

УТВЕРЖДАЮ

директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
д.х.н., профессор,
академик РАН



Максимов А.Л.

« 08 » декабря 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 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 (химические науки).

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Хмельницкой Алины Гайфетдиновны посвящена решению актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития современных технологий, – созданию синтетических подходов к получению новых силиконовых материалов с заданными диэлектрическими и механическими свойствами для высокотехнологичных применений, в частности, для диэлектрических эластомерных актуаторов (ДЭА), используемых в мягкой робототехнике. Современные коммерчески доступные силиконовые материалы обладают существенным недостатком – низкой диэлектрической проницаемостью, что требует использования высоких рабочих напряжений и ограничивает их практическое применение в ДЭА. Этот факт обуславливает актуальность проведенного исследования, как с фундаментальной, так и практической точки зрения. Предложенный в работе новый, экологичный

бесхлорный подход к синтезу функциональных полисилоксанов, основанный на использовании «активной среды» (избытка уксусной кислоты), полностью соответствует современным тенденциям «зеленой» химии и позволяет получать продукты с регулируемой молекулярной структурой, что является несомненным преимуществом по сравнению с традиционными методами.

Отдельно следует отметить междисциплинарный характер проведенного исследования: от синтеза и модификации исходных полимерных компонентов, получения материала и исследования его диэлектрических и механических характеристик до конструирования конкретного устройства на основе полученного материала.

Содержание и структура работы. Диссертация структурно выдержана и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Объем диссертации составляет 154 страницы, включая 63 рисунка и 19 таблиц и 181 ссылку.

Во введении четко сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Автор аргументированно обосновывает актуальность темы, акцентируя внимание на необходимости выбора бесхлорных методов синтеза для получения полисилоксанов и их модификации для создания функциональных материалов для диэлектрических эластомерных актуаторов (ДЭА). Четко прослеживается логика исследования от постановки цели и задач – к формулированию научной новизны, обусловленной разрабатываемыми новыми синтетическими подходами полисилоксанов линейного и наногелевого строения, и далее – к определению теоретической и практической значимости.

Первая глава – «Литературный обзор» отражает глубокое понимание автором современного состояния проблемы. Автор не ограничивается простым перечислением известных методов синтеза полиорганосилоксанов, а проводит их сравнительный анализ, детально рассматривая как традиционные, так и современные бесхлорные подходы, в частности, метод поликонденсации в активной среде. Такой анализ позволил автору выявить отсутствие работ по синтезу в активной среде

винилсодержащих полисилоксанов, а также четко сформулировать научную новизну. Особое внимание уделено применению полисилоксанов в ДЭА, модификации полярными группами (например, цианопропильными, сульфонильными) и композитам с дисперсными наполнителями (TiO_2 , BaTiO_3 , углеродные нанотрубки). Автор убедительно показывает, что концепция молекулярных ПДМС/MQ-композитов перспективна: в отличие от гетерофазных наполненных систем такие композиты позволяют на молекулярном уровне управлять свойствами материала, что является ключевым для создания ДЭА. Представленный литературный обзор носит системный характер и отличается комплексным подходом к анализу литературных источников.

Экспериментальная часть (**Глава 2**) содержит детальное описание методов синтеза, очистки и анализа полученных соединений. Используются современные физико-химические методы исследования (ЯМР, ГПХ, ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК и др.), что обеспечивает полноту и воспроизводимость эксперимента.

Раздел «Обсуждение результатов» (**Глава 3**) посвящен синтезу новых полисилоксанов в активной среде, их модификации тиолами и созданию на их основе функциональных эластомерных композитов. В разделе изучены физико-химические, диэлектрические и механические свойства новых материалов и доказана их эффективность в качестве мембран для диэлектрических эластомерных актуаторов.

В части, посвященной синтезу и изучению свойств линейных поли(диметил)(метилвинил)силоксанов и винилсодержащих MQ-сополимеров автор раскрывает потенциал метода поликонденсации в активной среде для получения целевых полимеров с заданными молекулярными параметрами.

Последующая модификация полисилоксановых продуктов тиолами с использованием УФ-инициируемой тиол-ен реакции, проходит с практически количественными выходами, что подтверждает высокую реакционную способность созданных винилсодержащих матриц и открывает широкие возможности для управления свойствами полученных продуктов. Создание композитов на основе синтезированных полимеров показало, что введение всего 1-10 % модифицированных звеньев в линейные или MQ-сополимеры кардинально влияет на целевой показатель – соотношение диэлектрической проницаемости и модуля Юнга. Это позволяет не просто

улучшить свойства получаемых ДЭ, а решить главную проблему ПДМС-эластомеров для ДЭА – добиться высокого значения диэлектрической проницаемости при сохранении низкого модуля упругости, благодаря чему возможно снижать рабочие напряжения. При этом созданы предпосылки для дальнейших исследований по молекулярной настройке этих параметров в рамках выбранной синтетической основы. Практическая реализация в виде диэлектрического эластомерного актуатора продемонстрировала, что применение предложенных серусодержащих композиций позволяет в 1.5–2.5 раза снизить рабочее напряжение актуатора для достижения сопоставимого механического отклика по сравнению с не модифицированным композитом и коммерческим аналогом.

Таким образом, раздел «Обсуждение результатов» представляет собой целостное, логически выстроенное исследование.

Достоверность результатов

Результаты, представленные в диссертации, отличаются высокой степенью достоверности, что подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов исследования (ЯМР ^1H , ^{29}Si , ИК-спектроскопия, ГПХ, ТГА, ДСК, элементный анализ и др.), согласованностью данных, полученных различными методами, публикацией основных результатов в рецензируемых российских и международных изданиях.

Практическая значимость работы заключается в разработке экологичных и масштабируемых методов синтеза функциональных полисилоксанов, создании новых композиционных материалов с улучшенными диэлектрическими и механическими свойствами. Автором был разработан и изготовлен диэлектрический актуатор на основе новых полисилоксанов, превосходящий по ключевым параметрам аналоги на основе лучших коммерческих полимеров. Результаты работы могут быть использованы в производстве мягкой робототехники и специализированных покрытий. Следует отметить, что потенциал проведенного исследования не ограничивается решением задачи создания эффективных ДЭА, поскольку в работе заложены фундаментальные основы для регулирования свойств силоксановых эластомеров на молекулярном уровне

с использованием современных экологически безопасных методов синтеза и концепции макромолекулярного наполнения в качестве альтернативы гетерофазному наполнению.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях, в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых WoS, Scopus, входящих в список RSCI, и 1 патенте, а также представлены в виде докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Содержание 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.

Замечания и рекомендации к диссертационной работе, возникшие при прочтении:

1. Из текста и выводов к диссертации сложно оценить какие структуры синтезированных полимеров автор считает наиболее перспективными для

применения в ДЭА. Как коррелирует химическая структура модифицированного мономерного звена с диэлектрическими и механическими свойствами материалов?

2. Рекомендуется провести дополнительные исследования долговечности и циклической стабильности актуаторов в различных условиях эксплуатации.

3. Приведённые кривые ГПХ построены в координатах «сигнал детектора – время элюирования», однако время элюирования зависит от конкретной хроматографической системы, поэтому корректнее было бы откладывать по оси абсцисс молекулярные массы, а не время элюирования.

4. Было бы полезно привести помимо графиков Эшби зависимости, демонстрирующие влияние химической структуры на диэлектрическую проницаемость и модуль Юнга полимеров.

5. Автор не комментирует почему на рисунке 40 диссертации (рисунок 19 автореферата) кривые ГПХ $M^{Vin}MQ-50$ с соотношением звеньев $M:Q$ 1:1, 1:3 имеют асимметричную форму, а распределение для полимера состава 1:2 соответствует нормальному распределению?

6. В подписи к рисунку 61, по-видимому, допущена ошибка. Судя по описанию к рисунку полимеру Elastosil 2030 соответствует красная кривая, а ПДМС/MQ – зеленая.

Указанные в отзыве замечания и рекомендации не снижают высокую научную новизну, практическую и теоретическую значимость диссертационной работы, представленной к защите.

Заключение

Диссертация Хмельницкой А.Г. «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе» представляет собой завершённое научное исследование, отвечающее критериям оригинальности, новизны и практической значимости. Автор демонстрирует высокую квалификацию, глубокие знания в области химии полимеров и умение решать сложные научные задачи. Проведённое исследование, его результаты и оформление диссертации полностью

соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям 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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Отзыв ведущей организации обсужден на заседании полимерной секции Ученого Совета ИНХС РАН, протокол №14 от 02 декабря 2025 г.

Отзыв подготовил:

Борисов Илья Леонидович

доктор химических наук (специальность 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (хим. науки)), ведущий научный сотрудник

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

Должность: ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран
ИНХС РАН

Контактные данные: 8 (495) 952-59-27, boril@ips.ac.ru

Сайт организации: <http://www.ips.ac.ru/>

Электронная почта организации: <mailto:director@ips.ac.ru>

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т., 29 строение 2

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Ильи Леонидовича Борисова заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, доктор химических наук, доцент



Ю.В. Костина

МП

08.12.2025