

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук

от 23 октября 2025 года № 14

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – д.х.н., член-корр. РАН, А.Н. Озерин
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

I Прием к защите диссертации А.Г. Хмельницкой на тему: «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

II Прием к защите диссертации Е.А. Заборина на тему: «Синтез и исследование свойств новых полимеров, содержащих аннелированные фрагменты в составе основной цепи или боковых заместителях», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствует 14 членов диссовета из 18, из них очно 9, более 50% от общего числа присутствующих. Необходимый кворум есть.

ФИО	Уч. степень, шифр специальности	Форма участия
Озерин А.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН 02.00.06	очно
Борщев О.В.	д.х.н. 1.4.7	очно
Акопова Т.А.	д.х.н. 02.00.06	очно
Агина Е.В.	д.х.н. 02.00.06	очно
Евтушенко Ю.М.	д.х.н. 02.00.06	очно
Зезин А.А.	д.х.н. 02.00.06	очно
Зеленецкий А.Н.	д.х.н. 02.00.06	дистанционно
Кузнецов А.А.	д.х.н. 02.00.06	очно
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл.-корр. РАН 02.00.06	очно
Серенко О.А.	д.х.н. 02.00.06	дистанционно
Сергеев В.Г.	д.х.н. 02.00.06	дистанционно
Фельдман В.И.	д.х.н. 02.00.06	дистанционно
Чвалун С.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН 02.00.06	дистанционно
Шевченко В.Г.	д.х.н. 02.00.06	очно

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н. Борщева Олега Валентиновича, д.х.н. Акоповой Татьяны Анатольевны, д.х.н. Евтушенко Юрия Михайловича, утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) № 13 от 10 октября 2025 г., ознакомилась с диссертацией Хмельницкой Алины Гайфетдиновны на тему «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе».

По результатам рассмотрения диссертации «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Хмельницкой Алины Гайфетдиновны посвящена синтезу поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, представляющей собой избыток безводной уксусной кислоты, модификации полученных соединений тиольными производными, получению и исследованию новых эластомерных материалов для высокотехнологичных применений на их основе. **Главным результатом работы** является синтезированный автором 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 %, полученный сополикоденсацией диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисилана в активной среде. 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. 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. Методом сополикоденсации 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. На основе поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винилсодержащих 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 диэлектрических показателей композиций на основе полидиметилсилоксанового каучука. 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 тиоуксусной кислотой, соответственно. 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 тиоуксусной кислотой, позволило снизить рабочие напряжения в 1,5 (для MQ-ТАА-75 с $\epsilon/Y = 6$) и 2,5 раза (для MQ-ТАА-50 с $\epsilon/Y = 10$) по сравнению с немодифицированной композицией.

Актуальность работы

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 является актуальной фундаментальной задачей. В кремнийорганической химии такими функциональными матрицами являются полидиметилсилоксаны (ПДМС), содержащие гидридные и винильные группы у атомов кремния, распределенные по цепи или в терминальном положении. Введение большего количества метилвинилсилоксигрупп, распределенных по цепи, не находит широкого практического применения в связи со сложностью контроля их дальнейшей модификации посредством реакции гидросилилирования. Распространение процессов радикального

тиол-ен присоединения, или гидротииолирования, протекающего путем присоединения тиолов к непредельной связи, на химию силиконов 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 гидротииолирования 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. Таким образом, учитывая современные тенденции перехода на бесхлорную химию, исследование Хмельницкой А.Г., посвященное разработке эффективных и экологичных методов синтеза винилсодержащих ПДМС матриц и MQ-сополимеров с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и числом функциональных групп, является актуальным.

Цель диссертационной работы Хмельницкой А.Г. заключается в разработке 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.

Научная новизна полученных результатов. 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. %. 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 ($R > 1$). 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. Впервые предложены и исследованы молекулярные композиты на основе высокомолекулярного ПДМС каучука и серусодержащих линейных и MQ-сополимеров с целью создания диэлектрических эластомерных актуаторов. 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 значимость работы заключается в том, что 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.

Практическая значимость работы заключается в том, что 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.

Комиссия отмечает, что диссертация Хмельницкой А.Г. соответствует пунктам 2 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 4 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и 1 патента. Материалы работы также были представлены в виде 12 докладов (устных и стендовых) на всероссийских и международных 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. (в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

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

Постановили:

1. Принять к защите диссертационную работу Хмельницкой А.Г. на тему «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Лахтина Валентина Георгиевича, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории композиционных материалов и особо чистых компаундов Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (АО "ГНИИХТЭОС"), г. Москва;

Максимкина Алексея Валентиновича, кандидата физико-математических наук, заведующего 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.

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

4. Назначить срок защиты – 25 декабря 2025 года.

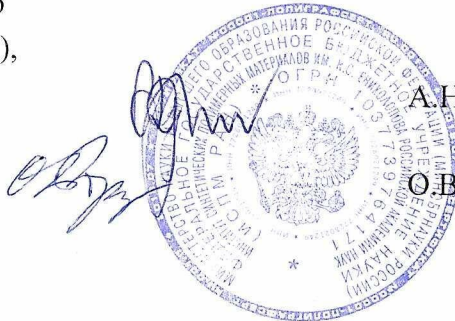
5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

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

Ученый секретарь, д.х.н.



А.Н. Озерин

О.В. Борщев