

«Утверждаю»

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

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



 Пономаренко С.А.

«21» сентября 2021 г.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседание расширенного коллоквиума лаборатории синтеза элементоорганических полимеров №1 от «21» сентября 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, 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. Лупонос 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 Гаврииловна, к.х.н., с.н.с. Василенко Наталия Георгиевна, к.х.н., с.н.с. Казакова Валентина Васильевна, к.х.н., с.н.с. Горбачевич 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 Дюжиковой Ю.С. по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)» на тему «Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими

силсесквиоксановыми ядрами в качестве разветвляющих центров» (научный руководитель д.х.н., академик РАН Музафаров Азиз Мансурович).

Были заданы следующие вопросы:

Чл.-корр. РАН д.х.н. Пономаренко С.А.: Юля, покажите, пожалуйста, 11 слайд, у Вас все кривые имеют один наклон, а прямая для полимера Ph₄-21 нет, с чем это может быть связано? Поясните, 21 это одинаковая длина луча у всех? Ph₄ это первая и самая неплотная получается? И больше похожа на классический полимер?

13 слайд откройте, с чем связано повышение термостабильности? Также вы говорите про увеличение T_{ст} на 1-2 градуса, о какой точности измерения T_{ст} вы говорите? А что касается температуры разложения, как можно объяснить, что она повышается? За счёт чего? Они способны к внутримолекулярному сшиванию?

17 слайд откройте, где сначала получили *цис*-изомер, а потом его изомеризовали. Почему получается исключительно *цис*-изомер в результате синтеза? В чем причина, ведь *цис*-изомер казалось наименее термодинамически выгодный, но здесь есть предварительная ориентация за счет металлосилоксанового прекурсора?

К.х.н. Борщев О.В.: Юля, у меня есть вопрос к 20 слайду. На этом слайде ты сказала, что вы исследовали влияние строения ядра на реологические свойства. Как влияет на реологические свойства органический заместитель в ядре и его изомеризация? Какова точность измерения?

Можно 16 слайд. Правильно ли я понял, что в таблице в последнем столбце остаток кокса? И тогда возникает вопрос, как эти данные соотносятся с графиками. Если посмотреть на аргон, то почти все кривые одинаковые, а здесь разброс – 8, 27,9 или здесь 27 выпадает? Как вы объясняете, что в аргоне остаток меньше чем на воздухе?

К.х.н. Обрезкова М.А.: Юля, можно 16 слайд. Как можно объяснить отсутствие подавления кристаллизации для полимера, у которого длина луча составляет 123 звена?

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: Почему у полидиметилсилоксана T_{ст} -132?

Расскажите нам еще раз про прикладную часть.

К.х.н. Дроздов Ф.В.: При реакции изомеризации у вас образуются циклы статистического строения в присутствии ионообменной смолы, при этом образуются линейные полимеры? Как вы объясните почему именно циклические продукты образуются? Как я понимаю циклы, которые вы получаете, образуются темплатным синтезом и там есть движущая сила, которая дает именно такие циклы. А здесь у вас получается промежуточная структура, точнее катионит раскрывает силоксановую связь и образуется тетрасилоксан, который может либо замыкаться, либо образовывать линейный продукт. Какая движущая сила здесь, именно при замыкании цепи?

В обсуждении приняли участие:

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: Работа очень модельная, методически очень хорошо выстроена, к сожалению, на Юлину долю пришлось подтверждение таких очевидных вещей, как, например, отсутствие влияния размера цикла на свойства звездообразных полимеров, как отсутствие влияния стереорегулярности звездообразных полимеров на свойства при сравнении с использованием ПДМС в «классических» направлениях. Однако это стоило констатировать экспериментально, что и было сделано, путем долго перебора различных параметров. В результате чего была проделана большая и сложная синтетическая работа.

Стереоспецифичность систем будет проявляться в поверхностно-активных свойствах, которые не вошли в данную диссертационную работу, но имеет в дальнейшем большие перспективы развития. Однако в работе было показано, что их нерегулярные аналоги не уступают по реологическим и термическим свойствам

Второй момент, который был отражен в данном исследовании – это $T_{ст}$, о котором Юля не зря упоминает. Известно, что введение 8 мол. % инородного заместителя подавляет кристаллизацию. Здесь получается, что мольный процент звеньев ядра, достаточно мизерный. В случае, допустим, при длине луча $n=48$, процесс кристаллизации подавляется. Таким образом, мольный процент примерно составляет 2 % т.е. в 4 раза меньше, чем описано в литературе. Отсюда вытекает вывод, что вклад инородного заместителя – невелик, а все остальное за счёт именно звездообразной структуры, за счёт того, что это «возмущение» сконцентрировано в центре макромолекулы. Это важный момент, который стоит упомянуть.

Насчет перегруппировки, про которую Федор задал вопрос, просто она сделана на самом термодинамически стабильном цикле, ведь как не перегруппировывать в основном у вас будет получаться D_4 - D_5 , а D_3 получаться

в общем-то не может. Поэтому не удивительно, что с выходом 95% их можно перегруппировать.

Работа компактная, но с огромной синтетической составляющей. Данные соединения представляют, как я думаю, совершенно колоссальные перспективы, потому что все только начинается.

Работу надо рекомендовать.

Тема диссертационной работы была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. С.Н. Ениколопова РАН (Протокол № 18 от 24.11.2016). Диссертационная работа выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. С.Н. Ениколопова РАН.

Диссертационная работа является законченной научно-исследовательской работой, в которой впервые были синтезированы и описаны новые звездообразные полидиметилсилоксаны со стереорегулярными циклическим разветвляющими центрами, а также исследованы их термические и реологические свойства. В результате исследования реологических свойств звездообразных полимеров в растворе было установлено, что независимо от размера разветвляющего центра, ни от органического заместителя при атоме кремния в цикле, ни от стереорегулярности ядра или длины луча, все они показывают более плотную упаковку макромолекулы в растворе чем их линейный аналог. При исследовании реологических свойств звездообразных полимеров в расплаве, было установлено, что все полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с энергией активации 16-17 кДж/моль, однако для полимера с самым большим содержанием фенильных колец в ядре наблюдается увеличение энергии активации до 19 кДж/моль, а для полимера с самой большой длиной луча, наблюдается понижение энергии активации до 15 кДж/моль (до значения характерного для линейного ПДМС).

При исследовании термических свойств звездообразных полимеров было установлено подавление процесса кристаллизации ПДМС-луча, кроме полимера с длиной луча $n=123$, в этом случае кристаллизация сохраняется. Также был установлен важный факт, что введение сополимерных звеньев ядра не оказывает влияние на $T_{ст}$, а также температуру начала деструкции (как на воздухе, так и в среде аргона).

На основе полученных данных были предложены два основных направления практического применения. Первое направление основано на

стереорегулярной структуре звездообразного полимера – это использование в качестве модифицирующей добавки для снижения коэффициента трения. Второе направление основано на полученных физико-химических свойствах звездообразных полимеров (подавление процесса кристаллизации при сохранении $T_{ст}$ как для классических ПДМС) – это смазки и демпфирующие жидкости специального назначения.

Основные результаты диссертации были представлены в качестве стендовых и устного доклада на 5 всероссийских и международных конференциях: XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Moscow, 2018); IV Всероссийская конференция с международным участием «IV Российский день редких земель» (Москва, 2018); 8th International IUPAC Symposium «Macro- and supramolecular architectures and materials: multifunctional materials and structures» (МАН-17) (Сочи, 2017); X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017» II школы-конференции «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами» (Санкт-Петербург, 2017); VI Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2016).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых журналах, из которых 4 индексируются в базе данных Web of Science. При подготовке статей Дюжикова Ю.С. лично участвовала в постановке задач, проведении экспериментальных работ, анализе полученных результатов, а также в написании научных публикаций.

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Рекомендовать диссертационную работу Дюжиковой Ю.С. «Синтез и исследование новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами в качестве разветвляющих центров» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (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)".

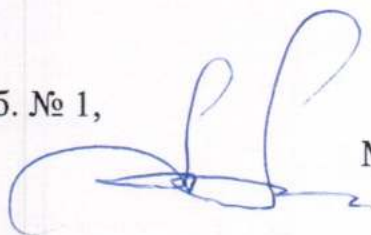
2. Предложить в качестве официальных оппонентов:

Д.х.н Бермешева Максима Владимировича (ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва);

Д.х.н Лахтина Валентина Георгиевича (Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва)

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

Председатель коллоквиума лаб. № 1,
академик РАН, д.х.н.



Музафаров А.М.

Секретарь коллоквиума,
к.х.н.



Калинина А.А.