



«УТВЕРЖДАЮ»

ИО Директора

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.

«19» декабря 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Диссертационная работа «Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов» выполнена в институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров.

«Гибридные материалы на основе эпоксидных и функциональных металлосилоксановых олигомеров»

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (протокол № 10 от 27.06.2022 г). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FFSM-2021-0004).

Паршина М.С. в 2013 году окончила с отличием специалитет ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии». Присуждена квалификация инженер по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров». В 2015 году окончила с отличием магистратуру ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». Присвоена квалификация магистр. И том же году стала сотрудником ИНЭОС РАН, с 2022 г выполняла работу в ИСПМ РАН в качестве соискателя.

Научный руководитель:

Тарасенков Александр Николаевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), лаборатория синтеза элементоорганических полимеров, старший научный сотрудник.

Диссертационная работа была представлена на заседании Ученого совета (протокол №15 от 19.12.2023 г.)

На заседании присутствовали:

13 членов ученого совета: чл.-корр. РАН, д.х.н., Пономаренко С.А., академик РАН, д.х.н., Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., к.х.н., Калинина А.А., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н., Борщев О.В., к.х.н., Лупоносов Ю.Н., д.х.н., Кузнецов А.А., д.х.н., Зезин А.А., д.х.н., Шевченко В.Г., д.х.н. Аكوпова Т.А., д.ф.-м.н. Александров А.И., к.х.н., ученый секретарь Гетманова Е.В.

Сотрудники ИСПМ: м.н.с. Катаржнова Е.Ю., к.х.н., с.н.с. Тарасенков А.Н., м.н.с. Паршина М.С., к.х.н. Быкова И.В., н.с. Труль А.А., н.с. Балакирев Д.О., м.н.с. Дядищев И.В., м.н.с. Заборин Е.А., м.н.с. Чуйко И.А., м.н.с. Безлепкина К.А., Горбунов О.В.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н.: работу можно сразу одобрить.

д.х.н., Кузнецов А.А.: известны кислоты Льюиса, в частности, борорганические соединения, которые широко используются в композициях. Вы предлагаете новую композицию, какими преимуществами она может обладать? По гель фракции: в наилучшем случае она составляет 100%, с чем-то это можно сравнить? Основная проблема – неполная конверсия реакционных групп в эпоксидной смоле. Вы даете новый объект с громадным массивом данных, но не полностью отражаете сам процесс отверждения. Можно ли дать какие-то оценки теплового эффекта, механизма, энергии активации? Можно ли рассчитать?

к.х.н., ученый секретарь Гетманова Е.В.: это не доклад, это песня: логично, закончено, красиво, слова не выкинешь. Поздравляю автора и руководителя с этой законченной работой. Успеха на защите.

чл.-корр. РАН, д.х.н., Пономаренко С.А.: следует уточнить в выводах число образцов, цель работы.

Личный вклад автора: Соискатель принимал активное личное участие на всех этапах выполнения работы: от постановки задачи, поиска и анализа литературы, до выполнения экспериментальной части, получения и характеристики образцов, обработки и анализа полученных данных, обсуждения результатов, подведения итогов и подготовки материала для публикации.

Достоверность полученных результатов работы обеспечивается использованием современных методов исследования, воспроизводимыми результатами, использованием аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных. Полученные в работе результаты опубликованы в высокоцитируемых журналах ВАК и Web of Science.

Научная новизна диссертационной работы выражается в следующих результатах:

1. Впервые были получены и охарактеризованы функциональные частично силоксизамещенные органо(алкокси)(металло)силоксановые олигомеры, а также триметилсилильные производные органо(металло)силоксанов, содержащие в качестве центрального атома железа, алюминия и циркония.
2. Показана возможность использования полученных металлосилоксановых олигомеров в качестве отвердителей и нанонаполнителей эпокси-диановых смол для формирования однородных металлосилоксан-эпоксидных материалов.
3. Установлены ключевые особенности процесса формирования металлосилоксан-эпоксидного материала относительно структуры металлосилоксанового отвердителя и молекулярной массы эпоксидной смолы.
4. Разработанный способ отверждения эпоксидной смолы позволил дополнительно вводить в формируемый материал силоксановую и новолачную составляющие (до 50% масс. относительно смолы) в виде органорастворимых фенилсилоксановых и фенолформальдегидных олигомеров, не требующих каких-либо стадий предварительной подготовки, с получением композиционных материалов с улучшенными теплофизическими свойствами и сохранением фазовой однородности.
5. Показана возможность варьирования свойств конечного материала в зависимости от типа металла, его силоксанового обрамления, либо состава исходной композиции и режима отверждения.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Исследована применимость органо(алкокси)(металло)силоксановых олигомеров в качестве отвердителей эпоксидных смол. Показано, что использование рассматриваемых соединений позволяет не только получать относительно стабильные при хранении, термически отверждаемые композиции, не требующие использования ускорителей отверждения, но и получать однородные нанокompозитные материалы, в том числе с возможностью *in situ* введения кремнийорганической и новолачной составляющих с улучшением термических свойств конечного материала.

Продемонстрирована возможность формирования защитных покрытий на металлических поверхностях на основе металлосилоксан-эпоксидных составов с физико-химическими свойствами, отвечающими поставленным технологическим задачам, а именно – высокой степенью отверждения, стойкостью к агрессивным растворителям, укрывистостью и устойчивостью к изгибу в 1 миллиметр.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»:

2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

3. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

Полнота изложения материалов диссертации. Основные результаты работы были представлены на 3 всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов: Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, Россия, 1-3 декабря 2021); XV Андриановская конференция. 2-ая школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, Россия, 31 октября - 2 ноября 2022); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», (Тула, Россия, 8-12 октября 2023)

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК и получены 2 российский патента:

1. Tarasnikov, A. N., Tebeneva, N. A., **Parshina, M. S.**, Meshkov, I. B., Vasilenko, N. G., Cherkaev, G. V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E. Muzafarov, A. M. New functional metallocloxanes with partially siloxy substituted metall atom and their use in silicone compositions //Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – T. 906. – C. 121034.

2. **Parshina, M. S.**, Tarasnikov, A. N., Aysin, R. R., Tebeneva, N. A., Buzin, M. I., Afanasyev, E. S., Serenko O. A. Muzafarov, A. M. Monitoring the curing processes of epoxy oligomers with partially substituted polyethoxymetallocloxanes by IR spectroscopy and thermomechanical analysis //Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – T. 138. – №. 36. – C. 50918.

3. Misyurina K.V., Buzin M.I., **Parshina M.S.**, Aysin R.R., Serenko O.A. Investigation of Non-Isothermal Curing of an Epoxy Resin with Partially Substituted Polyethoxymetallosiloxanes. //ИНЭОС OPEN. – 2022. – №. 5

4. Музафаров А.М. Металлосилоксановые олигомеры в качестве отвердителей эпоксидных смол и способ их получения / А.М. Музафаров, Н.А. Тебенева, И.Б. Мешков, **М.С. Паршина**, А.Н. Тарасенков, А.А. Калинина, О.Б. Горбацевич // Патент РФ 2 641 909 С1 Опубликовано: 23.01.2018 Бюл. № 3

5. **Паршина М.С.** Новые металлосилоксановые отвердители для эпоксидных смол / **М.С. Паршина**, А.Н. Тарасенков, А.А. Калинина, Н.А. Тебенева, О.А. Серенко, А.М. Музафаров// Патент РФ 2 798 831 С2 Дата публикации заявки: 18.04.2023 Бюл. № 11

Диссертационная работа Паршиной М.С. «Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года № 1093, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Паршиной М.С. «Высокомолекулярные соединения (химические науки)» на тему «Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов» к защите на диссертационном совете Д 24.1.116.01 при ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
К.Х.Н.

Гетманова Е.В.