее эксперименты на примере диметилдиэтоксисилана показали, что определяющее значение на селективное формирование линейных или циклических продуктов оказывает способ введения реагентов в систему, поэтому в первую очередь в данной работе оценивали влияние порядка введения реагентов на

состав и молекулярно-массовые характеристики образующихся продуктов для ряда мольных соотношений исходных мономеров диметилдиэтокси- (ДМДЭС) и метилвинилдиметоксисиланов (МВДМС), равных 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 соответственно. Общая схема их сополиконденсации в избытке безводной уксусной кислоты представлена на Рисунке 1.

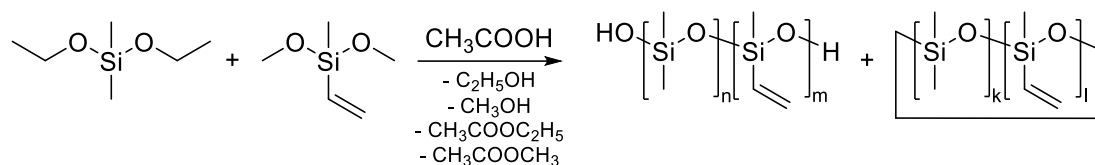


Рисунок 1 – Общая схема сополиконденсации ДМДЭС и МВДМС в активной среде

Контроль за процессом вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов алкоксигрупп. На Рисунке 2 приведены спектры ЯМР ^1H продукта сополиконденсации ДМДЭС и МВДМС в мольном соотношении 75/25 через 2 и 8 ч, а также после блокирования триметилхлорсиланом. На спектрах ЯМР наблюдаются сигналы от $\delta_{\text{H}} = 0.10$ до $\delta_{\text{H}} = 0.37$ м.д., принадлежащие протонам метильных групп, и сигналы в диапазоне от 5.77 до 6.07 м.д., относящиеся к протонам винильных групп. Отсутствие сигналов протонов метоксигрупп $\text{MeVinSi}(\text{OCH}_3)_2$ на $\delta_{\text{H}} = 3.5$ м.д. и этоксигрупп $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ на 3.7 м.д. (CH_3 -) и 1.2 м.д. ($-\text{CH}_2$ -) является показателем полноты прохождения реакции. Время полной конверсии алкоксигрупп составило 6-8 часов.

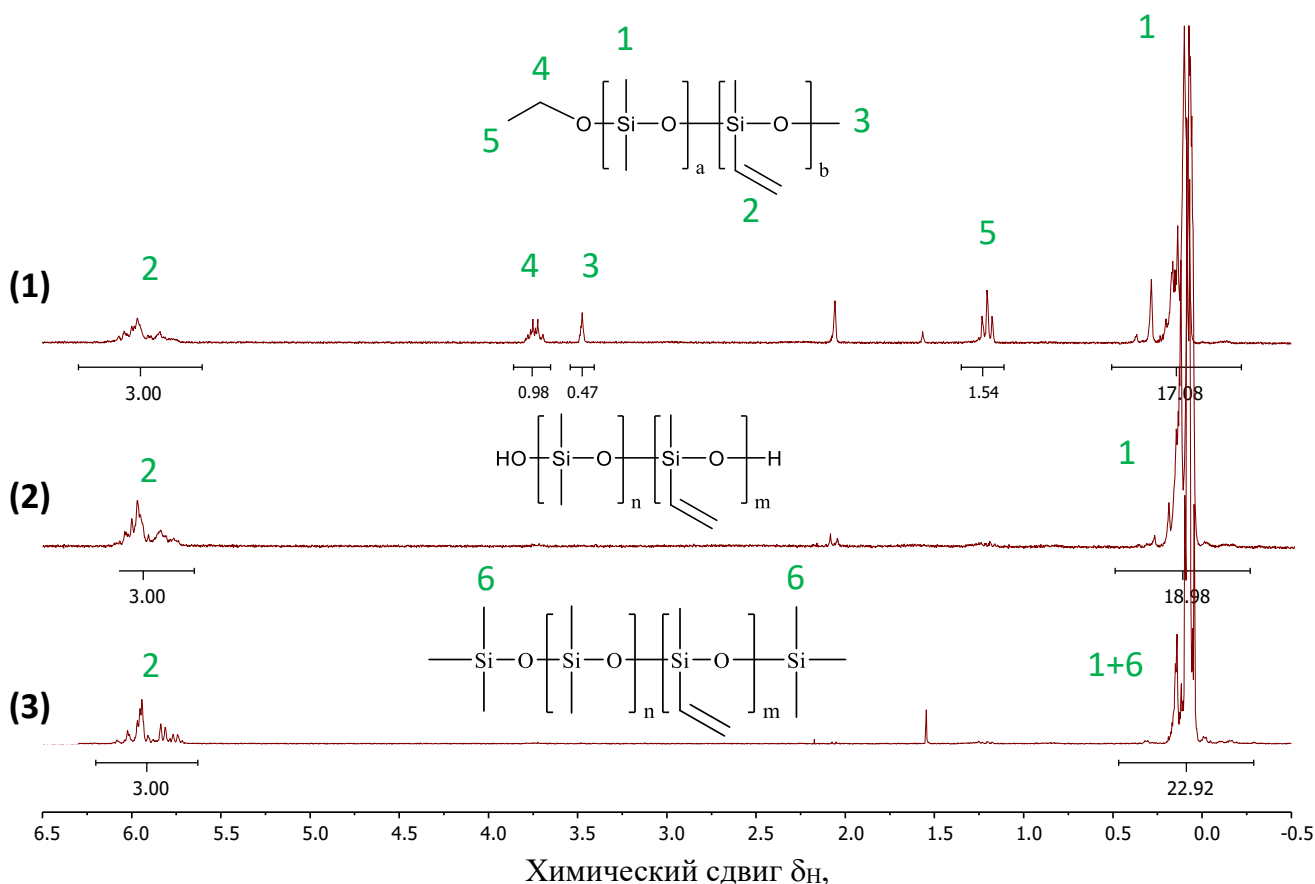


Рисунок 2 – Спектры ЯМР ^1H ПДМС-75-Vin (вакуумированные образцы) через 2 ч реакции (1), через 8 ч реакции (2) и блокированного продукта (3) соответственно

Увеличение интегральной интенсивности протонов метильных групп на спектрах нелетучих продуктов до и после триметилсилилирования позволяет качественно подтвердить

линейное строение олигомеров и определить содержание гидроксильных групп, которое составляет от 4.7 до 7.3 %.

В Таблице 1 приведены данные об условиях проведения процесса, химическом составе сополимеров, количестве ОН-групп, а также молекулярно-массовые характеристики, полученные по результатам ГПХ. Соответствие звеньевому составу расчетному соотношению мономеров наблюдалось независимо от условий проведения поликонденсации (Таблица 1).

На Рисунке 3 приведены кривые ГПХ нелетучих продуктов. Согласно приведенным в Таблице 1 данным, все нелетучие продукты характеризуются достаточно узким молекулярно-массовым распределением, M_w/M_n составляет 1.3-1.4 и невысоким значением молекулярной массы ~ 1000 Да.

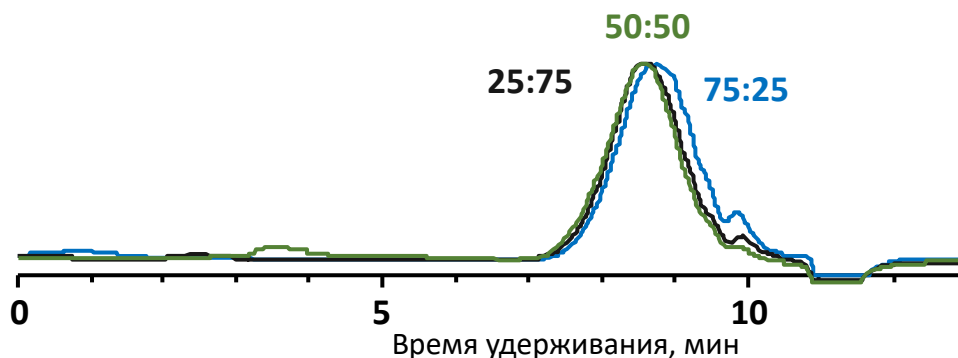


Рисунок 3 – Кривые ГПХ блокированных продуктов конденсации

Анализ данных Таблицы 1 показывает, что аналогично поликонденсации ДМДЭС в активной среде порядок введения реагентов оказывает влияние на соотношение циклических и линейных продуктов. В случае поликонденсации МВДМС в условиях одновременного смешения формируется большее количество линейных олигомеров, по сравнению с диметилдиэтоксисилоном 58 и 45 % соответственно. Переход на медленное введение мономера в реакционную массу позволяет увеличить выход линейных олигометилвинилсилоксанов до 73 %. Аналогичная тенденция наблюдается и для всех вариантов смесей ДМДЭС и МВДМС.

Порядок введения реагентов не оказывает влияния на состав циклических и линейных силоксанов, однако незначительно влияет на молекулярную массу олигомеров: олигомеры, полученные медленным введением, характеризуются более высоким значением молекулярных масс 900-1300 Да против 800-1000 Да в случае одновременного смешения (Таблица 1). Это может быть объяснено более высоким вкладом гетерофункциональной конденсации ацетокси- и гидроксипроизводных мономеров в образование силоксановой связи в случае медленного введения реагентов в реакционную массу. Однако такой эффект достижим только для медленной скорости введения мономера – 0.1 мл/мин. Увеличение скорости до 0.3 мл/мин приводит к нивелированию эффекта и соотношение циклических и линейных продуктов в этом случае близко к полученным в условиях одновременного смешения.

Таким образом, использование медленного введения мономеров в реакционную массу для сополимеров имеет перспективу только для малых количеств, а для масштабирования загрузок перспективно использовать вариант одновременного смешения.

Таблица 1 – Условия получения, состав и молекулярно-массовые характеристики поли(диметил)(метилвинил)силоксанов

Метод	Характеристики										
	ПДМС-X-Vin	N°(НО), мас. %	Состав продуктов, мас. %				Молекулярно-массовые характеристики L			Me ₂ SiO/MeVinSiO для L	
			D ₃₋₇	D _n V _m	V ₃₋₇	L	M _w	M _n	M _w /M _n	Теор.	Практ.
Одновременное смешение	ПДМС-100-Vin	7.3	-	-	42	58	860	670	1.3	-	-
	ПДМС-25-Vin	4.8	10	35	-	55	1050	750	1.4	3/1	3/0.75
	ПДМС-50-Vin	6.5	1	38.5	0.5	60	870	660	1.3	1/1	1/0.85
	ПДМС-75-Vin	6.8	-	34.6	2.4	63	900	700	1.3	1/3	1/2.22
	ПДМС-0-Vin**	-	55	-	-	45	-	-	-	-	-
Медленное введение	ПДМС-100-Vin	7.0	-	-	27	73	900	680	1.3	-	-
	ПДМС-25-Vin	4.7	7	23	-	70	1200	900	1.3	3/1	3/0.88
	ПДМС-50-Vin	5.7	1	19.6	0.4	79	1300	930	1.4	1/1	1/0.85
	ПДМС-75-Vin	6.5	0.2	16	9.8	74	1100	800	1.3	1/3	1/2.36
	ПДМС-0-Vin**	-	12	-	-	88	-	-	-	-	-

** - литературные данные

Было показано, что сополиконденсацией ДМДЭС и МВДМС в активной среде могут быть получены (диметил)(метилвинил)силоксановые олигомеры с заданным соотношением звеньев с 60-80 % выходом в зависимости от условий реакции и с молекулярной массой от 800 и до 1300 Да.

Увеличение молекулярной массы олиго(диметил)(метилвинил)силоксанов

Увеличение молекулярной массы олигосилоксанов проводили в вакууме как путем последовательного выдерживания в течение 5 ч при температурах 50, 100 и 150 °С, так и в присутствии катализатора – ацетата калия при 150 °С (Рисунок 4). Контроль за протеканием процесса проводили с помощью исследования проб реакционной массы методом ГПХ по изменению молекулярной массы пика и содержанию циклических продуктов.

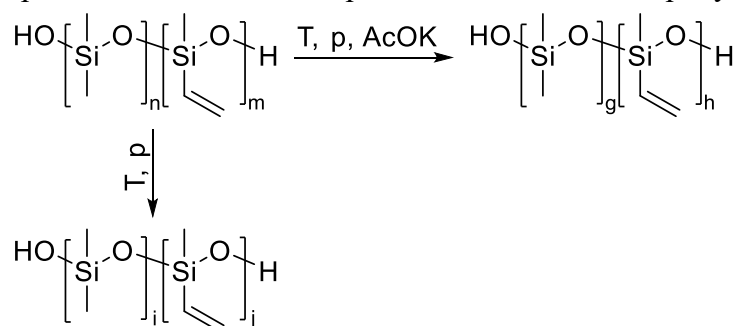


Рисунок 4 – Схема термической доконденсации в вакууме

Исследование процесса доконденсации олигомеров смешанного строения с различным соотношением диметил- и метилвинилсилоксизвеньев, полученных сополиконденсацией ДМДЭС и МВДМС в активной среде показали, что при увеличении температуры до 50° С

значения ММ олигомеров растут с 1500 до 8000 Да (Таблица 2 №1) и до 20000 Да при последующем увеличении температуры до 100-150 °С (Таблица 2 № 2, 3, Рисунок 5).

Использование АсОК в качестве катализатора при доконденсации продуктов сополиконденсации в активной среде при 150 °С позволяет достигать таких же молекулярных масс (~ 20000 Да) уже через 5 часов после проведения процесса (Таблица 2 № 4). Соотношение диметилсилокси- и метилвинилсилоксизвеньев для всех олигомеров и во всех исследованных условиях доконденсации согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H остается неизменным.

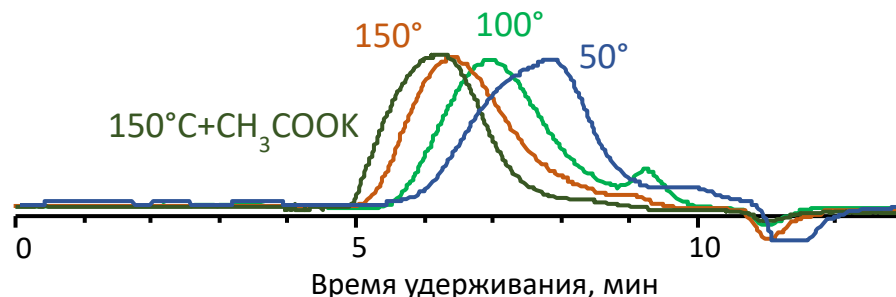


Рисунок 5 – Кривые ГПХ ПДМС-X-Vin после термической конденсации при различной температуре и в присутствии катализатора

Во всех высокомолекулярных поли(диметил)(метилвинил)силоксанах, как после термической доконденсации, так и в случае доконденсации в присутствии ацетата калия отсутствуют низкомолекулярные продукты, что обеспечивается происходящей одновременно с доконденсацией олигомеров отгонкой циклов.

Таблица 2 – Условия и характеристики сополимеров, полученных термической конденсацией в вакууме

№	Условия проведения процесса		Характеристики								
			ПДМС-75-Vin			ПДМС-50-Vin			ПДМС-25-Vin		
	t, ч	T, °C/ АсОК	до	после		до	после		до	после	
			М _p	М _p	Циклы [%]	М _p	М _p	Циклы [%]	М _p	М _p	Циклы [%]
Исх	-	25/-	1400	-	27	1700	-	20	1600	-	25
1	5	50/-	1400	7500	17	1700	7900	10	1600	8000	8,5
2	5	100/-	7500	18000	5	16000	17500	4	8000	15000	2
3	5	150/-	18000	20000	0	17500	18000	0	15000	18000	0
4	5	150/ АсОК	1400	25000	0	1700	22000	0	1600	21500	0

Для описания микроструктуры сополимеров, образцы были исследованы методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si и проведена интерпретация сигналов структурных фрагментов на уровне последовательности триад. В Таблице 3 для всех исследованных сополимеров характерно наличие 6 типов триад VDV, VDD, DDD, DVD, VVD, VVV, где D = Me₂SiO, V = MeVinSiO.

Согласно рассчитанным данным (Таблица 3) синтезированные в данной работе поли(диметил)(метилвинил)силоксаны характеризуются статистическим распределением звеньев (R~1), причем сополимеры 50/50 и 75/50 имеют склонность к чередованию (R>1).

Таблица 3 - Химические сдвиги и интегральные интенсивности сигналов атома кремния в спектрах ^{29}Si полученных сополимеров

Триады	δ_{Si} [м.д.]	Интегральные интенсивности триад (%), с соотношением D:V		
		1:3 (R = 1.21)	1:1 (R = 1.22)	3:1 (R = 1.02)
DVD	-(35.7–36.0)	3	6	5
DVV	-(35.3–35.6)	17	13	3
VVV	-(34.9–35.2)	26	7	1
DDD	-(21.7–22.1)	4	12	49
VDD	-(21.2–21.6)	19	39	35
VDV	-(20.7–21.1)	30	23	7

Таким образом, сополиконденсация ДМДЭС и МВДМС в активной среде с последующей термической доконденсацией в вакууме позволяет получать сополи(диметил)(метилвинил)силоксаны с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками (1500-20000 Да) и содержанием функциональных метилвинилсилоксановых звеньев. Изучение микроструктуры полученных сополимеров показало, что в ходе сополимеризации образуются продукты, характеризующиеся случайным распределением звеньев ($R \sim 1$). Однако увеличение количества винилсодержащего мономера приводит к увеличению параметра R, тем самым увеличивая тенденцию к чередованию звеньев в сополимере.

Синтез винилсодержащих MQ-сополимеров поликонденсацией тетраэтоксисилана в активной среде

Исследование возможностей метода поликонденсации алкоксисиланов в активной среде для получения органорастворимых винилсодержащих $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров с регулируемым количеством винильных групп, где $\text{M}^{\text{Vin}} = [\text{VinMe}_2\text{SiO}_{0.5}]$, $\text{M} = [\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}]$ и $\text{Q} = [\text{SiO}_{4/2}]$, проводили методом поликонденсации тетраэтоксисилана в избытке уксусной кислоты, используя гексаметилдисилоксан и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан в качестве прекурсоров триорганосилильных звеньев в присутствии каталитических добавок хлористого ацетила (Рисунок 6)

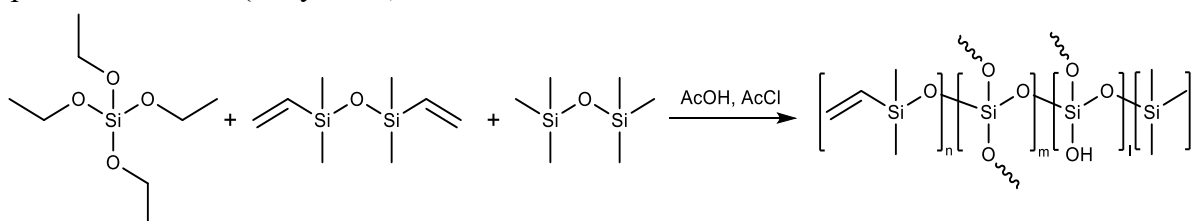


Рисунок 6 – Общая схема получения $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ -сополимеров

Изменяя количество соответствующих исходных реагентов в процессе поликонденсации, варьировали долю M^{Vin} -звеньев от 0.25 до 1 по отношению к суммарному количеству звеньев М-типа и соотношение звеньев М- и Q-типа от 1 к 1 до 1 к 3.

В результате были синтезированы сополимеры общей формулы $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ}$ с различным соотношением M^{Vin} -звеньев к М-звеньям, равным 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, соответственно. Далее для обозначения количества функциональных групп в сополимере будет введено обозначение $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-X}$, где X – количество винильных групп. Контроль за процессом вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов алкоксигрупп.

Для количественного анализа гидроксильных групп в структуре MQ-сополимеров проводили их блокирование триметилхлорсиланом.

По данным ГПХ видно, что ММ продуктов не зависимо от соотношения M^{Vin} -звеньев к М-звеньям достаточно близка между собой. Все сополимеры характеризуются молекулярной массой пика около 1800 и молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n) ~ 2.7 (Таблица 4).

Анализ химической структуры и состава полученных MQ-сополимеров проводили с использованием элементного анализа (Таблица 4). По результатам, представленным в таблице видно, что для всех сополимеров состав незначительно отличается от рассчитанного с помощью метода спектроскопии ЯМР. В основном превышение значений наблюдается относительно углерода, что может свидетельствовать о большем количестве концевых М-звеньев в сополимере.

Таблица 4 - Состав и молекулярно-массовые характеристики $M^{Vin}MQ$

Образец	$M^{Vin}:M:Q:T^{OH}$ (по данным ЯМР 1H и эл. анализа)	$M^{Vin}:M:Q:T^{OH}$ ^{29}Si	Молекулярно-массовые характеристики				ОН [%]	Элементный анализ теор./ эксперимент		
			M_n	M_w	M_p	M_w/M_n		%C	%H	%Si
$M^{Vin}MQ-25$ (1:2)	0.25:0.75:1.5:0.21	0.26:0.75:1.1:0.69	1700	4800	1900	2.8	4.2	$\frac{20.7}{20.5}$	$\frac{4.9}{4.8}$	$\frac{40.3}{38.8}$
$M^{Vin}MQ-50$ (1:2)	0.5:0.5:1.2:0.40	0.54:0.5:1.14:0.58	1100	3200	1800	2.9	3.2	$\frac{22.5}{22.3}$	$\frac{5.0}{5.0}$	$\frac{39.0}{39.1}$
$M^{Vin}MQ-75$ (1:2)	0.75:0.25:1.15:0.53	0.75:0.24:1.12:0.68	1100	3000	1800	2.7	4.2	$\frac{23.0}{23.0}$	$\frac{4.9}{4.7}$	$\frac{38.4}{37.2}$
$M^{Vin}MQ-100$ (1:2)	1:0:1.3:0.55	1:0:1.02:0.81	1300	2900	1300	2.2	4.3	$\frac{23.0}{22.9}$	$\frac{4.6}{4.9}$	$\frac{38.2}{37.5}$
$M^{Vin}MQ-50$ (1:1)	0.5:0.53:0.78:0.22	0.48:0.5:0.69:0.17	1500	2600	1100	1.7	2.5	$\frac{28.6}{27.9}$	$\frac{6.1}{6.1}$	$\frac{37.9}{38.1}$
$M^{Vin}MQ-50$ (1:3)	0.5:0.5:2.15:0.85	0.5:0.5:1.21:0.67	16300	80400	10900	4.9	5.3	$\frac{17.5}{15.7}$	$\frac{4.1}{3.4}$	$\frac{38.1}{41.9}$

Исследование возможностей метода для получения винилсодержащих MQ-сополимеров с регулируемым содержанием М- и Q-звеньев проводили на примере $M^{Vin}MQ-50$ с соотношением М/Q-звеньям, равным 1/1 и 1/3 аналогично сополимеру с соотношением 1/2.

По данным ГПХ видно, что с увеличением количества Q-звеньев закономерно увеличивается молекулярная масса и индекс полидисперсности (Рисунок 7, Таблица 4).

Структура сополимеров MQ с соотношением звеньев М/Q от 1/1 до 1/3 соответствует расчетной.

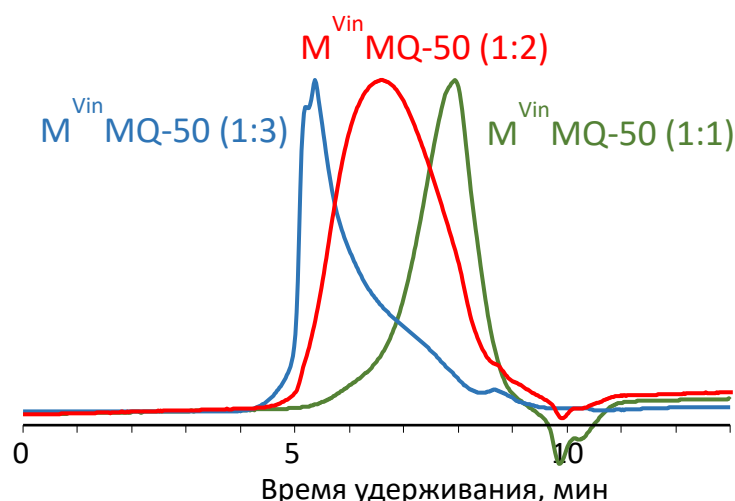


Рисунок 7 – Кривые ГПХ M^{Vin} MQ-50 с соотношением звеньев M:Q 1:1, 1:2, 1:3, соответственно (20 кДа ТГФ)

Таким образом, показано, что поликонденсация в активной среде является перспективным методом получения функциональных MQ-сополимеров, позволяющая регулировать как соотношение M- и Q-звеньев от 1 к 1 до 1 к 3 соответственно, так и количество винильных групп. Показано, что количество гидроксильных групп в синтезированных сополимерах закономерно увеличивается с ростом Q - звеньев в составе.

Химическая модификация тиолами поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винилсодержащих MQ-сополимеров

Модификацию полученных винилсодержащих сополимеров линейного и наногелевого строения, синтез которых описан выше, осуществляли с помощью реакции гидротиирования по радикальному механизму. В качестве модифицирующих агентов для введения атомов серы в структуру сополимеров были использованы как коммерчески доступные соединения, так и синтезированные. В качестве коммерчески доступных соединений были использованы тиоуксусная кислота, 1-декантиол, 1-бутантиол, циклогексилмеркаптан (Рисунок 8). Дополнительно был синтезирован 3-меркаптопропионитрил.

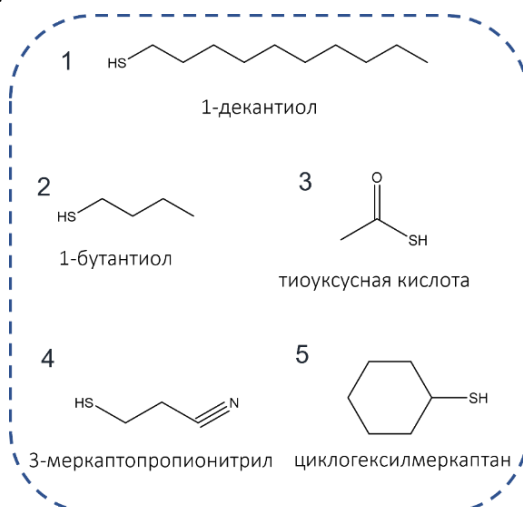


Рисунок 8 - Модифицирующие агенты

Модификацию полученных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов с содержанием функциональных групп от 25 до 50 мол. % проводили в условиях фотохимического

инициирования УФ излучением по схеме, представленной на Рисунке 9. Контроль за реакцией вели с помощью спектроскопии ЯМР ^1H по исчезновению сигналов протонов винильной группы в области 5.77 – 6.10 м.д. (Рисунок 10). Проводили реакцию в течение 4 часов, после чего продукты были выделены и охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H . Все интегральные интенсивности сигналов соответствуют их содержанию в соединениях.

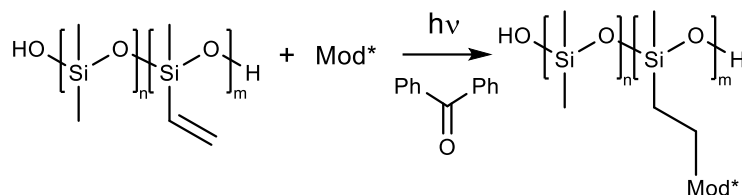


Рисунок 9 – Общая схема модификации поли(диметил)(метилвинил)силоксанов серусодержащими соединениями

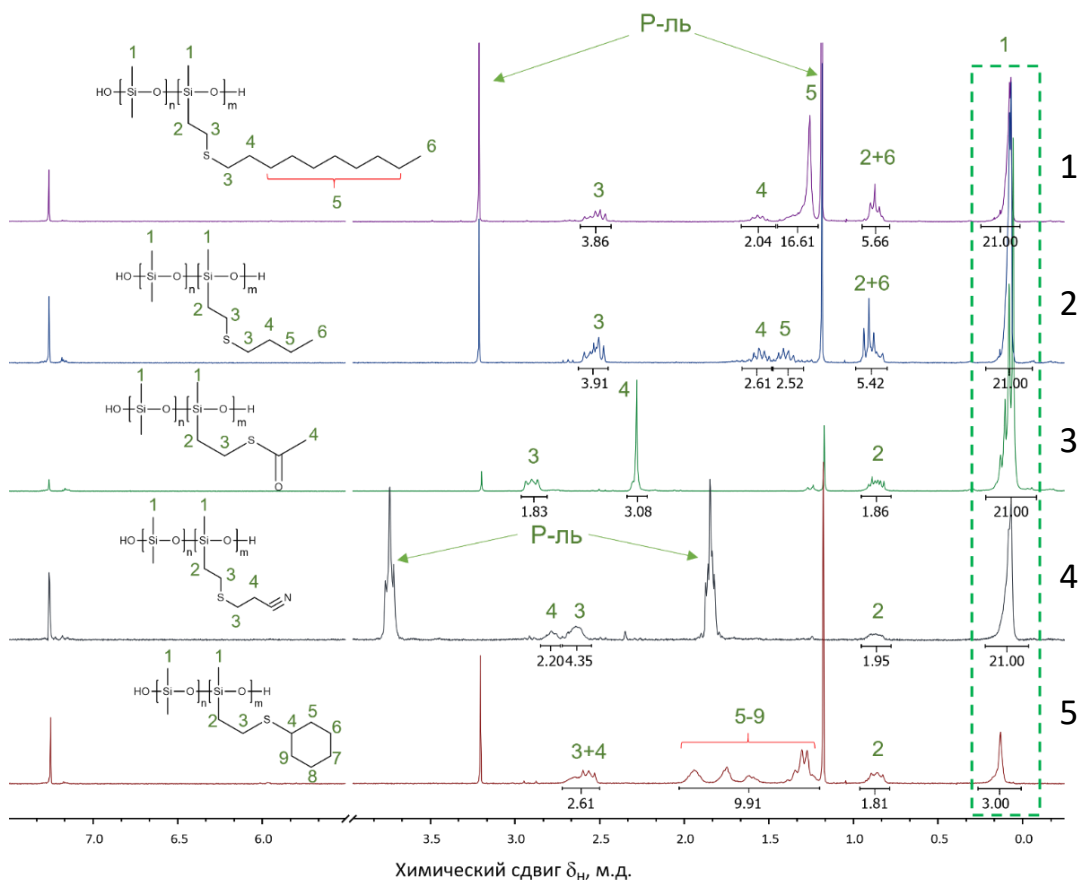


Рисунок 10 – Спектры ЯМР ^1H сополимеров ПДМС-25-Vin (1-4) и ПДМС-100-Vin (5), модифицированных серусодержащими соединениями

Для демонстрации возможности использования синтезированных MQ-сополимеров с содержанием винильных групп от 25 до 100 мол. %, способных к дальнейшим химическим превращениям, также проводили их модификацию серусодержащими соединениями по реакции гидротиилирования 1-декантиолом, тиоуксусной кислотой и 3-меркаптопропионитрилом (Рисунок 11).

3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9), и триметилсилильного MQ-сополимера с соотношением М/Q, равным 1/2, в качестве сшивающего агента и наполнителя. Были получены композиции с соотношением ПДМС/MQ, равным 1/0.2 и 1/0.4 массовых частей до и после термообработки. Значения диэлектрической проницаемости немодифицированных композитов невысоки и находятся в пределах 2.3 - 2.6, механические характеристики демонстрируют высокие значения относительного удлинения при разрыве – 700 – 1200 %, предела прочности от 1 до 3 МПа и модуля Юнга от 0.62 до 1.5 МПа в зависимости от содержания MQ-сополимера и термообработки.

Затем были получены аналогичные композиции с частичной заменой основного ПДМС-каучука на серусодержащий ПДМС, модифицированный бутантиолом, тиюксовой кислотой и 3-меркаптопропионитрилом и содержащий 25 % или 50 % модифицированных звеньев. Данные импедансной спектроскопии полученных ПДМС/MQ композитов показали, что замена 10 % ПДМС марки СКТ на серусодержащий ПДМС-ТАА-25 (с 25 мол. % звеньев, модифицированных тиюксовой кислотой) позволяет увеличить значение диэлектрической проницаемости до 3.6, при этом введение ПДМС-ТАА-50 (с 50 мол. % звеньев, модифицированных тиюксовой кислотой) приводит к увеличению ее значения до 3.4 уже при замене 5 % ПДМС марки СКТ, однако дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к существенному снижению прочностных характеристик композитов, в связи с чем не удастся их измерить. Для обоих модификаторов наблюдается значительное снижение модуля упругости до 0.3 МПа по сравнению с немодифицированными композитами при том же количестве наполнителя. Другие образцы серусодержащих ПДМС не оказывают влияния ни на рост диэлектрической проницаемости, ни на механические характеристики. Также с увеличением количества модифицирующего агента растет относительное удлинение при разрыве, а показатели прочности при растяжении снижаются.

Отсутствие существенного влияния серусодержащих ПДМС на диэлектрическую проницаемость композиций, по-видимому, связано с низким содержанием полярных групп в композите при исследованных соотношениях, и требует модификации непосредственно основного высокомолекулярного каучука.

Другим вариантом модификации ПДМС/MQ-композитов серусодержащими соединениями была частичная (1, 5, 10 %) замена не ПДМС-каучука, а триметилсилильного MQ-сополимера на серусодержащие MQ-аналоги, модифицированные декантиолом или тиюксовой кислотой в количестве 50 и 75 мол. % от М-звеньев в структуре (MQ-dec-50, MQ-dec-75) и 25, 50, 75 и 100 % от М-звеньев в структуре (MQ-ТАА-25, MQ-ТАА-50, MQ-ТАА-75, MQ-ТАА-100) соответственно.

В отличие от модификации композитов серусодержащими ПДМС, в случае серусодержащих MQ-сополимеров, к увеличению диэлектрической проницаемости приводит замена уже 1 % наполнителя на модифицированный серусодержащий аналог. Наилучшие показатели диэлектрической проницаемости среди исследованной выборки образцов (4.8, 4.7 и 4.4) достигаются при замене 5 % MQ-сополимера на MQ-ТАА-50 и MQ-ТАА-100 и 1 % на MQ-ТАА-75, соответственно.

В данном случае также наблюдается тенденция к снижению механических характеристик (относительного удлинения, предела прочности и модуля упругости) при увеличении количества модифицированных тиюксовой кислотой MQ-сополимеров в композиции, при этом содержание серусодержащих звеньев в MQ-сополимерах при одной концентрации в композиции не оказывает значимого влияния на механические

характеристики композитов. В случае введения тиодецильных производных MQ-сополимеров не наблюдается значительного улучшения диэлектрических свойств. Показатели модуля эластичности и прочности при растяжении также остаются в пределах немодифицированных составов в случае MQ-dec-50. В случае MQ-dec-75 при замене 1 % MQ, растет прочность при растяжении, которая в дальнейшем уменьшается с увеличением количества модификатора.

Данные по относительному удлинению при разрыве демонстрируют более высокие показатели по сравнению с немодифицированными составами аналогичного состава.

Как следует из анализа литературы, соотношение ϵ/Y является одним из ключевых параметров, определяющих свойства ДЭА. Для оценки полученных композитов и прогноза их характеристик в качестве мембраны актуатора, был построен график зависимости диэлектрической проницаемости пленок от модуля Юнга (Рисунок 13, Рисунок 14). Черные линии представляют кривые для различных отношений ϵ/Y . Из данных видно, что все пленки, полученные на основе молекулярных композитов, превосходят коммерчески доступный Elastosil 2030 и акрилаты VHB 3M™.

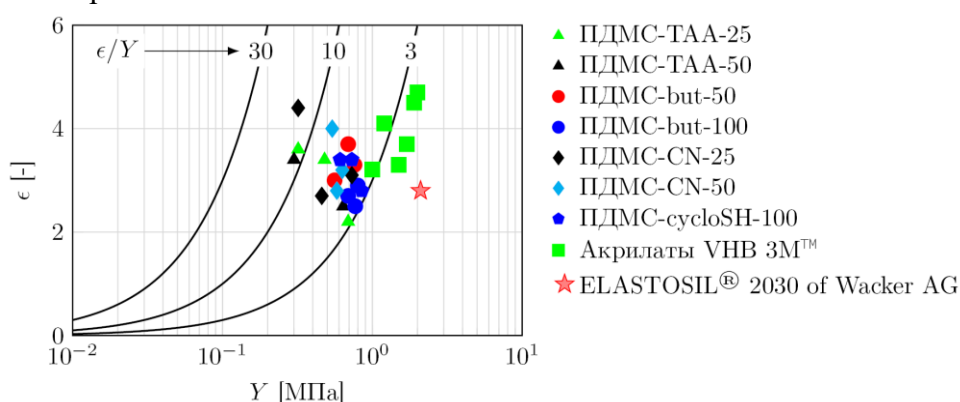


Рисунок 13 – График Эшби зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) от модуля Юнга (Y) для ПДМС/MQ композитов с ПДМС модификаторами

Среди пленок с использованием серусодержащих ПДМС выделяется три состава с использованием ПДМС-TAA-25 (Рисунок 13 ▲), ПДМС-TAA-50 (Рисунок 13 ▲) и ПДМС-CN-25 (Рисунок 13 ◆) в количестве 10 %, 5 % и 10 % в композиции, соответственно. Отношение ϵ/Y в этих случаях превышает 10.

Среди пленок с использованием серусодержащих MQ-сополимеров (Рисунок 14) выделяется также состав с MQ-TAA-50 (Рисунок 14 ■) с заменой 10 % триметилсилильной MQ в композиции, где отношение ϵ/Y находится около 13.

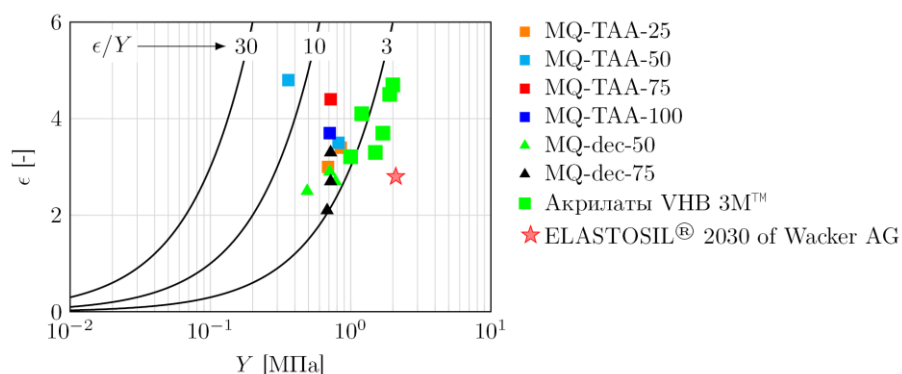


Рисунок 14 – График Эшби зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) от модуля Юнга (Y) для ПДМС/MQ композитов с MQ модификаторами

Таким образом, из приведенных выше данных видно, что на свойства композитов большее влияние оказывает введение небольших количеств модифицированных MQ-сополимеров (10 % от общей массы MQ-сополимера в композиции). Такой эффект может быть связан с большим вкладом модифицированных узлов ПДМС/MQ композитов, которые формируются при введении, например, MQ-ТАА-50.

Практическое применение результатов исследования

Получение совместимых электродов

Одно из главных требований к электродам диэлектрических эластомерных актуаторов заключается в их способности деформироваться в той же мере, что и пленка диэлектрика без потери работоспособности (проводимости). То есть электроды должны иметь достаточную адгезию к материалу мембраны, надежно и долговременно функционировать, сохраняя целостность, хорошую проводимость и т.д.

В данной работе были получены электроды из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и аминированного графена (Gr-NH₂).

Так как нанесенные на пленку ДЭ электроды обладают очень низкой адгезией к ней, что в последствии сказывается на качестве работы актуатора, то совместимые электроды покрывали сверху полимерным покрытием на основе композиции из ПДМС марки СКТН-Е, блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, с триметилсилильной MQ-смолой.

Для проверки влияния покрытия на пробойное напряжение были использованы коммерчески доступный ДЭ Elastosil®Film 2030 с электродами из ОУНТ/Gr-NH₂ — как с изолирующим покрытием, так и без него. Для сравнения были получены ДЭА, с электродами исключительно из ОУНТ. Пробойные напряжения для каждого образца диэлектрика представлены на Рисунке 15а.

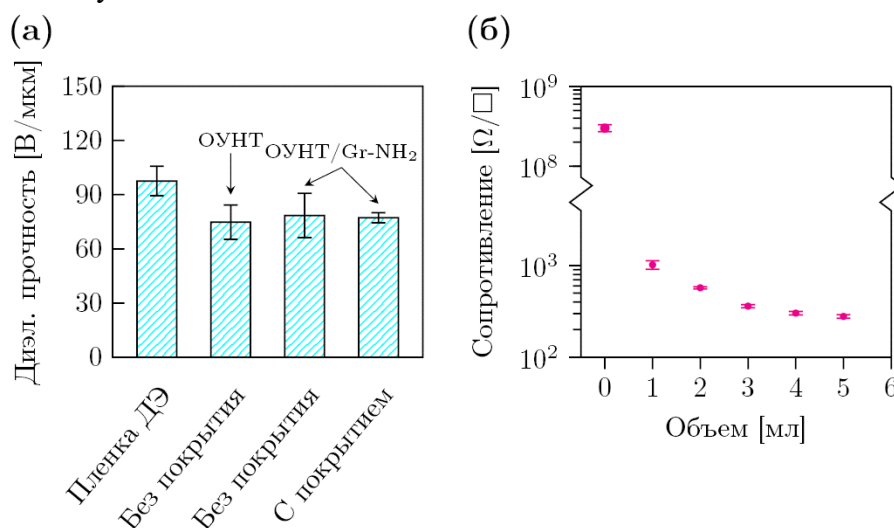


Рисунок 15 – (а) Диэлектрическая прочность (пробойное напряжение) ДЭА с различными гибкими электродами. (б) Удельное поверхностное сопротивление электродов ОУНТ/Gr-NH₂, нанесенных на предварительно растянутую пленку ДЭ, в зависимости от объема распыленной дисперсии. Погрешности соответствуют стандартному отклонению серии измерений

Мембрана диэлектрического эластомера без нанесённых электродов продемонстрировала пробойное напряжение — 98±8 В/мкм. Среди образцов без изолирующего покрытия, пленки с электродами из ОУНТ/Gr-NH₂ продемонстрировали несколько более высокое пробойное напряжение по сравнению с образцами с электродами

только из ОУНТ (79 ± 12 В/мкм против 75 ± 9 В/мкм). А пробойное напряжение ДЭА с изолирующим покрытием оказалось в том же диапазоне, что и у образцов без него, и составило 77 ± 3 В/мкм.

Таким образом выбор гибких электродов на основе ОУНТ/Gr-NH₂ был сделан по следующим причинам: (1) такие ДЭА демонстрировали более высокие пробойные напряжения по сравнению с ДЭА с электродами только из ОУНТ, и (2) дисперсия ОУНТ/Gr-NH₂ в этаноле была более стабильной и содержала меньше агрегатов, чем дисперсия только ОУНТ той же концентрации. Это может объясняться сильным взаимодействием между карбоксильными группами, образовавшимися на поверхности ОУНТ в процессе кислотной обработки, и аминогруппами Gr-NH₂. В результате процесс напыления протекает легко и равномерно, без засорения сопла.

Для оптимизации количества нанесенного электродного материала была проведена калибровка, измеряя удельное поверхностное сопротивление электродов при напылении различных объемов дисперсии (Рисунок 15б). Удельное сопротивление пленки без напыленных электродов составило 2×10^8 Ом/□. После напыления 1 мл дисперсии на ее поверхность сопротивление снизилось в 10^5 раз. При напылении большего объема дисперсии сопротивление продолжало уменьшаться и вышло на постоянный уровень при объеме 5 мл. Таким образом, 5 мл дисперсии оказались оптимальным количеством для электродов.

Надежность ДЭА сильно зависит от межфазного сцепления (адгезии) между пленкой диэлектрика и гибкими электродами. Межфазную адгезию совместимых электродов ДЭА без полимерного покрытия и с покрытием качественно оценивали в ходе проведения скотч-теста (Рисунок 16а). Так, на предварительно растянутую пленку ПДМС наносили слой электродов из ОУНТ/Gr-NH₂, половина которых в последствие была покрыта полимерным составом, а вторая – нет. Далее к поверхности была приклеена скотч лента, плотно прижата и отклеена. На Рисунке 16 видно, что необработанная поверхность, остается на скотч ленте, в то время как поверхность с покрытием остается нетронутой.

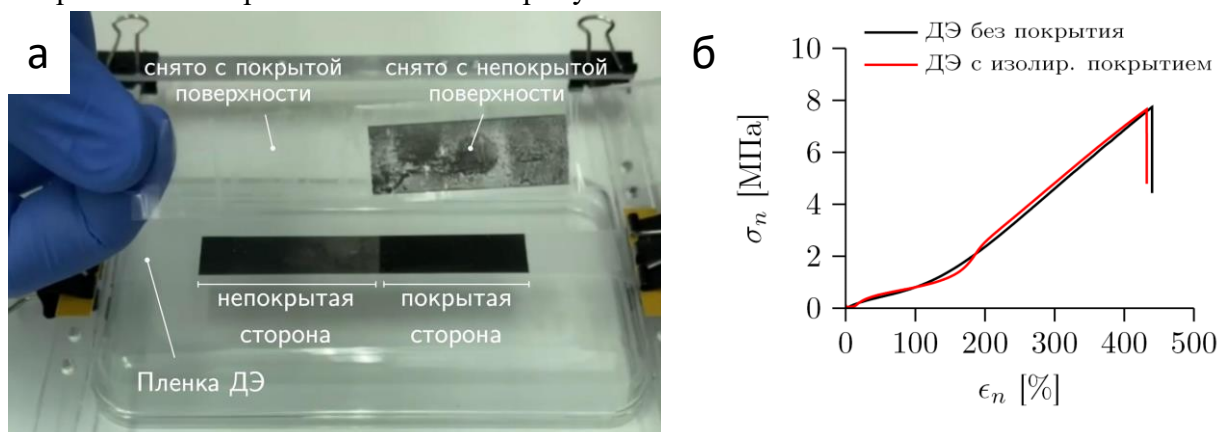


Рисунок 16 – (а) Скотч-тест, (б) кривые напряжение-деформация для исходной пленки ДЭ и пленки с изолирующим покрытием при одноосном растяжении

Далее были исследованы механические свойства пленок ДЭ, покрытых изолирующим слоем. Кривые напряжение-деформация пленки с электродами сравнивали с кривыми исходной пленки ДЭ (Рисунок 16б).

Обе кривые хорошо согласуются по таким параметрам, как модуль Юнга, относительное удлинение при разрыве и прочности при растяжении. Так оба образца демонстрируют удлинение при разрыве около 430 %, модуль Юнга 1 МПа и прочность при растяжении 2.2 МПа.

Получение диэлектрического эластомерного актуатора

Далее стояла задача конструирования кругового актуатора на основе немодифицированного композита и выбранных модифицированных составов и исследованы процессы его актуации. Характеристики полученных пленок сравнили с коммерчески доступным Elastosil 2030.

Для получения самого актуатора использовали два вида конструкций – прямой и обратный (Рисунок 17 а и б, соответственно).

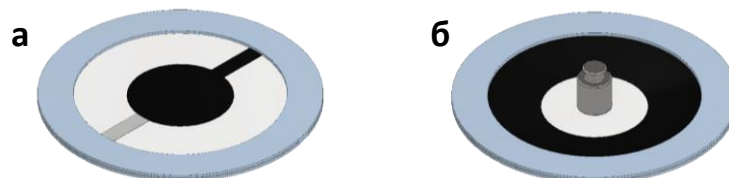


Рисунок 17 – Конструкции кругового диэлектрического эластомерного актуатора

В обоих случаях сборка устройства представляла собой следующие этапы: вначале предварительно равномерно растягивали круглую пленку диэлектрического эластомера диаметром 60 мм и закрепили в жесткой раме (Рисунок 18а). Далее закрепленную пленку ДЭ нагревали до 80 °С и с помощью маски нанесли электроды из ОУНТ/Gr-NH₂ в этаноле с каждой стороны (Рисунок 18б, в). Затем активную область ДЭ закрепляли между двумя жесткими кольцами (с внутренним и внешним диаметром 60 мм и 80 мм соответственно) с медной лентой (Рисунок 18г). Оставшуюся часть пленки ДЭ обрезали, получив в результате круговой диэлектрический эластомерный актуатор (Рисунок 18д).

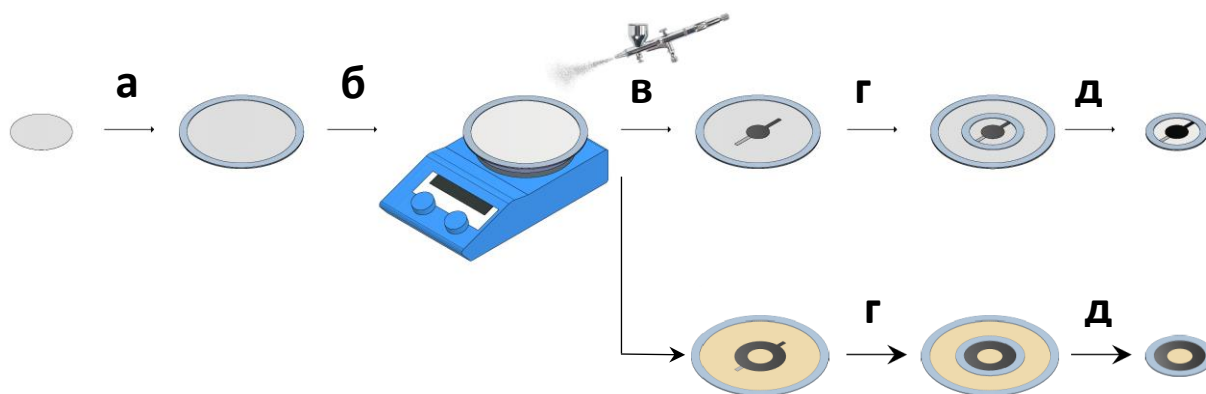


Рисунок 18 – Схема создания кругового актуатора

После сборки устройства для первого вида актуатора проводили исследования изменения площади от приложенного электрического поля (Рисунок 19). В процессе эксперимента постепенно увеличивали приложенное напряжение и измеряли деформацию. При сравнении характеристик актуации кругового диэлектрического эластомерного актуатора, изготовленного из нашей немодифицированной пленки, и коммерчески доступного Elastosil 2030 было показано, что экспериментальные результаты совпадают с теоретическими предсказаниями. Пленки на основе молекулярных композитов показали результат лучше, чем коммерческие силиконовые пленки, с изменением площади, составившей 8.5 %, в то время как изменение площади для актуатора, изготовленного из Elastosil 2030, составило 3.1 %. Однако для деформации потребовались высокие рабочие напряжения, достигающие до 5 кВ для пленки, толщиной 100 мкм.

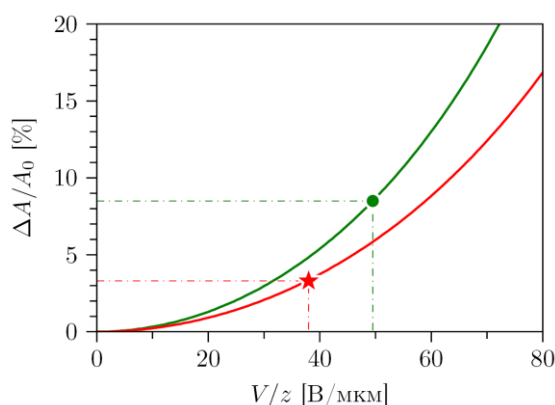


Рисунок 19 - Зависимость изменения площади от приложенного электрического поля для Elastosil 2030 (зеленая), для немодифицированного ПДМС/MQ композита (красная)

Исследования второго вида актуатора проводили путем установления немодифицированного образца в машину для испытаний на растяжение, оснащенную компрессионным механизмом. На ДЭА оказывали сжимающее усилие в 1 Н и выдерживали его в течение 1 часа. Это позволило устранить ползучесть под действием напряжения (наблюдали увеличение деформации $<1\%$ из-за ползучести под действием напряжения) и достичь плато вертикального смещения величиной 10.023 мм. Программа напряжения применялась с использованием постоянного тока. Сначала напряжение повышали до 6 кВ с шагом в 1 кВ, и записывали вертикальное смещение (Рисунок 20а). Было проведено 10 циклов нагружения-разгрузки при 6 кВ.

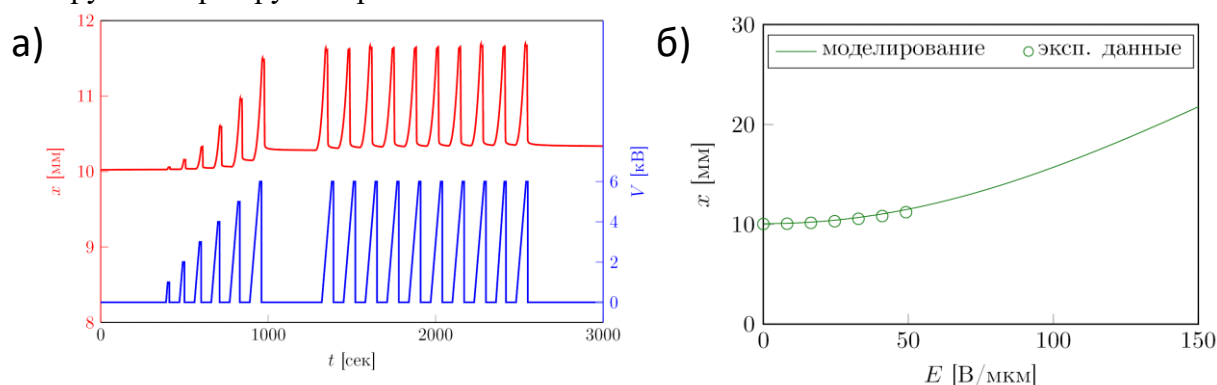


Рисунок 20 - (а) Вертикальное смещение x как функция приложенного напряжения (красная кривая) с течением времени. Синяя кривая отображает соответствующее изменение приложенного напряжения; (б) Вертикальное смещение x как функция номинального электрического поля E

Вертикальное смещение ДЭА увеличивалось с ростом приложенного напряжения. Интересно, что начиная с 5 кВ, ДЭА не возвращался в исходное положение после снятия напряжения, испытывая ползучесть под действием напряжения. Последнее явление хорошо описано в литературе и его можно устранить, приложив к системе максимальное рабочее напряжение. Циклические эксперименты по срабатыванию при 6 кВ подтвердили это, демонстрируя идеально упругие рабочие ходы.

Экспериментальные данные были нанесены на график вместе с теоретической кривой (Рисунок 20б). По оси абсцисс отложена номинальная напряженность электрического поля ($E = V/z_0$), а не приложенное абсолютное напряжение.

В диапазоне до 50 В/мкм экспериментальные данные идеально согласуются с прогнозом модели. Дальнейшие эксперименты ограничиваются способностью наших пленок выдерживать большую напряженность поля.

Также были проведены наглядные эксперименты с модифицированными композитами, используя второй тип конструкции актуатора. Было показано, что при использовании мембраны с модифицированным MQ-сополимеров и отношением ϵ/γ около 6, удалось достичь видимой деформации при более низком напряжении 36 В/мкм (2.9 кВ для пленки толщиной 80 мкм) в сравнении с немодифицированным составом, а использование мембраны с модифицированным MQ-сополимером и отношением ϵ/γ выше 10, позволяет снизить значение напряжения в 2.5 раза до 19 В/мкм (1.5 кВ для пленки толщиной 80 мкм).

Таким образом, было показано, что введение серусодержащих соединений в состав молекулярных композитов позволяет достигать высоких значений ϵ/γ , благодаря которым возможно снижение рабочих напряжений для деформации актуатора.

ВЫВОДЫ

1. Сополиконденсацией диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисилана в активной среде получен ряд поли(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемым содержанием функциональных метилвинилсилоксановых звеньев (от 25 до 100 мол. %), молекулярно-массовыми характеристиками (от 1000 до 20000 Да) и выходом 55-80 %. Показано, что термическая доконденсация в вакууме, в том числе в каталитическом варианте позволяет регулировать молекулярную массу независимо от состава сополимера и с полным сохранением винильных групп.

2. Методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si изучена микроструктура полученных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов. Впервые показано, что в ходе поликонденсации в активной среде образуются продукты, характеризующиеся случайным распределением звеньев ($R \sim 1$), при этом увеличение количества винилсодержащего мономера приводит к увеличению параметра R , тем самым увеличивая тенденцию к чередованию звеньев в сополимере.

3. Методом сополиконденсации тетраэтоксисилана с гексаметил- и дивинилтетраметилдисилоксаном в активной среде синтезированы органорастворимые MQ-сополимеры заданного состава и строения с регулируемым соотношением M/Q -звеньев (от 1/1 до 1/3) и количеством винильных функциональных групп (от 25 до 100 мол. % по отношению к общему количеству M -звеньев). Показано, что количество гидроксильных групп в MQ-сополимерах с ростом Q - звеньев в составе (от 1 до 3) закономерно увеличивается от 1.7 до 4.9 %, а содержание винильных групп и соотношение M/Q -звеньев в сополимерах, определенные с использованием данных элементного анализа, методов ^1H ЯМР- и твердотельной ^{29}Si ЯМР - спектроскопии, соответствуют расчетным значениям.

4. На основе поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винил-содержащих MQ-сополимеров синтезированы серусодержащие полиметилсилоксаны линейной и наногелевой структуры соответственно (в обоих случаях содержание серусодержащих звеньев варьируется от 25 до 100 мол. %), перспективные для регулирования механических и диалектических показателей композиций на основе полидиметилсилоксанового каучука.

5. Впервые синтезированы и исследованы молекулярные композиты на основе высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука (СКТ) и триметилсилильных MQ-сополимеров в качестве основы диэлектрических эластомерных актуаторов. Показано,

что замена уже 1-10 мас. % основных компонентов на серусодержащие линейной или наногелевой структуры позволяет изменять диэлектрические и механические характеристики композитов: снижает модуль Юнга вдвое с 0,62 МПа до 0,30 МПа, при этом диэлектрическая проницаемость увеличивается с 2.3 до 3,4-3.6 и до 4.8 при использовании в качестве добавок линейного серусодержащего ПДМС и MQ-сополимера модифицированных тиюксусной кислотой, соответственно.

6. Получены круглые диэлектрические эластомерные актуаторы на основе немодифицированных и модифицированных серусодержащими производными ПДМС/MQ-композитов. Показано, что при напряжении электрического поля около 50 В мкм⁻¹ изменение площади актуатора на основе немодифицированной композиции составило 8.5 %. Использование в составе композиций серусодержащих полиметилсилоксанов, модифицированных тиюксусной кислотой, позволило снизить рабочие напряжения в 1,5 (для MQ-ТАА-75 с $\varepsilon/Y = 6$) и 2,5 раза (для MQ-ТАА-50 с $\varepsilon/Y = 10$) по сравнению с немодифицированной композицией.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Материалы и конструкции диэлектрических эластомерных актуаторов / И.В. Безсуднов, **А.Г. Хмельницкая**, А.А. Калинина, С.А. Пономаренко // Успехи химии. – 2023. – Т. 92. – № 2. – RCR5070.
2. Synthesis of Vinyl-Containing Polydimethylsiloxane in An Active Medium / **A.G. Khmel'nitskaia**, A.A. Kalinina, I.B. Meshkov, R.S. Tukhvatshin, G.V. Cherkaev, S.A. Ponomarenko, A.M. Muzafarov // Polymers. – 2024. – V. 16. – P. 257.
3. ПДМС/MQ composites as promising materials for dielectric elastomer actuators / **A.G. Khmel'nitskaia**, G.S. Ghazaryan, I.B. Meshkov, A.A. Kalinina, V.G. Shevchenko, S.A. Ponomarenko // ИНЭОС OPEN. – 2025. – V. 8. – DOI: 10.32931/io2570a.
4. A Concise Guide to Silicone-Based Spring-Roll Actuator Assembly / G.S. Ghazaryan, **A.G. Khmel'nitskaia**, I.V. Bezsudnov, A.A. Kalinina, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // Polymers. – 2023. – V. 15. – P. 3908.

Патенты:

1. Полисилоксановые композиции и эластомерные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью на их основе / Тарасенков А.Н., Калинина А.А., **Хмельницкая А.Г.**, Таебенева 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.