

ОТЗЫВ
официального оппонента о диссертационной работе
Паршиной Марии Сергеевны
«Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и
функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

В современном мире с каждым годом все больше наблюдается тенденция к переходу на полимерные композиционные материалы, позволяющие не только широко варьировать свойства готового материала, но и облегчать технологические схемы производства. С этой точки зрения одной из востребованных полимерных матриц является эпоксидная смола, обладающая высокими показателями адгезии к различным материалам, химической стойкостью и теплопроводностью. Эпоксидные материалы находят свое применение во многих областях науки и техники от бытового назначения, до микроэлектроники и использования в космической отрасли. Как известно из литературы, введение силоксановой составляющей позволяет получить увеличение термомеханических показателей конечного материала. Однако, данный подход не всегда дает возможность получения сразу однородного материала, из-за чего технологический процесс требует добавления энергозатратных стадий, либо подбора специальных добавок. Использование в качестве отвердителя-модификатора органо(алкокси)(металло)силоксанов может позволить решить эти проблемы без ухудшения свойств конечного эпоксидного материала, что, несомненно, подчеркивает **новизну, актуальность и практическую значимость** работы М.С. Паршиной.

Диссертационная работа М.С. Паршиной изложена на 155 страницах печатного текста, включает 83 рисунка, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 242 наименований.

Структура работы выстроена классически и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей, списка сокращений и списка цитируемой литературы

Во **Введении** содержится обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цель и основные задачи, определена практическая значимость.

В **Литературном обзоре** (Глава 1) рассматриваются рычаги управления свойствами эпоксидного материала в трех позициях: посредством выбора отвердителя, с помощью модификации самой эпоксидной смолы силоксановой составляющей (синтеза эпоксидно-силоксановых смол), и с помощью введения кремнийсодержащих и металлоксидных наполнителей. Рассмотрены достоинства и недостатки каждого из представленных подходов, а также обоснованы предпосылки к использованию в качестве отвердителей металлосилоксанов.

В **Экспериментальной части** (Глава 2) приводится описание исходных объектов и методов исследования, детально описаны методики получения органо(алкокси)(металло)силоксанов различного состава и строения, и формирования образцов металлосилоксан-эпоксидных материалов для исследования, описаны физико-механические испытания, а также способы получения защитных покрытий.

Основные результаты диссертационной работы представлены в Главе 3 **«Обсуждение результатов»**, состоящей из семи разделов.

Первый раздел Главы 3 посвящен обоснованию выбора объектов исследования, где наглядно продемонстрирована совместимость метильных и фенильных производных металлосилоксанов с эпоксидиановой смолой.

Во втором разделе описан синтез и подтверждение строения новых высокоактивных функциональных частично фенилдиэтоксисилоксанзамещенных металлосилоксановых олигомеров, как методом элементного анализа, так и ЯМР-спектроскопией. Также описан синтез и охарактеризован ряд нефункциональных триметилсилильных производных металлосилоксанов, сохраняющих, в отличие от предыдущих, свою стабильность на воздухе.

Третий раздел посвящен исследованию эффективности отверждения эпоксидной смолы полученными металлосилоксанами в сравнении с ранее полученными полностью фенилдиэтоксисилоксанзамещенными металлосилоксановыми аналогами. Так, посредством выявления значений гелевых фракций, были выстроен ряд каталитической активности металлов от наиболее активного алюминия, к цирконию и показавшему наименьшие значения – железу. Методом ИК спектроскопии было подтверждено раскрытие эпоксидной группы,

отслеживаемой по снижению интенсивности полосы 915 см^{-1} . Посредством метода СЭМ была доказана микрооднородность материала. Также, в данном разделе показана роль силоксанового обрамления у атома металла относительно эффективности отверждения. Отдельной главой идет более детальное рассмотрение процесса формирования металлосилоксан-эпоксидного материала. Так, показано, что выбранный ступенчатый режим отверждения (2 часа - 100°C , 2 часа - 150°C) полностью оправдан с точки зрения кинетики процесса и основного термического эффекта процесса отверждения. Также показана роль прегидролиза металлосилоксана на воздухе внутри исходной смеси на улучшение эффективности отверждения. Наглядно показано, что управлять эффективностью отверждения можно посредством дизайна структуры металлосилоксанового отвердителя, для чего был дополнительно синтезирован ряд олигомеров, различающихся от выше рассмотренных составом и строением. С помощью спектроскопии ПЭМ выявлен факт формирования нанокомпозита при высоких исходных содержаниях металлосилоксана. Отдельно стоит отметить, что соискателю на основании полученных данных и закономерностей удалось предложить ряд процессов, протекающих при формировании металлосилоксан-эпоксидного материала, что позволяет более комплексно взглянуть на процесс и его рычаги управления и оптимизации.

В четвертом разделе рассматриваются термические свойства образцов, где показано, что рассматриваемые материалы в основном являются достаточно термостабильными (потеря 5% исходной массы в большинстве случаев не превышает 300°C). Наибольшие значения температуры стеклования, полученные методом ТМА, были характерны для алюминийсилоксан-содержащих композиций (при условии видимой однородности достигали 123°C), наименьшие для железосилоксан-содержащих (не выше 77°C).

В пятом разделе рассматриваются физико-механические свойства полученных отвержденных композиций, в т.ч. в виде покрытий на стеклянной и стальной подложке. Все испытания - влагопоглощение, удар, твердость и сопротивление к изгибу - оценивались согласно ГОСТам. Так, исследуемые материалы характеризуются умеренным влагопоглощением, а образцы,

содержащие цирконийсилоксановую компоненту, имеют высокие значения твердости, близкие к стеклу (выше 0.80 отн.ед.), и не теряют целостности рисунка при испытании решетчатым надрезом, показывая высокие значения адгезии. При испытании на удар и изгиб, можно заметить зависимость степени отверждения от хрупкости – чем больше вводили МС, тем более хрупкими становились образцы.

В шестом разделе рассматриваются два способа повышения температуры стеклования композиций посредством введения органорастворимых фенилсилоксановых и новолачной смол на стадии замешивания исходных компонентов. Благодаря предложенному подходу к отверждению, в обоих случаях конечные композиты в большинстве случаев отличались хорошей совместимостью и повышенной температурой стеклования по сравнению с образцами сравнения (рост температуры стеклования до 50°C в зависимости от используемого наполнителя) и способствовали повышению гель-фракции при меньших содержаниях металлосилоксана.

В седьмом разделе продемонстрирована возможность использования металлосилоксан-эпоксидного материала в качестве защитного покрытия металлических поверхностей на примере нанесения широкого спектра составов слоем толщиной в несколько десятков микрон на алюминиевую подложку. Отработан режим ускоренного отверждения, показана модификация состава композиции под технологические нужды, а также стойкость покрытия к изгибу в 1 мм и истиранию тампоном, смоченным в ацетоне.

В целом, в работе М.С. Паршиной показано, что органо(алкокси)(металло)-силоксаны являются эффективными отвердителями-модификаторами эпоксидных смол. Причем свойства конечного материала могут варьироваться не только посредством выбора центрального атома металла, но и варьированием его органо- и силоксанового обрамления. Наиболее эффективными сшивающими агентами, зарекомендовали себя частично органо(алкокси)силоксанзамещенные производные, позволившие снизить их необходимое для полного отверждения содержание относительно эпоксидной смолы без потери в свойствах. Таким образом, проведенное впервые в работе М.С. Паршиной систематическое исследование эффективности процессов отверждения эпоксидной смолы

органо(алкокси)(металло)силоксанами, а также возможности варьирования свойств конечных продуктов и введения других добавок без дополнительных стадий или обработок продемонстрировало отличия такого способа формирования отвержденного эпоксидного материала от известных ранее, а также его преимущества и несомненную практическую значимость.

Результаты диссертационной работы М.С. Паршиной изложены в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ и индексируемых WoS, и 2 патентах. Результаты работы доложены на 3 российских и международных научных конференциях. Автореферат диссертации, изложенный на 25-и страницах, и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Стоит отметить, что к работе М.С. Паршиной есть некоторые замечания, или вопросы, которые не затрагивают принципиальных моментов работы и носят, скорее, дискуссионный характер.

1. Не совсем ясно, почему сначала авторами был выбран именно режим отверждения 100°C – 2 часа, 150°C – 2 часа.

2. В литературном обзоре сказано, что под руководством академика Музафарова А.М. уже были получены органоалкоксиметаллосилоксаны целого ряда металлов: Fe, Al, Zr, Ti, Zn, Hf, W, V, Cr, Ga, Eu. Для испытаний были взяты первые три члена этого ряда – Fe, Al, Zr. Автор сообщает, что главным критерием такого выбора являлась относительная дешевизна и доступность. Но если сравнивать пару Zr – Ti, точнее стоимость вводимых в композиции соединений – $ZrCl_4$ и $TiCl_4$, то вряд ли такое сравнение будет в пользу циркония.

3. Очень многие испытания в работе были проведены на основе цирконийсодержащих металлосилоксанов, хотя наибольшую каталитическую активность проявляли алюмосилоксаны. Почему был сделан именно такой выбор?

4. Можно ли рассчитывать на повышение термостойкости конечных покрытий, используя аналогичные отвердители на основе иттрия и гафния, являющихся более тугоплавкими аналогами Al и Zr?

5. В работе иногда встречаются опечатки, (на стр. 17 алифатический амин отнесен к ароматическим) и терминологические неточности.

В целом, диссертационная работа производит хорошее впечатление, она является законченным, самостоятельным, полноценным, актуальным научным исследованием, отвечающим потребностям современной науки и техники.

Таким образом, диссертационная работа Паршиной Марии Сергеевны полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Паршина Мария Сергеевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения», химические науки.

Официальный оппонент

Лахтин Валентин Георгиевич

Доктор химических наук (02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»)

Начальник Лаборатории «Германийорганических соединений»

Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС)»

105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, 38

Телефон 8(495) 673-79-46

info@eos.su

vlachtin@rambler.ru

Подпись Лахтина В.Г.

 заверяю

Ученый секретарь

диссертационного совета 74.1.001.01

кандидат химических наук



 Кирилина Н.И.
28.05.2024г