

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.

Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.



С.А. Пономаренко
Пономаренко С.А.

«24» июня 2021 г.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседание расширенного коллоквиума лаборатории синтеза
элементоорганических полимеров №13 от «24» июня 2021 г.

Присутствовали:

чл.-корр. РАН, д.х.н., гл.н.с. Пономаренко Сергей Анатольевич, акад. РАН,
д.х.н., гл.н.с. Музафаров Азиз Мансурович, д.х.н., гл.н.с. Сергеев Владимир
Глебович к.х.н., с.н.с. Калинина Александра Александровна, вед.н.с., д.х.н.
Агина Елена Валериевна, к.х.н., с.н.с. Борщев Олег Валентинович, к.х.н.,
вед.н.с. Лупоносков Юрий Николаевич, д.х.н., гл.н.с. Кузнецов Александр
Алексеевич, д.х.н., гл.н.с. Зезин Алексей Александрович, чл.-корр. РАН, д.х.н.,
гл.н.с. Чвалун Сергей Николаевич, д.х.н., гл.н.с. Шевченко Виталий
Георгиевич, к.х.н., н.с. Труль Аскольд Альбертович, м.н.с. Талалаева Евгения
Викторовна, с.н.с. Демченко Нина Васильевна, к.х.н. Мажорова Надежда
Гавриловна, к.х.н., с.н.с. Василенко Наталия Георгиевна, к.х.н., с.н.с.
Казакова Валентина Васильевна, к.х.н., с.н.с. Горбацевич Ольга Борисовна,
к.х.н., с.н.с. Игнатьева Галина Михайловна, м.н.с. Катаржнова Елена Юрьевна,
к.х.н., н.с. Скоротецкий Максим Сергеевич, к.х.н., с.н.с. Миленин Сергей
Александрович, к.х.н., с.н.с. Дроздов Федор Валерьевич, к.х.н., н.с.
Тарасенков Александр Николаевич, к.х.н., н.с. Обрезкова Марина Алексеевна.

СЛУШАЛИ: преддиссертационный доклад Андроповой У.С. по
специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»
на тему «Наноккомпозиты на основе термостойких полимеров и
металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения»
(научный руководитель д.х.н., проф. Серенко Ольга Анатольевна).

Были заданы следующие вопросы:

Сергеев Владимир Глебович: Вот вы перебрали много разных металлоорганических соединений. Во-первых, вы их сами синтезировали? А вот на основании всей этой выборки: как металл защищает полимер от эрозии? Вы можете сказать, какой, например, металл лучше использовать, какой хуже? Может ли это быть связано размером центрального атома металла? Какого размера получаются частицы наполнителя?

Зезин Алексей Александрович: Что из себя представляют эти нанофазы и от чего их размер зависит? Сколько молекул или ваших соединений укладывается в частицу?

Чвалун Сергей Николаевич: Откройте, пожалуйста, слайд, где вы рисуете частицу. Если вы оцените размеры того, что вы нарисовали, то у вас будет единица ангстрем, ну 10-15 ангстрем, а вы говорите, что у вас частицы размером до 10 нм, это как так получается? Агрегационное число какое? Сколько таких молекул в одной частице? И второй вопрос: вы электронную микроскопию показываете очень разную, вот любой снимок покажите электронной микроскопии, здесь 100 нм, это электронная микроскопия на просвет? Какой толщины срез? А какие наполнения? Это массовые проценты? Вы сами понимаете, если вы оцените из толщины и из плотности потемнения вы можете оценить реально какие ваши наполнения, они выглядят гораздо больше, чем 7 мас.%. Так все-таки структура какая? Ни о каких наночастицах металла речь не идет, это исключительно комплексы. Тут просто люди вопрос задавали, они думали это частицы металла. И слайд 11, пожалуйста. Что такое завершенность процесса? Это выход по функциональным группам?

Сергеев Владимир Глебович: Скажите, пожалуйста, а больше 14% можно загнать в полимерную матрицу? А чисто пленку из ваших прекурсоров можно получить? И тогда в этой пленке у меня всегда будет чередоваться атом металла? И я могу менять расстояние между этими атомами?

Чвалун Сергей Николаевич: Ульяна, так 7, 8 мас.% это не по металлу? А по металлу сколько?

Сергеев Владимир Глебович: Вы планируете все это дальше развивать?

Пономаренко Сергей Анатольевич: Где вы видите варианты практического использования таких вот композитов, которые вы разработали? Какие требования к таким композитам? Ваши пленки во сколько раз лучше

эталонного каптона? Еще такой вопрос, после экспериментов образуются пористые структуры их можно как мембраны использовать? Какие получаются размеры? Есть какие-нибудь полезные свойства? Они какие-то хрупкие получаются?

Сергеев Владимир Глебович: Ульяна, это получается такой слой поверхностный эродированный, который, в принципе, можно соскрести потом? То есть, если я создам такой слой на поверхности чего-либо, то дальше атомарный кислород не действует?

Пономаренко Сергей Анатольевич: Что ему дальше мешает проникать?

Агина Елена Валериевна: Можно на слайд с РФЭС, пожалуйста. М-это металл?

Чвалун Сергей Николаевич: Состав атомарный или массовый в таблице с данными РФЭС?

В обсуждении приняли участие:

Музафаров Азиз Мансурович: Это часть большой работы по исследованию парктических применений функциональных металлосилоксановых олигомеров. Тут есть небольшая путаница: мы говорим по наночастицы, на самом деле образуется гибридная сетка внутри полимерной матрицы, т.е. она фактически все вот эти металлосилоксановые структуры связывает между собой и это зависит от концентрации. Можно получить сплошную сетку, можно получить вот эти островные структуры и это зависит от сродства. Вот Ульяна много раз подчеркивала, что матрица играет роль и влияет на морфологию этих структур, которые в ней образуются. В силоксановых стурктурах по которым сделала основная масса исследования ни одни, в этих полиариленовых структурах они другие, но тем не менее сама гибридная функция именно формирвоание наноразмерных структур в полимерной матрице везде проявляется. Было много вопросов по-поводу того, что с ними можно делать. Если говорить про металлосилоксаны, будут еще диссертации, по которым будет видно, что с ними еще можно делать, в том числе и гибридные силоксановые мембраны, с помощью такого наполнения можно регулировать селективность, можно регулировать стабильность таких систем и можно регулировать проницаемость. Это молекулярное наполнения полимерных материалов. Мы говорим по молекулу, не атомы и не частицы металлов. Металла, как такового нет, всегда сиществует металлооксидное ядро, окруженное силиконовой матрицей. В данном случае, после облучения

атомарным кислородом, остается металлосилоксановый остов, фактически органика уходит и остается основное содержание-кремний, кислород и металл, остальные элементы присутствуют в остаточных количествах. По поводу того, проницаема ли такая поверхность для дальнейшего облучения. Сейчас полимеры защищают чистыми силксанами, а у Ульяны показано, что применение металлосилоксанов эффективнее, чем чистых силксанов. Много было разговоров о роли металлов. Роль металла, она заключается на самом деле в катализе и постоянной перестройке силксановой матрицы. Чисто силксановая матрица деструктурирует, а в случае металлосилоксанов, металл позволяет консолидировать ее и поэтому она эффективнее чистого силксана. Попытки наполнять такие композиты просто металлооксидами они не приводят к необходимым результатам. А в данном случае механизм сложнее: работает силксановая матрица, а подходящую форму этой силксаной матрице позволяет получать тот или иной металл. Чем больше валентность, тем больше силикона в этой системе. Обычно, чем больше валентность металла тем активнее он в части вторичной конденсации этих структур. Ульяна проделала большую работу по систематизации, потому что точечные значения, которые были получены в начале ее работы, она привела в систему по матрицам прошлась, по различным факторам, в том числе по металлосилоксановым структурам. По поводу продолжения работы: совершенно очевидно, что ее есть, куда продолжать, потому что возможности регулирования соотношения металл/силикон в таких соединениях он далеко не исчерпан, потому что есть нестехиометрические структуры, в которых образуется уже связь М-О-М на ряду с М-О-Si, концентрация металла при этом может быть повышена. Поэтому перспективы у этой работы большие, насколько Ульяна свяжет свою будущую работу с этим развитием, это будет сильно зависеть от того насколько наши секретные организации заинтересуются этой работой, потому что в принципе проблема такая есть, но она в данном случае решается тем что вводится больше кремнезема и в конце концов срок службы этих изделий он ограничен и я так понимаю, что какой-то горячей потребности сделать защиту, которая будет работать в 2 или 3 раза больше на данный момент мы не почувствовали.

Тема диссертационной работы была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. С.Н. Ениколопова РАН (Протокол № 17 от 30.11.2017). Диссертационная работа выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. С.Н. Ениколопова РАН.

Диссертационная работа является законченной научно-исследовательской работой, в которой впервые для получения золь-гель методом полимерных нанокомпозитов на основе высокотермостойких полимеров (органорастворимые полиариленэфиркетоны, полиимиды) были использованы новые прекурсоры – высоко реакционноспособные металлоалкоксисилоксаны, применение которых позволило исключить введения катализатора, влаги в состав реакционной смеси.

Установлено, что *in situ* наполнение органорастворимых полиариленэфиркетонов, полиимидов частицами на основе металлоалкоксисилоксанов не ухудшает уникальные термические свойства полимеров, повышает температуру стеклования, сохраняет высокую стабильность к термоокислительной деструкции матричных полимеров. Методами ИК-, КР-спектроскопии и РФС доказано, что наполнители на основе металлоалкоксисилоксанов, образованные в полимерной матрице в ходе гидролитической поликонденсации, имеют гибридную структуру и состоят из ковалентно связанных блоков M-O-Si и Si-O-Si.

Реакционная активность металлоалкоксисилоксанов в фазообразующих реакциях предопределяет дизайн образующихся частиц дисперсной фазы (сетка, ленточная структура, сферические частицы, агрегаты). При прочих равных условиях к факторам направленного регулирования морфологией нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетнов относятся химическая структура заместителя при атоме кремния и тип центрального атома металла металлоалкоксисилоксанового прекурсора.

Впервые показано, что введение металлоалкоксисилоксанов в органорастворимые полиимиды повышает стойкость нанокомпозиционных материалов к воздействию потока кислородной плазмы. Для оценки защитного эффекта наноразмерного наполнителя в составе полимерного покрытия предложена новая характеристика - удельный коэффициент эрозии, определяемый как отношение коэффициента эрозии материала к концентрации наполнителя, выраженной в ммоль на 1 г полимера. Его значение позволяет выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости защитного полимерного покрытия. В первую очередь к ним относится химическая структура кремнийорганического обрамления центрального атома металла прекурсора. Природа центрального атома металла прекурсора относится к второстепенным факторам. Показано, что нанокомпозиты на основе органорастворимых полиимидов перспективны для создания пленочных материалов, покрытий, устойчивых к эрозионному воздействию набегающей потока кислородной плазмы.

Основные результаты работы были представлены на 25-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" «ВИП-2021» (Ярославль, 2021 г.); 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers (Kiryu, 2019 г.); 3rd International Symposium of Silsesquioxane-based Functional Materials (Kiryu, 2019 г.); Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, 2019 г.); International Conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019" (Москва, 2019 г.); 24th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-2019) (Москва, 2019 г.); 49-ой Международной Тулиновской конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами" (Москва, 2019 г.); «Ломоносовских чтениях - 2019». Секция «Ядерная физика» (Москва, 2019 г.); I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции "Поликонденсационные процессы и полимеры" (Москва, 2019 г.); VII Бакеевской Всероссийской с международным участием конференции «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты» Москва, 2018 г.); XIV Andrianov Conference "Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications" (Москва, 2018 г.); Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN CUP (Москва, 2017 г.); X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» и II школе-конференции «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами» (Санкт-Петербург, 2017 г.); VI Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты» (Химки, 2016 г.); 11-м международном симпозиуме «Поликонденсация 2016» (Москва, 2016 г.); XIII Андриановской конференции (Москва, 2015 г.)

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в реферируемых журналах, из которых 7 индексируются в базе данных Web of Science. При подготовке статей Андропова У.С. лично участвовала в постановке задач, проведении экспериментальных работ, анализе полученных результатов, а также в написании научных публикаций.

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Рекомендовать диссертационную работу Андроповой У.С. «Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения» к защите на диссертационном совете Д 24.1.116.01 при ФГБУН Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН на

соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 "Высокомолекулярные соединения (химические науки)".

2. Предложить в качестве официальных оппонентов:

Д.ф.-м.н., г.н.с., Владимира Евгеньевича Юдина

Д.х.н., зав. лаб., проф., Джардималиеву Гульжиан Искаковну

3. Предложить в качестве ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва.

Председатель Ученого совета,
член-корр. РАН

С.А. Пономаренко

Ученый секретарь,
к.х.н.

Е.В. Гетманова