

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хмельницкой Алины Гайфетдиновны «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.

Диссертационная работа посвящена разработке новых синтетических подходов для получения функциональных матриц на основе полидиметилсилоксанов и MQ-сополимеров, позволяющих контролировать структуру полимерной сетки на молекулярном уровне. Различными методами поликонденсации были получены линейные α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксаны, диметилвинилсилильные MQ-сополимеры и проведена их контролируемая модификация серусодержащими соединениями. На основе полученных продуктов, путем последовательного смешения, были получены молекулярные композиты.

В диссертационной работе был использован широкий спектр различных методов исследований (ЯМР, ГЖХ, ГПХ, ИК, ДСК и др.) для анализа и интерпретации полученных веществ на каждом этапе их синтеза и модификации. Для полученных молекулярных композитов были измерены механические и диэлектрические свойства. Было продемонстрировано, что использованные подходы позволяют регулировать молекулярную массу, содержание и положения винилфункциональных групп в структуре полученных эластомерных композиций. Показано, что малые концентрации серусодержащих компонентов в эластомерных материалах оказывают значительное влияние на диэлектрическую проницаемость и механические свойства молекулярных композиций.

Актуальность работы и ее практическая значимость не вызывают сомнения. Разработанные бесхлорные методы синтеза силоксанов и диметилвинилсилильных MQ-сополимеров обеспечивают высокий выход, с контролируемым содержанием и распределением модифицирующих компонентов. Полученные молекулярные композиты обладают уникальными свойствами и могут найти применение для

создания на их основе высокопроизводительных электроактивных полимерных актуаторов.

Диссертация изложена на 154 страницах, состоит из 3 глав, содержит 63 рисунка, 19 таблиц, список литературы включает 181 источник.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор, посвященный современным методам получения полиорганосилоксанов, описаны основные принципы работы диэлектрических эластомерных актуаторов и рассмотрены способы повышения производительности актуаторов за счет увеличения диэлектрической проницаемости, снижения модуля упругости и толщины для эластомерных пленок. В литературном обзоре акцент был сделан на способах увеличения диэлектрической проницаемости эластомерных пленок, как одной из главных задач диссертационной работы.

В экспериментальной части исследований описаны все использованные исходные реагенты, описаны методы и режимы исследований исходных компонентов, промежуточных продуктов синтеза и готовых эластомерных композитов.

В рамках главы «Обсуждение результатов» детально и систематически исследованы процессы синтеза функциональных полисилоксанов методами бесхлорной поликонденсации в активной среде. Полученные результаты обладают высокой научной ценностью и экспериментальной обоснованностью.

С использованием выбранной методологии поликонденсации алкоксисиланов в активной среде автором разработаны методы селективного получения α,ω -дигидроксиполи(диметил)(метилвинил)силоксанов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками от 1000 до 20000 Да, свободных от циклических примесей, и содержанием функциональных метилвинилсилоксановых звеньев соответствующим соотношению исходных реагентов. Несомненным достоинством работы является комплексный анализ структуры полученных продуктов как циклического, так и линейного строения с использованием ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{29}Si и гель-проникающей хроматографии в случае линейных сополимеров и ГХ-МС в случае циклических. Такой подход позволил убедительно доказать соответствие состава расчетному, но и охарактеризовать микроструктуру полученных линейных сополимеров.

Использование аналогичного синтетического подхода для получения MQ-сополимеров позволило получить бесхлорными методами ряд винилсодержащих MQ-сополимеров с регулируемым содержанием винильных групп и соотношением М- и Q-звеньев. Важным результатом является подтверждение композитной природы синтезированных MQ-сополимеров. По сути разработанные методы получения винилсодержащих линейных полидиметилсилоксанов в качестве матриц и MQ-наногелей, перспективных в качестве молекулярных наполнителей, способных к дальнейшей модификации, открывают новые возможности для направленного молекулярного дизайна силиконовых эластомерных материалов, перспективных для различных высокотехнологичных применений.

Получение эластомерных композиционных материалов проводили последовательным смешением расчетных количеств синтетического каучука термостойкого марки СКТ, предварительно модифицированного по концам 3-аминопропилтриэтоксисиланом, триметилсилилильной MQ-смолы и синтезированных ПДМС или M^{Vin} MQ-сополимеров.

Для создания опытных образцов электроактивных актуаторов были выбраны две эластомерные пленки: коммерчески доступный ДЭ Elastosil®Film 2030 и ПДМС/MQ композит. Для формирования мягких электродов была приготовлена суспензия, на основе одностенных углеродных нанотрубок и аминированного графена. Суспензию наносили через трафарет на поверхность эластомерной пленки, высушивали и наносили защитное покрытие на основе ПДМС/MQ в соотношении 9:1. При отработке методики нанесения были измерены электрическое напряжение на пробой эластомера, в зависимости от состава мягких электродов, и удельное сопротивление электродов на поверхности эластомерной пленки, в зависимости от объема распыленной дисперсии. Была продемонстрирована высокая адгезия мягких электродов и отсутствие их влияния на механическое поведение эластомерных пленок (если электрод выступает в качестве армирующего компонента – это ухудшает производительность актуатора).

На опытных образцах электроактивных актуаторов были измерены следующие характеристики: изменение площади активной части актуатора и смещение актуатора под постоянной нагрузкой от приложенного электрического

поля. Во всех случаях характеристики электроактивных актуаторов на основе ПДМС/MQ композитов превосходили аналогичные устройства на основе ДЭ Elastosil®Film 2030, за счет достижения более высоких значений соотношения диэлектрической проницаемости к модулю упругости.

Основные результаты работы опубликованы в 4 рецензируемых научных изданиях, также получен 1 патент на изобретение, соответствующий тематике диссертации.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы не вызывает сомнений. Научная новизна и практическая значимость очевидны, ряд результатов получен впервые. Сделанные в диссертационной работе основные выводы не вызывают возражений, логичны и обоснованы. Хотелось бы отдельно отметить наиболее важные, по моему мнению, результаты диссертационной работы:

- разработанные бесхлорные методы синтеза силоксанов и диметилвинилсилильных MQ-сополимеров обеспечивают высокий выход (55-80 %), с контролируемым содержанием и распределением модифицирующих компонентов

- впервые синтезированы и исследованы молекулярные композиты, с уникальным соотношением диэлектрической проницаемости к модулю упругости, которое так важно для создания высокопроизводительных актуаторов на основе диэлектрических эластомеров.

В качестве замечаний к диссертационной работе можно отнести следующее:

- при получении олигометилвинилсилоксанов в работе автор использует мономеры с различными алкокси-группами, которые потенциально имеют разные скорости гидролиза. В работе не отражено, влияет ли приведение к одинаковой функциональности мономеров на динамику процесса, состав реакционной смеси. Проводились ли такие исследования или различная функциональность мономеров не оказывает влияния на процесс поликонденсации?

- с какой целью автор блокировал сополимеры до увеличения их молекулярной массы с целью их исследования? Известно, что ПДМС каучуки довольно долго сохраняют свои характеристики с течением времени. Если полученные в данной работе сополимеры имеют тенденцию к изменению молекулярно-массовых

характеристик, то неплохо было бы привести ориентировочные эксплуатационные характеристики.

- в диссертационной работе есть ряд неточностей и опечаток, например в экспериментальной части указан один состав композиционных материалов (последовательное смешение расчетных количеств синтетического каучука термостойкого (СКТ), блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, триметилсилилильной MQ-смолы и модифицированных ПДМС или $M^{Vin}MQ$ -сополимеров). В автореферате приведены три состава композиционных материалов, отличающихся выбранным типом ПДМС каучука и MQ-сополимеров. В автореферате написано, что прочность при растяжении 2,2 МПа, а на рисунке 16 (б) предел прочности более 6 МПа. В тексте автореферата написано «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 %». На рисунке 19 в автореферате и диссертации все наоборот. На рисунке 20 в левой части схемы не отображены функциональные винильные группы.

- в экспериментальной части диссертации отсутствует описание способа нанесения полученной дисперсии из углеродных нанотрубок на поверхность эластомера. Также не приведено, каким образом наносилось изолирующее покрытие на электроды.

- На рисунке 14 в автореферате, необходимо дать пояснение для приведенного графика Эшби. Откуда взяты черные кривые, и что означают цифры 3, 10 и 30?

- почему пробойное напряжение было исследовано на коммерчески доступном ДЭ Elastosil®Film 2030 с электродами из ОУНТ/Gr-NH₂. Почему не на эластомерах, которые вы получили? Зачем нужно были исследовать на эластомере с электродами?

- при изготовлении актуаторов, на какую величину предварительно растягивали эластомеры? коммерчески доступный ДЭ Elastosil®Film и эластомерных композиций были растянуты на одинаковую величину?

- отсутствуют качественные исследования микроструктуры полученных модифицированных эластомерных пленок. Известно, что микропористость пленок оказывает значительное влияние на диэлектрическую прочность.

Однако сделанные замечания не снижают значимость проведенного исследования. В целом автором работы проведено комплексное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования. Полученные данные не вызывают сомнений и имеют высокую научную и практическую значимость. Работа полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения (химические науки) по п. 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, п. 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. п. 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. п. 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.

Представленная диссертационная работа Хмельницкой А.Г. «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе» по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Работа соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 01 января 2025 г.), а ее автор, Алина Гайфетдиновна Хмельницкая, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Максимкин Алексей Валентинович



« 3 » декабря 2025 г.

кандидат физико-математических наук (01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»), заведующий Лабораторией управляемых бионических систем ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет)

E-mail: maksimkin_a_v@staff.sechenov.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Первый московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет). Адрес: 119048, город Москва, Трубецкая ул, д. 8 стр. 2. E-mail: rectorat@staff.sechenov.ru; тел.: 8 (495) 609-14-00, сайт организации: <https://www.sechenov.ru/>.

Подпись к. ф.-м. н., заведующего Лабораторией управляемых бионических систем Максимкина Алексея Валентиновича «**заверяю**»

Ученый секретарь ученого совета ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), д.м.н., профессор



/ Ольга Николаевна Воскресенская

Почтовый адрес образовательной организации: 119048, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

Контактный телефон: 8(499)248-53-83

E-mail:

telyshev_d_v@staff.sechenov.ru