

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора химических наук Бермешева Максима Владимировича

на диссертационную работу Паршиной Марии Сергеевны на тему
«Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных
органо(алкокси)(металло)силоксанов», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.7 — высокомолекулярные
соединения

1. Актуальность выбранной темы диссертационной работы

В настоящее время эпоксидные смолы являются основами многих полимерных и композиционных материалов. Они широко используются в быту и различных отраслях промышленности, например, в строительстве, автомобилестроении, электронике и аэрокосмической промышленности. Несмотря на то, что многие характеристики материалов на основе эпоксидных смол удовлетворяют современным требованиям, их отверждение с помощью традиционных отвердителей, таких как амины и ангидриды, имеет ряд недостатков, например: может не обеспечиваться требуемая термостойкость или адгезия, долгое время отверждения, невысокие температуры стеклования материалов и пр. В свою очередь, металлосилоксановые модификаторы-отвердители представляют собой новый класс отвердителей и/или модификаторов для эпоксидных смол, которые обладают рядом преимуществ перед традиционными отвердителями. С их использованием появляются новые возможности для улучшения ряда ключевых свойств материалов, получаемых отверждением эпоксидных смол. В частности, металлосилоксановые модификаторы улучшают адгезию эпоксидных смол к различным подложкам, таким как металлы, стекло и композиты. Модификаторы такого типа содержат металлические ионы, которые образуют прочные связи с полярными группами эпоксидной матрицы, что приводит к повышению термостойкости отвержденных смол. Они способствуют ускоренному отверждению эпоксидных смол без ущерба для других свойств, повышенной прочности и ударной вязкости за счет образования более жестких и прочных сеток с эпоксидными смолами. Кроме того, благодаря богатой кремнийорганической химии и доступности многих силоксанов появляются широкие возможности для варьирования строения и

свойств металлосилоксановых отвердителей, по сути, позволяя подбирать оптимальный отвердитель под требуемые эксплуатационные характеристики. Таким образом, металлосилоксановые модификаторы-отвердители имеют большой потенциал для улучшения свойств эпоксидных смол и расширения их применения в различных отраслях промышленности. Исследование и разработка этих модификаторов-отвердителей являются актуальным направлением в химии высокомолекулярных соединений и материаловедении, которое имеет большое практическое значение.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Научные положения выдвинуты на основе огромного массива экспериментальных данных, полученных в результате проведенных детальных и систематических исследований, а также известных сведений из литературных источников. Общие синтетические методики подкреплены достаточным числом примеров получения полимерных материалов. В работе активно использованы современные физико-химические методы анализа.

Выводы, содержащие пять пунктов, отражают содержание диссертационной работы, они логичны и аргументированы.

3. Значимость полученных результатов для науки и практики

В диссертационной работе представлены результаты подробных исследований эффективности отверждения эпоксидных смол разными металлосилоксановыми отвердителями. В работе варьировалась как природа эпоксидной смолы, так и природа отвердителя (атом металла и обрамление вокруг атома металла), его концентрация, а также условия отверждения эпоксидных смол. Систематически изучены морфология, термические и механические свойства полученных материалов, что позволило сделать ряд важных выводов о требованиях к строению и природе используемого металлосилоксанового отвердителя для достижения высокой эффективности отверждения и улучшенных эксплуатационных свойств. Диссертантом установлены границы применимости синтезированных металлосилоксановых отвердителей, обозначены возможные области применения получаемых материалов.

Результаты проведенных научных исследований имеют большую значимость для науки и практики и применимы для биомедицинской, автомобильной и строительной

отраслей. Практическая значимость проведенных исследований дополнительно подтверждена 2 патентами Российской Федерации.

4. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения и выводы в диссертации выдвинуты на основе полученных экспериментальных данных, а также известных сведений из литературы.

Достоверность результатов исследований обеспечена систематическим анализом синтезированных металлосилоксанов и композиций на их основе с использованием современных физико-химических методов (ЯМР- и ИК-спектроскопия, СЭМ и ПЭМ микроскопия, ДСК, ТГА и др.). Основу применяемой методологии составляют проработка литературных источников, синтез широкой серии металлосилоксанов, получение на их основе и эпокси-диановых смол ряда отвержденных композиций, физико-химические методы анализа синтезированных соединений.

Научная новизна работы заключается в:

- синтезе ряда новых Fe, Al- и Zr-содержащих силоксановых олигомеров с различным окружением у атома металла (как типом заместителей, так и природой связи данных заместителей с атомом металла (металл-О-С и металл-О-Si связи));
- установлении новых закономерностей между природой металлосилоксанов, эпоксидным олигомером, условиями приготовления композиции и свойствами (прежде всего, морфологией, термическими и механическими характеристиками);
- разработке методик изготовления и отверждения композиций, позволяющих достигать высокого содержания гель фракции (например, 99% и выше при использовании Zr-Ph⁽²⁻²⁾ или Al-Ph⁽³⁻⁰⁾) и низкого влагопоглощения;
- развитии подходов к получению композитов с увеличенными температурами стеклования.

В работе подробно исследованы физико-химические свойства материалов на основе разных эпоксидных смол и синтезируемых металлосилоксанов, а также фенилсилоксановых добавок, и установлено, что ряд полученных материалов может быть использован для формирования защитных покрытий на металлических поверхностях, которые устойчивы к действию ацетона, изгибу и могут быть окрашены. Важным достоинством получаемых покрытий является их прозрачность. Все вышесказанное свидетельствует о высокой практической значимости полученных результатов и представленных разработок.

5. Оценка содержания диссертационной работы, ее завершенность

Диссертационная работа изложена хорошим научным языком и представляет собой целостное, завершенное научное исследование, оформленное в соответствии с нормами и требованиями, предъявляемыми к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук. Структура диссертации классическая, включает в себя: введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2) и обсуждение результатов (глава 3), выводы, благодарности, списка использованных сокращений и списка литературы, который насчитывает 242 ссылки.

6. Основные замечания и рекомендации к диссертационной работе

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В качестве основного подхода к синтезу целевых металлосилоксанов в работе выбрана реакция соответствующих хлоридов металлов с соединениями RONa . Рассматривалась ли альтернативная стратегия синтеза таких соединений на основе (с использованием) алкоксидов соответствующих металлов (алюминия, циркония, железа)?

2. Диссертант на основании экспериментальных результатов делает вывод о первоочередной каталитической роли атома металла в запуске процесса отверждения эпоксидной смолы. На предполагаемой схеме данного процесса (схема 3.30 в диссертации или рисунок 16 в автореферате), представлено раскрытие эпоксидов более характерное для нуклеофильного механизма раскрытия замещенных эпоксидов. Для подтверждения строения получаемых продуктов проводились ли диссертантом аналогичные эксперименты на модельных, монофункциональных субстратах?

3. В работе представлены результаты детального и систематического исследования по оптимизации отверждения эпоксидных смол различными металлосилоксанами. В заключительной части диссертационного исследования было бы продуктивным представить результаты проведенных исследований в сравнении с аналогичными результатами, ранее опубликованными как исследователями из данной группы, так и другими научными группами, а также обозначить ключевые перспективные направления развития данной области с учетом полученных диссертантом результатов исследований.

Данные вопросы и рекомендации не влияют на общую высокую положительную оценку оппонируемой диссертационной работы, которая представляет собой систематическое, логически выстроенное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне. Проведенные научные исследования и надежная интерпретация полученных результатов бесспорно демонстрируют высокий профессиональный уровень диссертанта.

7. Публикации, отражающие основное содержание работы

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 работах: трех статьях в рецензируемых изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 2 патентах, а также тезисах 3 докладов на всероссийских и международных конференциях различного уровня. Тематика журналов соответствует паспорту специальности, а содержание работ полностью соответствует материалам диссертационной работы.

8. Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертационной работы

Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе, отражает все основные положения, выдвинутые к защите.

9. Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа Паршиной Марии Сергеевны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в соответствии с п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку в ней представлены научно обоснованные решения в области химии высокомолекулярных соединений, а именно синтезирован ряд новых метало-силосанов, систематически оценена их эффективность в качестве отвердителя/модификатора эпоксидов различной природы, оптимизированы составы композиций и режимы их отверждения, что позволило существенно улучшить характеристики получаемых отверждённых эпоксидных материалов, а ее автор

Паршина Мария Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 — высокомолекулярные соединения.

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент:

Бермешев Максим Владимирович



«27» мая 2024 г.

доктор химических наук (02.00.06 (1.4.7) – Высокомолекулярные соединения), доцент, заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

E-mail: bmv@ips.ac.ru, тел.: +7(495) 647-59-27.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: director@ips.ac.ru; тел.: 8 (495) 955-42-01. Сайт организации: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись доктора химических наук, доцента, заместителя директора по науке Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент



Ю.В. Костина

МП

«27» мая 2024 г.

