

На правах рукописи



САРМИНИ ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ТЕРМОДИНАМИКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ
И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИМ НАНОГЕЛЕЙ**

1.4.4. – физическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета
Федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Маркин Алексей Владимирович**
доктор химических наук, профессор,
декан химического факультета, заведующий
кафедрой физической химии химического
факультета Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Зверева Ирина Алексеевна**
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры химической термодинамики
и кинетики Института химии Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет»

Кетков Сергей Юлиевич
доктор химических наук, заведующий лабораторией
строения металлоорганических и координационных
соединений Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Казанский (Приволжский) федеральный
университет"

Защита диссертации состоится «15» декабря 2022 г. В 10⁰⁰ на заседании
диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Нижний Новгород,
пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1314> в
фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан « _____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Сверхразветвленные полимеры представляют собой трехмерные молекулы с древовидной структурой и высокой плотностью ветвления. В последние годы особое внимание исследователей уделяется этому классу соединений благодаря их функциональности и уникальности физических и химических свойств. Среди полимеров, обладающих сверхразветвленной архитектурой, наиболее перспективными представителями являются кремнийорганические дендримеры и наногели.

Таким образом, на сегодняшний день важной и актуальной задачей является исследование термодинамики сверхразветвленных полимеров, а также изучение зависимостей их свойств от химической природы и структуры. Использование высокоточных методов калориметрии, таких как адиабатическая вакуумная и дифференциальная сканирующая калориметрия, позволяет получить и проанализировать термодинамические свойства функциональных кремнийорганических дендримерных макромолекул в широком интервале температур.

Настоящая диссертационная работа является продолжением исследований по изучению термодинамических свойств карбосилановых дендримеров и осуществлялась совместно с научной группой академика А.М. Музафарова (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва).

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0729–2020–0053).

Цель и задачи работы

Основной целью нашей работы являлось комплексное исследование стандартных термодинамических свойств кремнийорганических дендримеров с различными концевыми функциональными группами и соответствующих им наногелей в широком диапазоне температур; выявление возможных физических и фазовых переходов, получение и анализ качественных и количественных изменений свойств в зависимости от состава и структуры полимеров.

В соответствии с поставленной целью нами решались следующие задачи:

1. Изучение калориметрического поведения, а также получение экспериментальных зависимостей теплоемкостей от температуры кремнийорганических дендримеров с различным внешним слоем и природой ядра и соответствующих им наногелей в области 6–(400–570) К.

2. Выявление возможных физических и фазовых переходов во всем изученном диапазоне температур; определение и анализ их термодинамических характеристик.

3. Расчёт стандартных термодинамических функций: теплоёмкости, энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ и функции Гиббса

$[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ от $T \rightarrow 0$ до (400–570) К и стандартных энтропий образования веществ $\Delta_f S^\circ$ при $T = 298.15$ К.

4. Анализ и сопоставление термодинамических параметров исследованных дендримеров и наногелей; получение практически важных зависимостей изменения свойств от состава и структуры соединений.

Научная новизна

Впервые определены температурные зависимости теплоемкостей двух дендримеров с карбосилановым ядром первой и третьей генерации и фенилдиоксолановыми группами во внешнем слое, четырех дендримеров с силоксановым ядром первой-четвертой генерации и триметилсилильными группами во внешнем слое и двух соответствующих им наногелей с блокирующими триметилсилильными группами. Методами высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии определена низкотемпературная теплоемкость в области 6–350 К и дифференциальной сканирующей калориметрии – в температурной области 350–570 К. Для всех изученных соединений были обнаружены: аномальное изменение теплоемкости, являющееся низкотемпературной структурной аномалией, а также переход, связанный с расстеклованием образцов. Методом термогравиметрического анализа исследована термическая стабильность соединений. Экспериментальные данные использованы для получения комплекса стандартных термодинамических функций изученных соединений для области от $T \rightarrow 0$ до (400–570) К; рассчитаны стандартные энтропии их образования в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К.

В результате сравнительного анализа было установлено, что температура расстеклования и термодинамические характеристики дендримеров определяются в большей степени природой функциональных групп, нежели номером их генерации. С помощью полученных нами зависимостей изменений термодинамических свойств макромолекул от природы их внешнего слоя можно прогнозировать свойства ранее не исследованных дендримеров различного строения.

Практическая ценность

Полученный массив термодинамических свойств кремнийорганических дендримеров и наногелей представляет собой важный раздел фундаментальных сведений о макромолекулярных нанообъектах. Достоверные экспериментальные данные и полученные зависимости могут быть использованы при подготовке лекций и практических занятий соответствующего раздела курса физической химии. Все термодинамические характеристики веществ определены впервые и представляют собой справочные величины, которые впоследствии могут быть эффективно использованы для разного рода теплофизических и технологических расчётов, при планировании и проведении научных разработок синтеза и исследовании свойств новейших дендримерных материалов, перспективных для их применения в нанокатализе и биомедицине.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах

Личный вклад автора

Диссертантом проведен анализ научной литературы, выполнены все необходимые экспериментальные опыты по определению термодинамических свойств изученных образцов, сделаны все представленные в работе расчёты, обработка и интерпретация полученных результатов. Все положения, вынесенные на защиту, также были сформулированы лично диссертантом. Совместно с научным руководителем были поставлены основные задачи, подготовлены и оформлены научные публикации, проведено обсуждение результатов.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией химической термодинамики д.х.н, профессору Смирновой Н.Н. и к.х.н., доценту кафедры физической химии Сологубову С.С., принимавшим участие в работе и обсуждении результатов.

Апробация работы

Результаты настоящей диссертации были обсуждены и представлены на Международной конференции по химической термодинамике [RCCT-2022] (г. Казань, Россия, 2022), 5-ой конференции по термическому анализу и калориметрии [SEEC-TAC5] (г. Рим, Италия, 2019), XL Национальном конгрессе по калориметрии и термическому анализу и прикладной термодинамике (г. Пиза, Италия, 2018 г.), XXII и XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России [RTAC-2016] (г. Санкт-Петербург, 2016 г.), VII Бакеевской Всероссийской с Международным участием конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием, Нижний Новгород, 2014, 2015, 2018 гг.) и региональных конференциях [«Нижегородская сессия молодых ученых»] (Нижний Новгород, 2016 г, работа отмечена высоким уровнем доклада).

Также автору были присуждены стипендия имени академика Г.А. Разуваева, стипендия Ученого совета ННГУ, диплом за лучший доклад на всероссийской научной конференции (2018).

Публикации

По материалам настоящей диссертации опубликовано **17** научных работ: **6** статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus, и **11** тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа представлена на 200 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка цитируемой литературы (133 наименования) и приложения. Диссертация содержит 80 рисунков и 45 таблиц в основном тексте, а также 8 таблиц в приложении.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Настоящая диссертация соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки) и критериям 9–14 Положения о присуждении ученых степеней.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЯДРОМ И ВНЕШНИМ СЛОЕМ И НАНОГЕЛЕЙ (ОБЗОР СВЕДЕНИЙ ЛИТЕРАТУРЫ)

Первая глава настоящей работы содержит три раздела. В ней рассмотрены основные методики синтеза дендримеров и наногелей, их строение, структура и свойства, а также практическое применение. Особое внимание уделено применению макромолекул в нанокатализе, а также в различных областях биомедицины как наиболее перспективных направлениях. Также отмечены основные отличия наногелей и дендримеров.

В полном объеме приведены литературные сведения по термодинамическим свойствам дендримеров с различными функциональными группами и различным ядром, начиная с самых первых работ по калориметрическому изучению данных объектов, а также теплофизическим свойствам наногелей.

Обсуждены кривые теплоемкостей дендримеров, а также зависимости их термодинамических свойств от природы соединений. В результате систематических калориметрических исследований дендримеров были выявлены положительные отклонения от нормального хода кривой в области низких температур и расстеклование. Основным инструментом регулирования свойств дендримеров является модификация их функциональных групп.

Кремнийорганические дендримеры и наногели являются перспективными материалами с точки зрения практического применения благодаря своей низкой токсичности, биосовместимости, контролируемым размеру и поверхности.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава диссертации содержит три раздела, в которых приведено полное описание используемой калориметрической аппаратуры и методики измерений, методов обработки полученных экспериментальных данных, и характеристик изученных кремнийорганических дендримеров и наногелей.

Адиабатическая вакуумная установка для определения значений теплоемкости в интервале 6 – 350 К (АОЗТ "Термис", п. Менделеево, Московская область) использована для полного калориметрического исследования образцов кремнийорганических дендримеров и наногелей, включая снятие кривых теплоемкостей в области низких температур и определение термодинамических характеристик физических превращений в указанной области.

Калориметр включает в себя три составляющих: миникриостат погружного типа, блок аналогового регулирования (чувствительность — 0.1 мкВ) и компьютерно-измерительную систему, посредством которой все измерения осуществляются автоматически со скоростью 10 измерений в секунду. В области $T < 80$ К хладагентом был жидкий гелий, а в области $80 < T / K < 350$ – жидкий азот.

Калориметрическая ампула изготовлена из титана, по форме представляет собой цилиндр с тонкими стенками, имеет массу ~ 1.8 г и объем 1.5 см³.

Температура ампулы определяется железо-родиевым термометром сопротивления с величиной $R \sim 100$ Ом и чувствительностью $1 \cdot 10^{-3}$ К.

Калориметр калибровали посредством измерения изобарной теплоемкости пустой ампулы. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений теплоемкости пустой титановой ампулы от усредняющей кривой составляет 0.16 %.

Для проверки надежности работы вакуумного калориметра нами перед началом эксперимента были измерены теплоемкости бензойной кислоты «К-3», корунда и меди «ОСЧ 11-4», которые являются эталонными образцами. Установлено, что отклонения полученных нами экспериментальных значений C_p° эталонных образцов от их значений согласно паспортным данным составляют:

- $\pm (1.5 - 2)$ % в интервале 5 – 17 К,
- $\pm 0.5\%$ в области 17 – 40 К,
- $\pm (0.2 - 0.3)$ % в области $T > 40$ К.

Полностью автоматизированный высокочувствительный калориметр DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau, Германия) Для изучения термического поведения и определения экспериментальных значений удельной теплоемкости дендримеров и наногелей в конденсированном состоянии в диапазоне 350 – 570 К нами был использован высокочувствительный калориметр DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором (NETZSCH, Германия). Погрешность определения величин составляет ± 2 %. Основным плюсом методики является возможность загрузки относительно малых масс образцов –

около нескольких мг. Это особенно актуально для веществ с очень трудоемким и количественно ограниченным синтезом.

Поверку надежности работы прибора осуществляли посредством снятия экспериментальных данных для калибровочных веществ: хлорида цезия, индия, олова, ртути, свинца, висмута и цинка, и определения их характеристик, таких как температура и энтальпия плавления. По результатам калибровочных измерений установлено, что в условиях данной аппаратуры измерение температуры фазовых превращений и энтальпии переходов возможно с погрешностью ± 0.5 К и ± 1 %, соответственно. Для измерения теплоемкости вещество выдерживали при $T=293$ К в токе аргона высокой чистоты в течение получаса, далее образец нагревали со скоростью 5 К/мин.

Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия) был использован с целью получения информации о термической устойчивости исследуемых веществ. Образцы дендримеров и наногелей с массами около 20 мг были загружены в алюминиевые ампулы и исследованы в атмосфере аргона со скоростью нагревания ампулы 5 К/мин. Разность масс во время эксперимента фиксируют термомикровесы, точность составляет ± 0.1 мкг. По стандартизированной методике испытания термогравиметрического анализа при потере массы $\sim 2\%$ фиксировали температуру начала разложения образца.

Методы обработки экспериментальных результатов. Полученные экспериментальные значения теплоемкости сглаживали экспоненциальными и полулогарифмическими полиномиальными уравнениями во всем изученном диапазоне температур, причем полиномы подбирались таким образом, чтобы усредненная кривая не отклонялась от начальных значений более, чем в пределах допустимой погрешности: ± 2 % в области 6–15 К, ± 0.7 % в интервале 15–40 К, ± 0.5 % в области 40–350 К.

При измерении теплоемкостей кремнийорганических дендримеров и наногелей были обнаружены физические превращения: низкотемпературная аномалия и расстеклование, были определены их термодинамические характеристики. Для расчёта стандартных термодинамических функций полученные значения теплоемкости дендримеров C_p° были экстраполированы от начальной температуры измерений до $T \rightarrow 0$ с использованием модели теплоемкости Дебая, учитывая их кубическую зависимость теплоемкости от T в области низких температур. У наногелей выявлена квадратичная зависимость теплоемкости от температуры при $T \leq 20$ К, и соответственно при экстраполяции использовалось уравнение Тарасова. Расчёт энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно; функцию Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса – Гельмгольца.

Характеристики изученных образцов. Исследованные образцы дендримеров с карбосилановым ядром первой и третьей генерации и фенилдиоксолановыми группами во внешнем слое, дендримеры с силоксановым ядром первой – четвертой генераций с триметилсилильными группами во

внешнем слое, а также соответствующие им наногели с блокирующими триметилсилильными группами были синтезированы в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН в научной группе академика А.М. Музафарова. Очищали полученные образцы посредством газожидкостной хроматографии (хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000»). Хроматографические колонки длиной 2 м и внутренним диаметром – 3 мм, в качестве сорбента– твердый носитель (Хроматон N-AW). Неподвижная жидкая фаза - 5% SE-30 нанесена на твердый носитель, газом-носителем был гелий. Содержание основного вещества в изученных соединениях – более 99 мол.%. Состав и структуры дендримеров и наногелей были подтверждены методами элементного анализа (анализатор Carlo Erba 1106 [Carlo Erba Strumentazione, Италия]) и ^1H ЯМР-спектроскопии (спектрометр Bruker WP-250 SY [Bruker Corporation, Германия]). Силоксановые дендримеры также были исследованы ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопией.

При обычных условиях образцы дендримеров первой, второй и третьей генераций и наногели представляли собой бесцветные прозрачные вязкие жидкости, а дендример четвертой генерации – бесцветное прозрачное воскоподобное твёрдое вещество. На рис. 1 представлены структуры дендримеров с силоксановым ядром и триметилсилильными группами во внешнем слое.

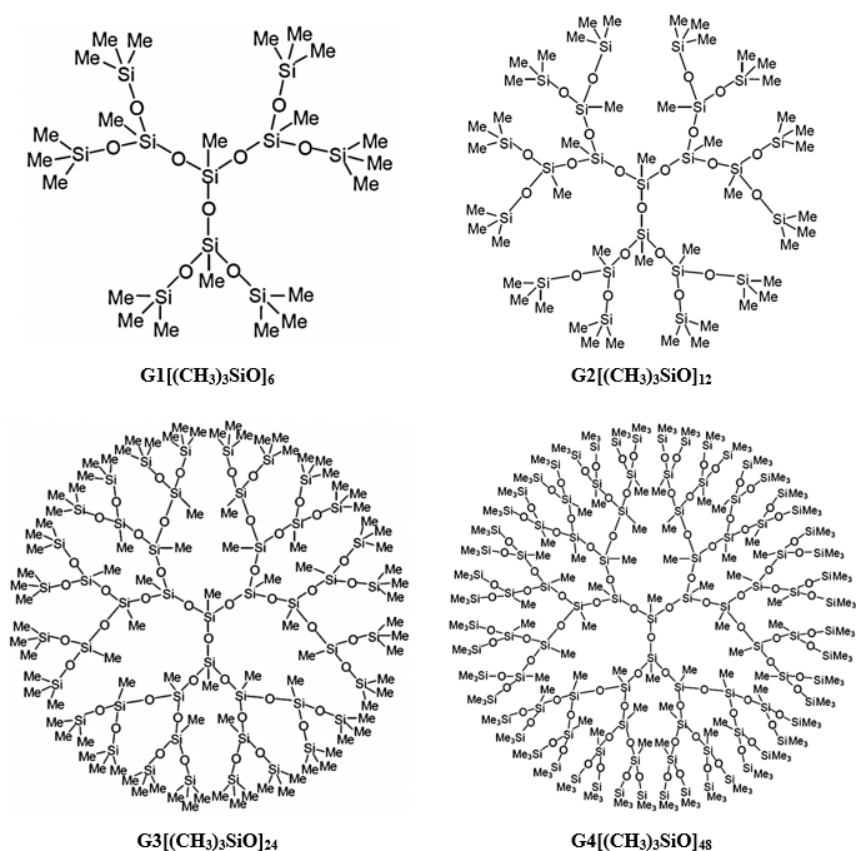


Рис. 1. Структуры дендримеров с силоксановым ядром первой–четвертой генерации с триметилсилильными группами во внешнем слое

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе настоящей диссертации представлено три раздела, в которых приведены результаты определения температурных зависимостей теплоемкостей исследованных дендримеров и наногелей, а также термодинамических характеристик выявленных физических превращений.

Проанализированы термодинамические характеристики дендримеров с различным ядром и внешним слоем и соответствующих им наногелей, а также получены практически важные зависимости изменений термодинамических свойств дендримеров и наногелей от природы функциональных групп.

На рис. 2 – 4 приведены экспериментальные кривые зависимостей теплоемкости от температуры изученных дендримеров с карбосилановым ядром первой и третьей генераций с фенилдиоксолановыми группами во внешнем слое, полиметилсилсесквиоксановых наногелей и дендримеров с силоксановым ядром первой – четвертой генерации с триметилсилильными группами во внешнем слое соответственно. Теплоемкости веществ плавно и равномерно возрастали с увеличением температуры в тех областях, где отсутствуют какие-либо переходы, причем в расстеклованном состоянии теплоемкость увеличивалась медленнее.

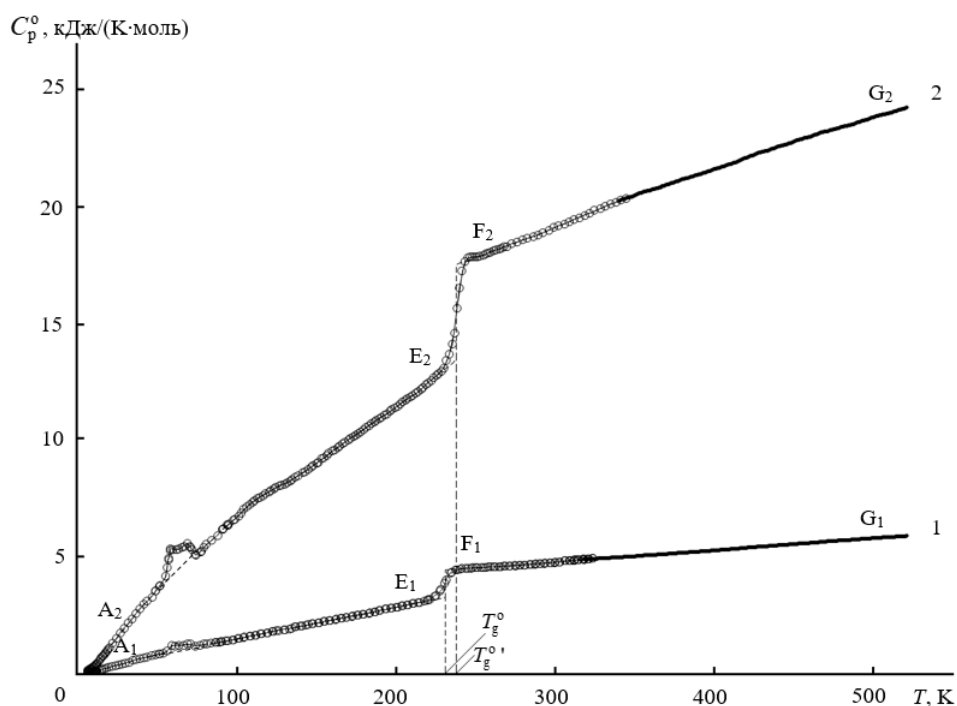


Рис. 2. Экспериментальные кривые зависимостей теплоемкостей дендримеров с карбосилановым ядром и фенилдиоксолановыми группами во внешнем слое $G1[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_8$ (1) и $G3[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_{32}$ (2): A_1E_1 , A_2E_2 – аморфное (стеклообразное) состояние; F_1G_1 , F_2G_2 – аморфное (расстеклованное) состояние; T_g^0 , $T_g^{0'}$ – температуры расстеклования

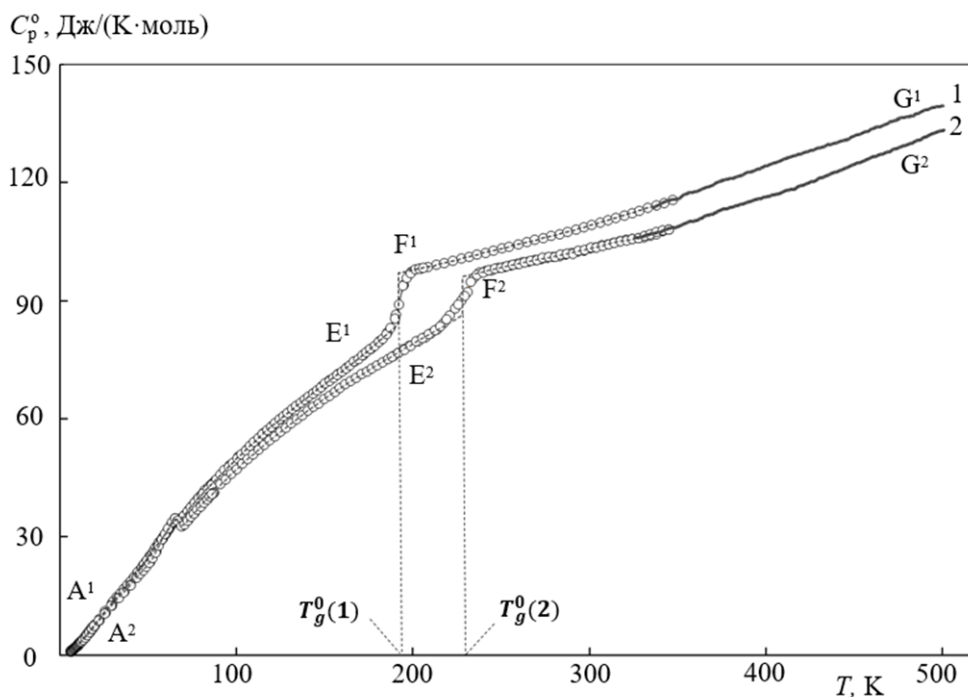


Рис. 3. Экспериментальные кривые зависимостей теплоёмкостей от температуры полиметилсилсесквиоксановых наногелей **I** (1) и **II** (2): A_1E_1 , A_2E_2 – аморфное (стеклообразное) состояние; F_1G_1 , F_2G_2 – аморфное состояние; $T_g^0(1)$, $T_g^0(2)$ – температуры расстеклования

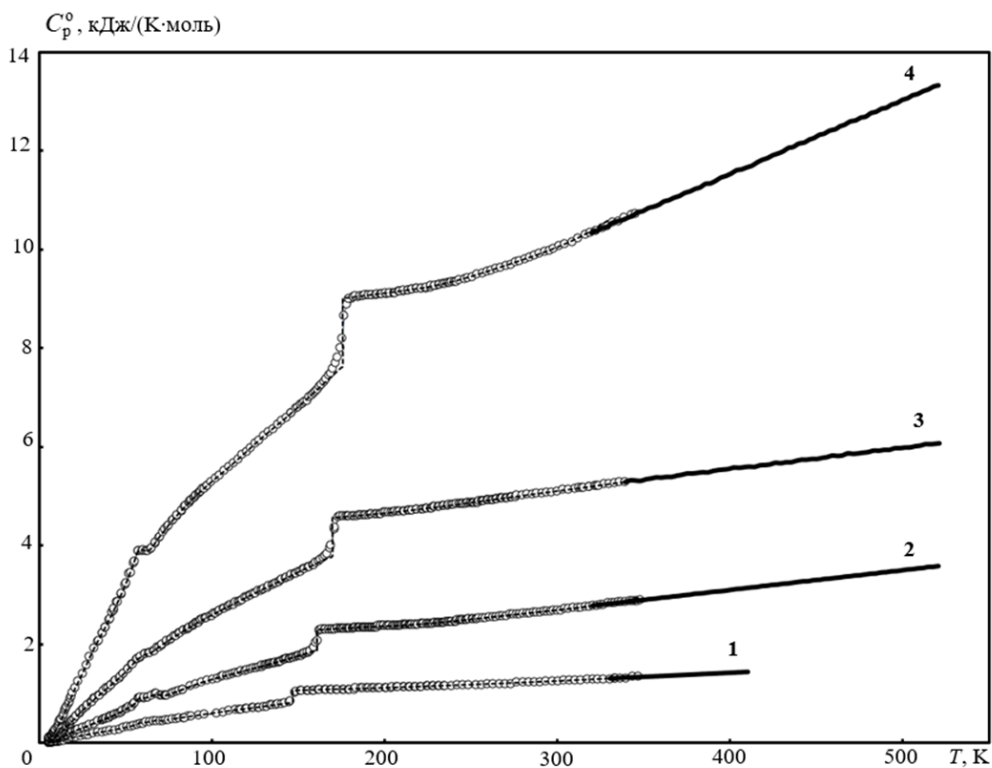


Рис. 4. Экспериментальные кривые теплоемкостей дендримеров с силоксановым ядром первой–четвертой генераций $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ (1), $G2[(CH_3)_3SiO]_{12}$ (2), $G3[(CH_3)_3SiO]_{24}$ (3), $G4[(CH_3)_3SiO]_{48}$ (4)

Стандартные термодинамические характеристики физических превращений. На экспериментальных кривых теплоемкостей изученных кремнийорганических дендримеров и наногелей нами были выявлены аномалии в области низких температур, которые выражались как положительные отклонения теплоемкостей от интерполяционного хода кривых $C_p^o = f(T)$ в диапазонах 45–80 К. Характер кривой не изменялся при повторных опытах, при которых образцы аналогично охлаждались и нагревались в процессе эксперимента.

На рис. 5–7 представлены аномалии G1[(CH₃)₃SiO]₆, наногеля I и дендримеров с силоксановым ядром первой–четвертой генерации для примера.

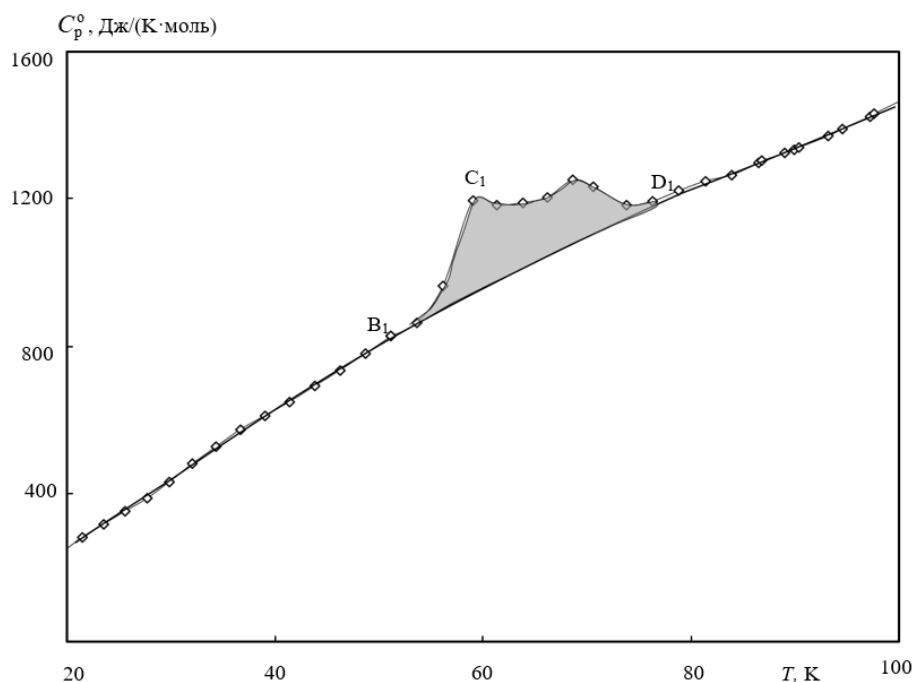


Рис. 5. Экспериментальная кривая теплоемкости дендримера первой генерации G1[(C₆H₄)C₃H₅O₂]₈: в области низких температур. V₁C₁D₁ – кажущаяся теплоемкость; V₁D₁ – нормальный (интерполяционный) ход теплоемкости

Подобные аномалии были также выявлены у дендримеров низких генераций (как правило, меньше пятой) с карбосилановым ядром и различными внешними оболочками. Так проявляется низкотемпературная аномалия, которая, согласно термодинамической классификации Веструма–МакКаллафа, является равновесным релаксационным переходом типа «порядок ⇌ беспорядок».

Основываясь на литературных данных, можно сказать, что природа данной аномалии связана с тонкими конформационными изменениями в дендримерах низких генераций. При $T \approx 60$ К подвижность концевых групп дендримеров и наногелей очень мала, однако возможны реориентационные движения метильных групп макромолекулы.

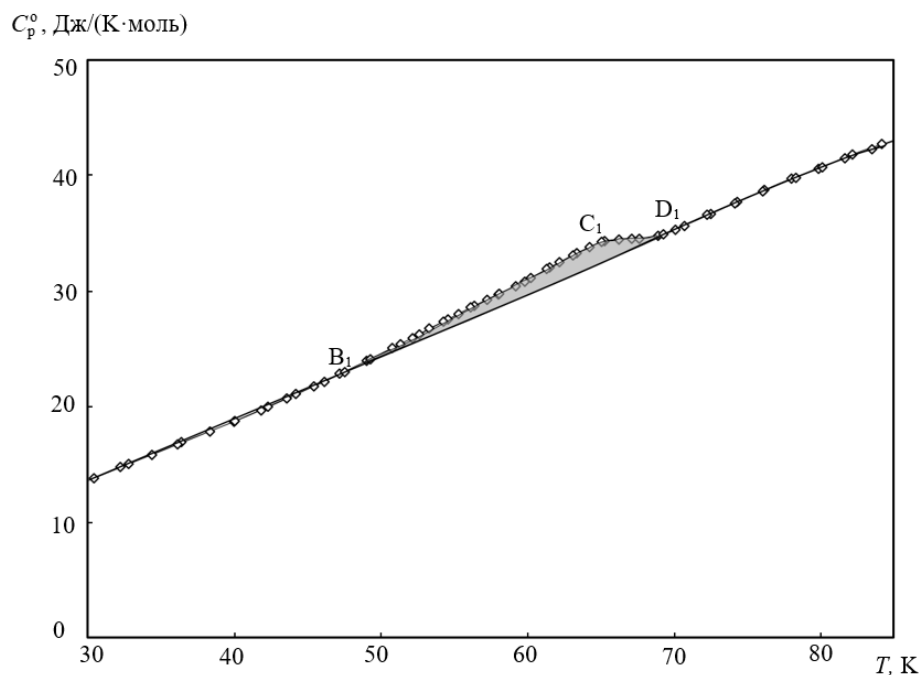


Рис. 6. Экспериментальная кривая теплоемкости наногеля I в области низких температур: $B_1C_1D_1$ – кажущаяся теплоемкость; B_1D_1 – нормальный (интерполяционный) ход теплоемкости

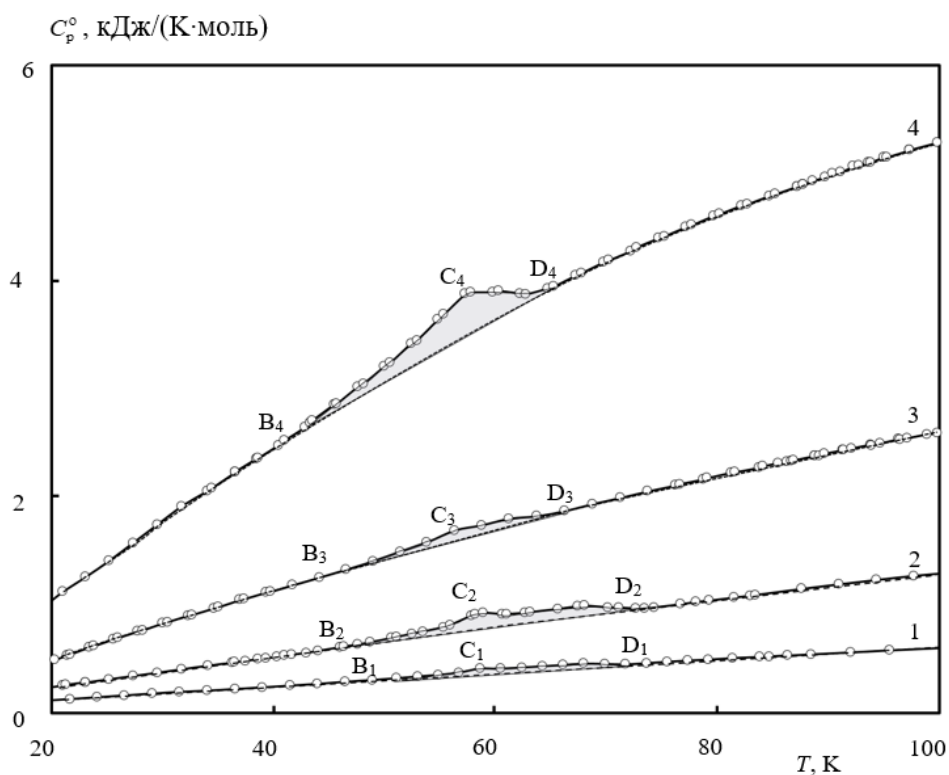


Рис. 7. Экспериментальные кривые теплоемкостей дендримеров с силоксановым ядром первой–четвертой генераций в области низких температур $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ (**1**), $G2[(CH_3)_3SiO]_{12}$ (**2**), $G3[(CH_3)_3SiO]_{24}$ (**3**), $G4[(CH_3)_3SiO]_{48}$ (**4**): $B_1C_1D_1, B_2C_2D_2, B_3C_3D_3, B_4C_4D_4$ – кажущаяся теплоемкость; $B_1D_1, B_2D_2, B_3D_3, B_4D_4$ – нормальный (интерполяционный) ход теплоемкости

Переход имеет системный характер и зависит от номера генерации, в меньшей степени зависит от молекулярного скелета и практически не зависит от природы внешнего слоя.

В табл. 1 приведены параметры аномалий теплоемкостей в низкотемпературной области изученных веществ. Интервал аномалии был определен по температурным зависимостям теплоемкостей изученных веществ. Температуры начала и конца аномальной зависимости $C_p^o = f(T)$ соответствуют температурам начала и конца превращения. С помощью разности интегралов по кривым кажущейся и нормальной (интерполяционной) теплоемкостей вещества $C_p^o = f(T)$ и $C_p^o = f(\ln T)$ рассчитывали энтальпию $\Delta_{tr}H^o$ и энтропию $\Delta_{tr}S^o$ соответственно.

Таблица 1. Параметры аномалий теплоемкостей в низкотемпературной области изученных дендримеров и наногелей

Образец	ΔT , К	$\Delta_{tr}H^o$, Дж/моль	$\Delta_{tr}S^o$, Дж/(К·моль)
G1[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₈	50–80	3.15 ± 0.03	41.9 ± 0.5
G3[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₃₂	45–85	17.1 ± 0.2	189 ± 3
Наногель I [ⓐ]	49–70	16.8 ± 0.2	0.155 ± 0.002
Наногель II [ⓐ]	47–72	42.0 ± 0.4	0.499 ± 0.006
G1[(CH ₃) ₃ SiO] ₆	42–76	520 ± 5	2.03 ± 0.03
G2[(CH ₃) ₃ SiO] ₁₂	44–74	1959 ± 20	23.9 ± 0.4
G3[(CH ₃) ₃ SiO] ₂₄	49–69	794 ± 8	8.9 ± 0.1
G4[(CH ₃) ₃ SiO] ₄₈	43–65	1778 ± 12	50.2 ± 0.8

[ⓐ] Характеристики рассчитаны на моль условно выделенного звена наногеля.

Далее на экспериментальных кривых $C_p^o = f(T)$ изученных соединений наблюдается изменение теплоемкости, связанное с расстеклованием веществ (рис. 2–4). Характер кривой не изменялся при охлаждении дендримеров до $T < T_g^o$ и при нагревании в последующих калориметрических опытах. Теплоемкости веществ плавно и равномерно возрастали с увеличением температуры в тех областях, где отсутствуют какие-либо переходы, причем в расстеклованном состоянии теплоемкость увеличивалась медленнее.

По полученным нами экспериментальным данным были рассчитаны параметры расстеклования и стеклообразного состояния изученных соединений, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры расстеклования и стеклообразного состояния изученных соединений

Образец	ΔT	$T_g^\circ \pm 1$	$\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$	S_{conf}°	$S^\circ(0)$
	К		Дж/(К·моль)		
G1[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₈	200–260	231	1180 ± 10	301 ± 3	301
G3[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₃₂	210–260	238	4070 ± 40	1036 ± 10	1036
Наногель I [ⓐ]	176–208	192	12.8 ± 0.4	3.3 ± 0.1	3.3
Наногель II [ⓐ]	210–240	228	9.8 ± 0.3	2.5 ± 0.1	2.5
G1[(CH ₃) ₃ SiO] ₆	137–153	147	245 ± 3	63 ± 1	63
G2[(CH ₃) ₃ SiO] ₁₂	154–166	161	411 ± 4	105 ± 2	105
G3[(CH ₃) ₃ SiO] ₂₄	150–190	170	770 ± 7	196 ± 3	196
G4[(CH ₃) ₃ SiO] ₄₈	157–187	176	1373 ± 14	350 ± 5	350

[ⓐ] Характеристики рассчитаны на моль условно выделенного звена наногеля.

Стандартные термодинамические функции для изученных соединений рассчитаны в интервале от $T \rightarrow 0$ до (400–570) К для различных физических состояний. В табл. 3 приведены термодинамические функции исследованных веществ при $T = 298.15$ К. Термодинамические характеристики наногелей вычислены на моль условно выделенных звеньев, характеристики всех дендримеров были рассчитаны на моль всей молекулы.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции изученных дендримеров и наногелей в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К

C_p°	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
Дж/(К·моль)		кДж/моль	
G1[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₈			
4764	4617	705.3	671.3
G3[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₃₂			
19060	18647	2831	2729
Наногель I [ⓐ]			
108.8	131.6	19.54	19.68
Наногель II [ⓐ]			
103.1	122.7	18.08	18.51
G1[(CH ₃) ₃ SiO] ₆			
1249	1630	237.3	248.6
G2[(CH ₃) ₃ SiO] ₁₂			
2686	3433	499.4	524.2
G3[(CH ₃) ₃ SiO] ₂₄			
5099	6828	977.0	1059
G4[(CH ₃) ₃ SiO] ₄₈			
10010	13800	1928	2186

[ⓐ] Характеристики рассчитаны на моль условно выделенного звена наногеля.

Сравнительный анализ термодинамических свойств дендримеров и наногелей различной природы

Зависимость температур расстеклования полимеров от номера генерации и молекулярно-массовых характеристик

Чтобы выявить зависимости термодинамических характеристик от номера генерации, внешнего слоя и молекулярного скелета изученных дендримеров и наногелей в настоящей диссертации и ранее, мы проанализировали полученные значения и сравнили их с литературными данными.

Так, в табл. 4 представлены параметры расстеклования и стеклообразного состояния изученных наногелей и кремнийорганических дендримеров различной природы.

В результате анализа данных, представленных в табл. 4, нами выделено несколько закономерностей. Исследованные дендримеры с силоксановым ядром с тремя ветвлениями от центрального атома кремния и триметилсилильными группами во внешнем слое $GX[(CH_3)_3SiO]_z$ ($X = 1, 2, 3, 4$) обладают самыми низкими температурами расстеклования в данном ряду, кроме того, их значения близки между собой. Снижение температуры перехода объясняется наличием гибких силоксановых фрагментов в ядре и во внешнем слое дендримера и соответственно увеличенной молекулярной подвижностью. Если мы сравним дендримеры с триметилсилильными группами во внешнем слое, но различными ядрами, видно, что дендример с карбосилановым ядром [8] имеет более высокую температуру расстеклования, чем изученный в настоящей работе дендример с силоксановым ядром. Это обусловлено тем, что в карбосилановом ядре центральный атом имеет четыре ветвления и, соответственно, обладает меньшей молекулярной подвижностью, что и приводит к повышению температуры расстеклования. Так, у дендримера $G4[OSi(CH_3)_3]_{64}$ (карбосилановое ядро) температура расстеклования составляет $T = 191K$, а у дендримера $G4[OSi(CH_3)_3]_{48}$ (силоксановое ядро) — $176 K$, соответственно.

Видно, что T_g^0 дендримеров увеличивается в ряду $GX[(CH_3)_3SiO]_z \rightarrow GX[CH_2CH=CH_2]_z \rightarrow GX[(OCH_2CH_2)_iOCH_3]_z \rightarrow GX[CH_2CH_2C_6H_5]_z \rightarrow GX[(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)O]_z \rightarrow GX[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_z \rightarrow GX[C_6H_5]_z$, что вполне логично и объясняется различной молекулярной подвижностью групп внешнего слоя. Например, аллильные концевые группы обладают высокой молекулярной подвижностью, а этиленоксидные группы более подвижны, чем фенилэтильные, включающие фенильные фрагменты, или чем карбосиланциклосилоксановая оболочка у дендримеров, содержащая жесткие циклические фрагменты.

Самую высокую температуру расстеклования имеет гибридный дендример с карбосилановым ядром и фениленовой оболочкой $G1[C_6H_5]_{32}$. Это объясняется большим количеством жестких фрагментов во внешнем слое, что значительно уменьшает его молекулярную подвижность.

Таблица 4. Параметры расстеклования и стеклообразного состояния дендримеров и наногелей различной природы

Вещество	ΔT	$T_g^o \pm 1$	$\Delta C_p^o(T_g^o)$	S_{conf}^o	$S^o(0)$	ссылка
	К		Дж/(К·моль)			
G1[(CH₃)₃SiO]₆	137–153	147	245	63	63	НД^c
G1[(C₆H₄)C₃H₅O₂]₈	200–260	231	1180	301	301	НД
G1[CH ₂ CH=CH ₂] ₈ [*]	150–160	154	406	44	44	[1]
G1[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₈ [*]	176–215	198	961	245	245	[2]
G1[C ₆ H ₅] ₃₂	300–350	323	1312	334	334	[3]
G2[(CH₃)₃SiO]₁₂	154–166	161	411	105	105	НД
G3[(CH₃)₃SiO]₂₄	158–190	170	770	196	196	НД
G3[(C₆H₄)C₃H₅O₂]₃₂	210–260	238	4070	1036	1036	НД
G3[CH ₂ CH=CH ₂] ₃₂ [*]	170–180	173	1640	417	417	[1]
G3[(OCH ₂ CH ₂) ₁ OCH ₃] ₃₂ [*]	156–188	175	6730	1714	1714	[4]
G3[(OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃] ₃₂ [*]	160–190	176	11330	2885	2885	[4]
G3[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃] ₃₂ [*]	175–195	180	1904	485	485	[5]
G3[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₃₂ ^{*, b}	178–218	199	4327	1113	1113	[6]
G3[(Si(CH ₃) ₂ O) ₃ Si(CH ₃)O] ₃₂ ^b	185–230	207	4220	1096	1096	[7]
G4[(CH₃)₃SiO]₄₈	157–187	176	1373	350	350	НД
G4[(CH ₃) ₃ SiO] ₆₄	176–196	191	3410	868	868	[8]
G4[CH ₂ CH=CH ₂] ₆₄ [*]	170–180	172	3660	931	931	[1]
G4[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃] ₆₄ [*]	170–200	186	3820	973	973	[5]
Наногель I^Ф	176–208	192	(12.8)	(3.3)	(3.3)	НД
Наногель II^Ф	210–240	228	(9.8)	(2.5)	(2.5)	НД

^Ф Характеристики рассчитаны на моль условно выделенного звена наногеля

^{*} Литературные данные

^b Данные были пересчитаны на моль всей молекулы

^c НД – настоящая диссертация

[1] Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татарина Е.А. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. — 2003. — № 3. — С. 523—529.

[2] Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., и др. // Журн. физ. химии. — 2018. — Т. 92. — № 2. — С. 219—227.

[3] Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // Entropy. — 2021. — V. 23. — №. 12. — P. 1557.

[4] Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N. et al. // Thermochim. Acta. — 2015. — V. 617. — P. 144—151.

[5] Smirnova N.N., Stepanova O.V., Bykova T.A. et al. // Thermochim. Acta. — 2006. — V. 440. — P. 188—194.

[6] Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. — 2016. — V. 125. — № 2. — P. 595—606.

[7] Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Самосудова Я.С. и др. // Журн. физ. химии. — 2013. — Т. 87. — № 4. — С. 570—578.

[8] Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С. и др. // Журн. физ. химии. — 2022. — Т. 96. — № 4. — С. 1118—1127.

Интересно, что гибридный дендример G1[C₆H₅]₃₂ имеет такую же температуру расстеклования, как и полифениленовый дендример G1-12Ру.

Далее, по величине температур расстеклования находятся изученные в настоящей работе дендримеры с карбосилановым ядром и фенилдиоксолановыми группами во внешнем слое, которые содержат объемные структурные фрагменты во внешнем слое.

Если сравнить дендримеры с силоксановым ядром по номеру генерации, становится понятно, что увеличение температуры расстеклования обусловлено снижением молекулярной подвижности, так как при росте генерации макромолекулы дендримера увеличивается плотность внешнего слоя. С учетом имеющихся литературных данных установлено, что такая закономерность прослеживается и у ранее изученных дендримеров.

На основе наших и литературных данных можно заключить, что температура расстеклования дендримеров зависит в большей степени от химической природы групп внешнего слоя и молекулярного скелета. Начиная с определенного значения номера генерации, температура расстеклования перестает зависеть от количества слоев дендримера и выходит на «плато».

Таким образом, инструментом регулирования физико-химических свойств и характеристик дендримеров являются модификация внешней оболочки, а также изменение химической природы ядра.

Анализируя данные из сводной табл. 4, мы видим, что в случае наногелей большее влияние оказывают именно молекулярно-массовые характеристики, что вполне логично, поскольку при росте наногеля и, соответственно, его молекулярной массы, его структура становится «жестче» за счет сшивок, что и становится причиной роста температуры расстеклования.

Было интересно построить зависимости температур перехода, связанного с расстеклованием, от номера генерации дендримеров с разными ядрами и внешними оболочками, исследованных в настоящей диссертации и ранее. Из рис. 8 видно, что модификация внешнего слоя группами с различными подвижностью, полярностью и природой позволяет получить макромолекулы дендримеров с нужной температурой расстеклования.

Зависимости термодинамических функций дендримеров от природы их поверхностного слоя

Нами были сравнены различные термодинамические функции дендримеров третьей генерации с разной природой ядра, исследованных в настоящей диссертации ($G3[(CH_3)_3SiO]_{24}$, $G3[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_{32}$) и взятых из литературных данных, — это дендримеры с карбосилановым ядром и различными внешними слоями, включающими в себя аллильные $G3[CH_2CH=CH_2]_{32}$, этиленоксидные с одним звеном $G3[(OCH_2CH_2)_1OCH_3]_{32}$, этиленоксидные с тремя звеньями $G3[(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_{32}$, бутильные $G3[CH_2CH_2CH_2CH_3]_{32}$, карбосиланциклосилоксановые $G3[(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)O]_{32}$, фенилэтильные группы $G3[CH_2CH_2C_6H_5]_{32}$.

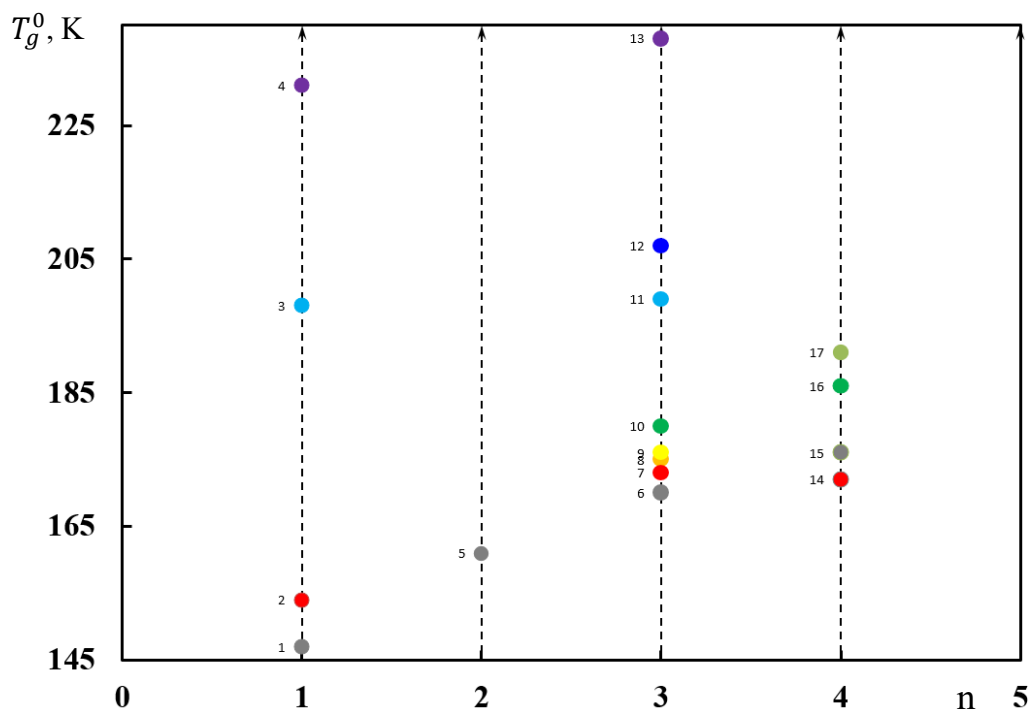


Рис. 8. Зависимость температур расстеклования (T_g^0) дендримеров с различной природой функциональных групп от номера генерации (n):

- 1 – G1[(CH₃)₃SiO]₆; ●2 – G1[CH₂CH=CH₂]₈ [1]; ●3 – G1[CH₂CH₂C₆H₅]₈ [2];
- 4 – G1[(C₆H₄)C₃H₅O₂]₈; ●5 – G2[(CH₃)₃SiO]₁₂; ●6 – G3[(CH₃)₃SiO]₂₄;
- 7 – G3[CH₂CH=CH₂]₃₂ [1]; ●8 – G3[(OCH₂CH₂)₁OCH₃]₃₂ [4];
- 9 – G3[(OCH₂CH₂)₃OCH₃]₃₂ [4]; ●10 – G3[CH₂CH₂CH₂CH₃]₃₂ [5];
- 11 – G3[CH₂CH₂C₆H₅]₃₂ [6]; ●12 – G3[(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)O]₃₂ [7];
- 13 – G3[(C₆H₄)C₃H₅O₂]₃₂; ●14 – G4[(CH₃)₃SiO]₄₈; ●15 – G4[CH₂CH=CH₂]₆₄ [1];
- 16 – G4[CH₂CH₂CH₂CH₃]₆₄ [5]; ●17 – G4[(CH₃)₃SiO]₆₄[8]

Для удобства сравнения представилось возможным выделить для изученных кремнийорганических дендримеров третьей генерации с концевыми фенилдиоксолановыми и триметилсилильными группами в пределах повторяющегося условного звена. Формулы и молярные массы звеньев представлены в табл. 5. Все термодинамические функции изученных ранее дендримеров также рассчитаны на моль структурного звена.

Мы построили изотермы зависимостей различных термодинамических функций (теплоемкостей, энтальпий $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропий $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ и функций Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$) дендримеров третьей генерации от молярных масс их условных структурных звеньев при двух температурах 100 и 298.15 К.

Температуры выбраны не случайно – при 100 К все вещества находятся в стеклообразном физическом состоянии, а при комнатной температуре — в расстеклованном. На рис. 9 изображены зависимости теплоемкостей от молярной массы условного звена соответственно.

Таблица 5. Формулы и молярные массы звеньев изученных дендримеров

Дендример	Брутто-формула звена	Структурная формула звена; $M_{\text{звена}}$, Г/МОЛЬ
$G3[(C_6H_4)C_3H_5O_2]_{32}$	$C_{18}H_{30}Si_2O_2$	$[(CH_2)_3Si(CH_3)\{(CH_2)_3Si(CH_3)_2C_6H_4C_3H_5O_2\}]$ 290.566
$G3[(CH_3)_3SiO]_{24}$	$C_4H_{12}Si_2O_2$	$[OSi(CH_3)\{OSi(CH_3)_3\}]$ 148.298

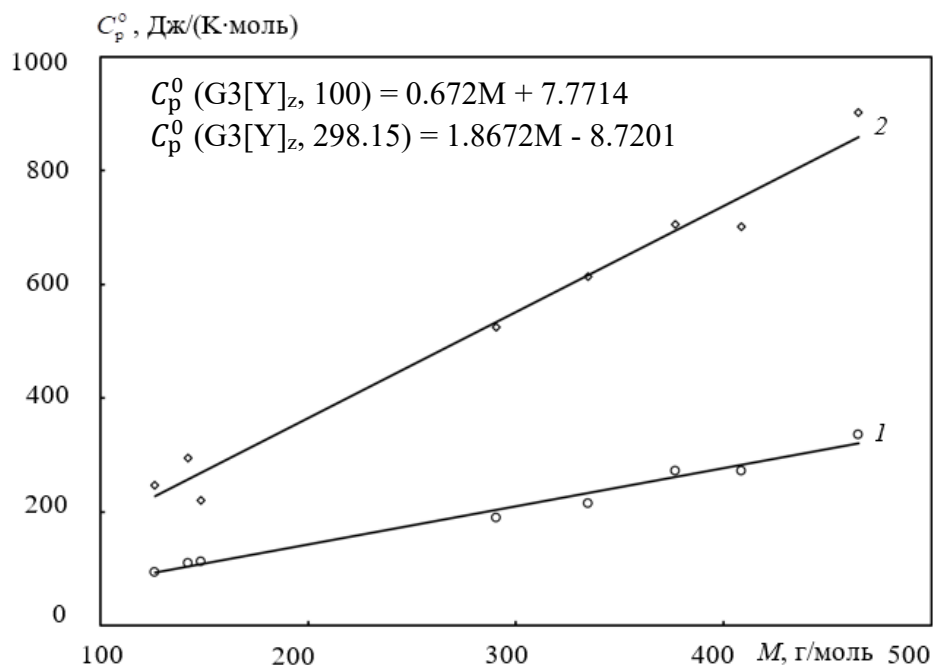


Рис. 9. Зависимости C_p° дендримеров третьей генерации с разными внешними слоями от $M_{\text{звена}}$: 1 – изотермы при $T = 100$ К; 2 – изотермы при $T = 298.15$ К

Все значения расположены в пределе линий тренда, достоверность аппроксимации $R^2 = 0.99$ при $T = 100$ К и $R^2 = 0.98\text{--}0.99$ при $T = 298.15$ К соответственно.

Анализируя полученные линейные зависимости, логично утверждать, что молярные массы условных звеньев вносят аддитивный вклад в термодинамические свойства дендримеров, что говорит о неизменности межмолекулярного взаимодействия в дендримерах при увеличении номера генерации. Используя данные уравнения, можно определять свойства новых пока не изученных дендримеров с другим внешним слоем.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методами прецизионной калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей двух карбосилановых дендримеров первой и третьей генераций с концевыми фенилдиоксолановыми группами, четырех силоксановых дендримеров первой-четвертой генераций с концевыми триметилсилильными группами и двух соответствующих им наногелей в температурном интервале 6–570 К.

2. В изученной области температур для перечисленных дендримеров и наногелей выявлены физические превращения: низкотемпературная структурная аномалия и расстеклование; определены и проанализированы их термодинамические характеристики.

3. Определены стандартные термодинамические функции изученных дендримеров и наногелей для различных физических состояний в интервале от $T \rightarrow 0$ до 570 К, а также стандартные энтропии их образования в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К.

4. Установлена зависимость температуры расстеклования дендримеров с различными концевыми группами. Выявлена тенденция к изменению температуры расстеклования за счёт модификации поверхностного слоя концевыми группами, отличающимися молекулярной подвижностью.

5. Установлено, что для изученных дендримеров, имеющих различные молекулярные скелеты, температура расстеклования в большей степени зависит от природы их поверхностного слоя, чем от номера генерации.

6. Установлено, что температура стеклования изученных наногелей зависит в основном от молекулярно-массовых характеристик. Структура наногелей становится более жесткой с увеличением их молекулярной массы.

7. Построены изотермы зависимостей ($T = 100$ К, $T = 298.15$ К) термодинамических свойств дендримеров третьей генерации от молярных масс, условно выделенных в пределе повторяющихся структурных звеньев; установлено, что изотермы зависимостей носят линейный характер, что позволяет прогнозировать свойства еще не изученных дендримеров этого ряда.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Sologubov, S.S. Calorimetric study of carbosilane dendrimers of the third and sixth generations with phenylethyl terminal groups / S.S. Sologubov, A.V. Markin, N.N. Smirnova, **Yu.A. Rybakova (Yu.A. Sarmini)**, N.A. Novozhilova, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2016. — V. 125. — № 2. — P. 595–606.

2. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой и третьей генераций с концевыми фенилдиоксолановыми группами / Н.Н. Смирнова, С.С. Сологубов, **Ю.А. Сармини**, А.В. Маркин, Н.А. Новожилова, Е.А. Татарина, А.М. Музафаров // Журнал физической химии. — 2017. — Т. 91. — №12. — С. 2313-2321.
3. Sologubov, S.S. Thermodynamic properties of polymethylsilsesquioxane nanogels with blocking trimethylsilyl groups / **Yu.A. Sarmini**, Ya.S. Samosudova, N.N. Smirnova, A.V. Markin, K.L. Boldyrev, I.B. Meshkov, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2019. — V. 131. — P. 572–582.
4. Маркин, А.В. Термодинамические свойства силоксанового дендримера первой генерации с концевыми триметилсилильными группами / А.В. Маркин, **Ю.А. Сармини**, С.С. Сологубов, Н.Н. Смирнова, К.Л. Болдырев, Е.А. Татарина, И.Б. Мешков, А.М. Музафаров // Журнал физической химии. — 2020. — Т. 94. — С.171–181.
5. Sologubov, S.S. Calorimetric study of siloxane dendrimer of the third generation with trimethylsilyl terminal groups / S.S. Sologubov, **Yu.A. Sarmini**, Ya.S. Samosudova, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Muzafarov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2020. — V. 138. — P. 3301–3310.
6. Sologubov, S.S. Thermodynamic investigation of G2 and G4 siloxane dendrimers with trimethylsilyl terminal groups / S.S. Sologubov, A.V. Markin, **Yu.A. Sarmini**, N.N. Smirnova, K.L. Boldyrev, E.A. Tatarinova, I.B. Meshkov, A.M. Muzafarov // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2021. — V. 153. — P. 106318.

Тезисы докладов научных конференций:

1. **Рыбакова, Ю.А. (Ю.А. Сармини)**. Термодинамические свойства карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми этиленоксидными группами / Ю.А. Рыбакова, С.С. Сологубов, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова // Тезисы докладов Семнадцатой конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области. — 2014. — Нижний Новгород. — С. 82.
2. **Рыбакова, Ю.А. (Ю.А. Сармини)**. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с концевыми фенилэтильными группами / Ю.А. Рыбакова, С.С. Сологубов, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова // Тезисы докладов Восемнадцатой конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области. — 2015. — Нижний Новгород. — С.95.
3. Sologubov, S.S. Calorimetric study of carbosilane dendrimers of the sixth generation with different terminal groups / S.S. Sologubov, A.V. Markin, N.N. Smirnova, **Yu.A. Rybakova (Yu.A. Sarmini)**, A.M. Muzafarov // 11th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists – Modern

- Problems of Polymer Science: Abstracts. — 2015. — Saint Petersburg. — P. 115.
4. **Сармини, Ю.А.** Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров третьей и шестой генерации с концевыми фенилэтильными и первой и третьей генерации с концевыми диоксалановыми группами / Ю.А. Сармини, Я.С. Самосудова, А.В. Маркин // Тезисы XXI Нижегородской сессии молодых ученых. Естественные, математические науки — 2016. — Нижний Новгород. — С. 52-53.
 5. **Sarmini, Yu.A.** The dependence of thermodynamic properties of the Carbosilane dendrimers on the number of generation and their terminal groups / Yu.A Sarmini., S.S. Sologubov, A.V. Markin, Y.S. Samosudova // The Abstract of XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016). — 2016. — Saint Petersburg. — V. I. — P. 644-645.
 6. Sologubov, S.S. Thermodynamic properties of polymethylsilsesquioxane nanogels / S.S. Sologubov, **Yu.A. Sarmini**, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Muzafarov // Thesis of XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). — 2017. — Novosibirsk. — P. 146.
 7. **Сармини, Ю.А.** Калориметрическое изучение дендримера первой генерации с концевыми триметилсилильными группами / Ю.А. Сармини, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, А.М. Музафаров // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков. — 2018. — Нижний Новгород. — С. 428.
 8. **Сармини, Ю.А.** Исследование термодинамических свойств полисилоксановых наногелей и дендримеров / Ю.А. Сармини, С.С. Сологубов, Н.Н. Смирнова, А.М. Музафаров // VII Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» — 2018. — Москва — С. 83.
 9. Sologubov, S.S. Calorimetric study of siloxane dendrimer of the third generation with trimethylsilyl terminal groups / S.S. Sologubov, **Yu.A. Sarmini**, Ya.S. Samosudova, A.V. Markin, N.N. Smirnova // XL National Congress on Calorimetry Thermal Analysis and Applied Thermodynamics. — 2018. — Pisa, Italy. — P. 89-90.
 10. **Sarmini, Yu.A.** Calorimetric study of siloxane dendrimers from the first to the fourth generations with trimethylsilyl terminal groups / Yu.A. Sarmini, Ya.S. Samosudova, S.S. Sologubov, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Muzafarov // 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5). — 2019. — Rome, Italy. — P. 450.
 11. **Sarmini, Yu.A.** Study of the thermodynamic properties of organosilicon dendrimers and their corresponding nanogels with different nature terminal group/ Yu.A. Sarmini, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Muzafarov // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022). — 2022. — Kazan, Russia. — P. 107.