

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «25» декабря 2025 г. № 16

О присуждении Хмельницкой Алины Гайфетдиновне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 23 октября 2025 года, протокол № 14, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Хмельницкая Алина Гайфетдиновна, 1995 года рождения, в 2019 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» с квалификацией «магистр». С 2020 г. по 2024 г. проходила обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2021-2023 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов, ИСПМ РАН.

Диссертационная 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), была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 09 сентября 2025 г., протокол № 11.

Научный руководитель – Калинина Александра Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт 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.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., ведущим научным сотрудником лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН, Борисовым Ильей Леонидовичем, и утвержденном директором ИНХС РАН, д.х.н., профессором, академиком РАН, Максимовым Антоном Львовичем, отмечает актуальность диссертационной работы Хмельницкой Алины Гайфетдиновны, посвященной созданию синтетических подходов к получению новых силиконовых материалов с заданными диэлектрическими и

механическими свойствами для высокотехнологичных применений. Предложенный в работе новый, бесхлорный подход к синтезу функциональных полисилоксанов, основанный на использовании процессов «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.

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.

В работе представлены синтез новых полисилоксанов в активной среде, их модификация тиолами и создание на их основе функциональных эластомерных композитов. Раскрыт потенциал метода поликонденсации в активной среде для получения целевых полимеров с заданными молекулярными параметрами. Последующая модификация полученных 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-сополимеров кардинально влияет на целевой показатель – соотношение диэлектрической проницаемости и модуля Юнга. Это позволяет не просто улучшить свойства получаемых диэлектрических эластомеров (ДЭ), а решить главную проблему ПДМС-эластомеров для диэлектрических эластомерных актуаторов – 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.

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 потенциально могут быть использованы в производстве мягкой робототехники и специализированных покрытий. Следует отметить, что потенциал проведенного исследования не ограничивается решением задачи создания эффективных диэлектрических эластомерных актуаторов, поскольку в работе заложены фундаментальные

основы для регулирования свойств силоксановых эластомеров на молекулярном уровне с использованием современных экологически безопасных методов синтеза и концепции молекулярного 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 пп. 2, 3, 4 и 9.

Замечания и рекомендации, 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. Приведенные 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 $M:Q$ 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.

Диссертация Хмельницкой А.Г. «Синтез поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе» представляет собой завершенное 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. Проведенное 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).

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв д.х.н., профессора кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Кирилина Алексея Дмитриевича, положительный, не содержит вопросов и замечаний.

2. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории печатной

и кремниевой микроэлектроники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Пилюшенко Константина Сергеевича, положительный. Содержит следующие вопросы:

- 1) Непонятно обоснование выбора композиции ОУНТ/аминированный графен (Gr-NH_2) в качестве материала электродов. Что указывало на синергетический эффект между этими двумя материалами, помимо указанной стабильности дисперсии?
- 2) В ходе исследований пленки на основе молекулярных композитов показали выдающуюся деформацию (8.5% против 3.1% у коммерческого аналога). С другой стороны, для достижения этой деформации потребовались чрезвычайно высокие рабочие напряжения (до 5-6 кВ), что является серьезным недостатком для практического применения. Не связано ли изначально высокое рабочее напряжение с низкой диэлектрической проницаемостью немодифицированного композита?

3. Отзыв к.т.н., старшего научного сотрудника лаборатории композиционных кремнийорганических материалов и особо чистых компаундов АО ГНИИХТЭОС, Рускол Ирины Юрьевны, положительный. Содержит следующие замечания:

- 1) Автор утверждает, что полученные в результате модификации тиолами олигосилоксаны линейного и наногелевого строения были выделены и охарактеризованы спектроскопией ЯМР, но на рисунках 10 и 12 приведены спектры растворов указанных соединений, что не дает возможности судить об их чистоте;
- 2) На рисунке 19 легенда вводит читателя в заблуждение, так как полностью противоречит описанию, данному в тексте автореферата;

В таблице 4 перепутаны теоретические и экспериментальные значения элементного состава сополимера $\text{M}^{\text{Vin}}\text{MQ-50}$ (1:3) в последней строчке таблицы.

Соискатель Хмельницкая Алина Гайфетдиновна по теме диссертации имеет 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также 1 патент РФ. Основные результаты работы были представлены на 12 российских и международных конференциях различного уровня в виде устных и стендовых докладов.

В диссертации Хмельницкой Алины Гайфетдиновны не содержатся сведения, представляющие государственную тайну, сведения, подлежащие засекречиванию, сведения, составляющие служебную или коммерческую тайну, препятствующие открытой публикации.

Работы 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. Khmelnitskaia, 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. 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. – V. 8. – DOI: 10.32931/io2570a.
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. – V. 15. – P. 3908.

Патент:

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.

Выбор В.Г. Лахтина в качестве официального оппонента, а также

выбор ведущей организации обусловлен компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области синтеза, модификации и исследования свойств элементоорганических, и в частности, кремнийорганических соединений. **Выбор А.В. Максимкина в качестве официального оппонента обусловлен** его компетентностью и наличием научных публикаций в области исследования свойств и применения эластомерных материалов для создания актуаторов.

Диссертационная работа Хмельницкой Алины Гайфетдиновны посвящена синтезу поли(диметил)(метилвинил)силоксанов в активной среде, представляющей собой безводную уксусную кислоту, 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 сополиконденсацией 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 (коэффициент микрогетерогенности цепи $R \sim 1$), при этом увеличение количества винилсодержащего мономера приводит к увеличению параметра R , тем самым увеличивая тенденцию к чередованию звеньев в сополимере. 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 М-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 М/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 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. 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 масс. % 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 $50 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ 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 $\epsilon/\gamma = 6$) и 2,5 раза (для MQ-ТАА-50 с $\epsilon/\gamma = 10$) 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 гидротиолирования, 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 продуктов. Поэтому, фактически, конечная структура, состав и свойства, модифицированного по реакции гидротиолирования 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 масс. %. 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.

Диссертация Хмельницкой А.Г. соответствует пунктам 2 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Какой физический смысл графиков Эшби? Диэлектрическая проницаемость ведь не зависит от модуля Юнга. Почему изображены гиперболические кривые? Какой смысл в этих кривых? Сами диаграммы — это корреляционные зависимости, а что означают кривые для соотношения 3, 10, 30? Что они дают для исследователя и как ими можно воспользоваться?
2. Вы вводите серусодержащие соединения в цепь, а есть ли эффект именно от атома серы на диэлектрические свойства композитов?
3. Проводили ли вы циклические испытания? Как выглядят кривые нагружения-сокращения. Так как это актуатор, то данные должны воспроизводиться.

4. Убираете ли вы первый цикл и делаете преднагружение? Далее все работает достаточно циклично?
5. Вы показали напряженность поля для актуации ваших мембран. Близко ли это значение к электрической прочности ваших материалов? Известно, что электрическая прочность для силиконов находится в районе 60 В/мкм. Вы работаете вблизи прочности электрической.
6. Ваши полимеры должны быть очень чистыми для того, чтобы работать вблизи электрической прочности, чтобы примеси не позволили снизить пробойное напряжение. Степень чистоты здесь критически важна.
7. Как влияет длина спейсера на диэлектрические характеристики?
8. На производных поливинилового спирта при замене гидроксильной группы на цианогруппы достигались значения диэлектрической проницаемости около 12. В чем тут дело, можете это прокомментировать? Я хочу понять в чем предел в вашем подходе, ведь у вас больше 4 значения диэлектрической проницаемости не поднимались.
9. Какие модификаторы использовали для увеличения диэлектрической проницаемости? Пробовали ли титанат бария?

Соискатель Хмельницкая А.Г. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Да, действительно диэлектрическая проницаемость не зависит от модуля Юнга, поэтому такие графики называются графиками Эшби для независимых друг от друга параметров. Кривые со значениями 3, 10, 30 были выбраны исключительно для наглядности, соответственно из данных графиков можно увидеть наилучший композит, обладающий наивысшим отношением диэлектрической проницаемости к модулю Юнга. Характер кривых параболический, потому что модуль Юнга логарифмический и поэтому отношение диэлектрической проницаемости к модулю Юнга, позволяет построить такие кривые.
2. Да, конечно, у атома серы есть вклад. Почему мы выбрали серосодержащие соединения. В идеале нужно выбирать соединения с

акцепторными группами, которые будут стягивать электронную плотность на себя за счет чего будет увеличиваться диэлектрическая проницаемость. В нашем случае мы хотели это показать на ряде серусодержащих соединений. Можно вводить в цепь и другие полярные группы, но именно для данной работы мы хотели показать зависимости на более распространенном и более доступном варианте, на котором можно показать широкие зависимости.

3. Мы измеряли гистерезис для коммерчески доступной пленки, для немодифицированного состава, и для композита, модифицированного тиюксусной кислотой с соотношением звеньев 50/50 и добавлением 10 % его в качестве модификатора.
4. Первый цикл мы убираем и делаем преднагружение. Далее мы наблюдаем циклическую работу. Из данных мы можем видеть, что у пленки Wacker гистерезис несколько ниже, но и ошибка значительно больше, а составы на основе наших молекулярных композитов не сильно отличаются.
5. Да, мы работаем вблизи пробойного напряжения.
6. Да, вы абсолютно, правы. Композиты должны быть чистыми.
7. От длины спейсера параметр диэлектрической проницаемости тоже будет зависеть. Мы сравнивали введение декантиольной группы и бутантиольной группы и показали, что декантиольная группа вносит меньший вклад на увеличение диэлектрической проницаемости. Но на самом деле разница в значениях не очень критическая.
8. Можно увеличивать значения диэлектрической проницаемости и дальше, путем введения большего количества модификатора в систему. Но, к сожалению, в нашем случае это оказывает критическое значение физико-механические параметры. При увеличении количества модификатора очень сильно падает относительная прочность при растяжении, что негативно влияет на сборку самого устройства. Поэтому мы не зацикливались лишь на увеличении диэлектрической проницаемости, а пытались найти баланс между диэлектрической проницаемостью и модулем упругости.

17