

«УТВЕРЖДАЮ»
директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Пономаренко С.А.
«09» сентября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук по диссертационной работе Хмельницкой Алины
Гайфетдиновны «Синтез и модификация полиметил(винил)силоксанов в активной среде и
композиции на их основе»

Диссертационная работа Хмельницкой А.Г. «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов).

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (Протокол №10 от 22.10.2020 г.). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема FFMSM-2021-0004, FFMSM-2024-0001) гранта РНФ №19-73-30028 и №19-73-30028-П.

Хмельницкая А.Г. в 2019 году окончила Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (квалификация – магистр) по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология. В 2024 году окончила аспирантуру в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки». В период подготовки диссертации являлась аспирантом в ИСПМ РАН и работала в Лаборатория синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН (младший научный сотрудник, с 2020 г.) и Лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН (младший научный сотрудник с 2019 г. по 2020 г.).

Научный руководитель:

к.х.н. Калинина А.А., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Отдел синтетических полимеров и полимерных наноматериалов, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией синтеза элементоорганических полимеров.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (протокол № 11 от 09.09.2025 г.).

На заседании присутствовало:

14 членов ученого совета (академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н. Зезин А.А., д.х.н. Шевченко В.Г., д.х.н. Борщев О.В., д.х.н. Лупоносков Ю.Н., к.х.н. Гетманова Е.В., к.х.н. Калинина А.А., к.х.н. Хавпачев М.А., к.х.н. Седуш Н.Г., dr. rer. nat. Литвинов А.Е.).

18 сотрудников ИСПМ РАН: в.н.с. Бузин А.И. с.н.с. Мешков И.Б., м.н.с. Катаржнова Е.Ю., м.н.с. Талалаева Е.В., м.н.с. Дядищев И.В., с.н.с. Пойманова Е.Ю., м.н.с. Чуйко И.А., с.н.с. Тарасенков А.Н., м.н.с. Заборин Е.А., с.н.с. Труль А.А., м.н.с. Титова Я.О., м.н.с. Зиновьев А.В., м.н.с. Борисова Д.М., Гайдаржи В.П., м.н.с. Хмельницкая А.Г., н.с. Быстрова А.В., н.с. Клеймюк Е.А., м.н.с. Пучков А.А.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

к.х.н. Хавпачев М.А.: MQ – что это за полимер, что обозначает эта аббревиатура? Самостоятельно ли были получены модифицированные полимеры, какова их микроструктура? Какова предельно допустимая молекулярная масса ваших полимеров?

д.х.н. Агина Е.В.: соотношение чередующихся звеньев 75/25, как структура влияет на свойства? Можете ли вы сделать выводы как именно структура полученных модифицированных продуктов влияет на диэлектрические и механические свойства?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н.: Приложенное напряжение в ваших актуаторах 50 В/мкм, а пробойное напряжение воздуха 30 кВ/см, нет ли у вас ошибки в единицах измерения? Предлагаю уточнить формулировку в цели работы «...метод активной среды», заменить на «...с использованием активной среды».

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: Какая молекулярная масса у высокомолекулярного каучука, который вы используете при получении композитов? Обратимы ли деформации у ваших пленок? На кривых растяжение – сокращение показать гистерезис. Появляется остаточная деформация? Есть ли течение у получаемых композитов? Как удалось получить $\varepsilon = 4.8$?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н.: у нас в институте была ранее показана высокотемпературная сверхпроводимость, этот эффект был продемонстрирован на тонких пленках эластомеров (Григоров). В измерительной части смотрели ли вы токовую петлю? Какие у вас используются токи? Сколько циклов выдерживают ваши композиционные материалы?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: если есть ток утечки, что происходит с нагреванием образца? Большая деформация, а какие электроды использовали?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.: мне хотелось бы более подробно услышать про исследования с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР? Где проводились исследования?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: какие положения выносятся на защиту?

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие на 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. Автор занимался подготовкой научных публикаций, представлением результатов научной работы на конференциях. Провел интерпретацию данных различных физико-химических методов анализа синтезированных полимеров, включая данные ЯМР и ИК-спектроскопии, ГПХ, элементного анализа.

Достоверность результатов исследования.

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 и ВАК.

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 мол. % 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.

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 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.

Соответствие специальности паспорту научной специальности.

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

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

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

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

4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Полнота изложения материалов диссертации.

Результаты работы были представлены на 12-ти международных и российских 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), (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), (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).

Результаты научных исследований по тематике диссертации опубликованы в 4-х научных статьях в российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных «Scopus», «Web of Science» и RSCI. Получен 1 патент РФ.

Статьи:

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. Khmelnitskaia**, A.A. Kalinina, I.B. Meshkov, R.S. Tukhvatshin, G.V. Cherkaev, S.A. Ponomarenko, A.M. Muzafarov // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – P. 257.
3. PDMS/MQ composites as promising materials for dielectric elastomer actuators / **A.G. Khmelnitskaia**, G.S. Ghazaryan, I.B. Meshkov, A.A. Kalinina, V.G. Shevchenko, S.A. Ponomarenko // ИНЭОС OPEN. – 2025. – Vol. 8. – P. 257.
4. A Concise Guide to Silicone-Based Spring-Roll Actuator Assembly / G.S. Ghazaryan, **A.G. Khmelnitskaia**, I.V. Bezsudnov, A.A. Kalinina, E.V Agina, S.A. Ponomarenko // Polymers. – 2023. – Vol. 15.– P. 3908.

Патенты:

5. 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.

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение.

Диссертационная работа Хмельницкой А.Г. «Синтез и модификация полиметил(винил)силоксанов в активной среде и композиции на их основе» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Хмельницкой А.Г. «Синтез и модификация полиметил(винил)силоксанов в активной среде и композиции на их основе» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
к.х.н.



Гетманова Е.В.