



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454
тел.: (499) 600 80 80, факс: (495) 434 92 87
e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА – Российский
технологический университет»

д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



2024 г.

28.05.2024 № НП-624/67

на № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Паршиной Марии Сергеевны
«Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных
органо(алкокси)(металло)силоксанов», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по научной специальности
1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Научный и практический интерес к расширению каталога отвердителей крупнотоннажных эпоксидных смол по-прежнему чрезвычайно высок. В диссертационной работе Марии Сергеевны Паршиной рассматриваются представляющие научный интерес органо(алкокси)(металло)силоксановые олигомеры, которые могут выступать не только в качестве отвердителей, но и равномерно распределенных внутри материала наполнителей, образующих свою внутреннюю сетку с возможностью формирования нанокомпозита, в том числе с помощью введения фенилсилоксановых смол в процессе формирования материала.

Научная новизна диссертационной работы М.С. Паршиной заключается в том, что автором **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. Была **показана возможность** использования подобных соединений для формирования однородных металлосилоксан-эпоксидных материалов. Также разработанный способ отверждения эпоксидной смолы позволил дополнительно вводить в формируемый материал новолачную и силоксановую составляющие (до 50% масс. относительно смолы) в виде органорастворимых фенолформальдегидных и фенилсилоксановых олигомеров. Свойства конечного продукта, как было показано в работе, могут варьироваться в зависимости от центрального атома

металла отвердителя, его силоксанового обрамления, а также от состава 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.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационная работа М.С. Паршиной построена традиционным образом и состоит из трех основных глав, изложена на 155 страницах печатного текста и содержит: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы, насчитывающий 242 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов, а также включает 83 рисунка и 16 таблиц.

Диссертационная работа М.С. Паршиной представляет собой целостное, достаточное по объему и экспериментам систематическое исследование. Полученные результаты подтвердили актуальность использования функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов как отвердителей-модификаторов эпоксидных смол.

В **литературном обзоре** отображены разные синтетические и физические подходы к формированию эпоксидных материалов и регулированию их свойств. Такие как – использование различных видов отвердителей, синтез эпоксидно-силоксановых смол, а также введение силоксановых и металлоксидных наполнителей. Рассмотрены сильные и слабые стороны данных подходов и определены предпосылки использования функциональных металлосилоксанов в качестве отвердителей.

На основании анализа литературных данных М.С. Паршина делает вывод о целесообразности исследования возможности отверждения эпоксидной смолы функциональными органо(алкокси)(металло)силоксанами, так как они сочетают в себе свойства обеих составляющих: силоксановой и металлоксидной и могут выступать не только как отвердители, но и как предшественники для *in situ* формирования нанонаполнителя.

В **экспериментальной части** описан синтез частично силоксизамещенных фенил-, метилфенил-, бутокси-металлосилоксанов, их триметилсилильных производных

металлосилоксанов с различным центральным атомом металла. Также описана методика получения фенилсодержащих силоксановых смол и формирования композитов.

Основные результаты изложены в главе «Обсуждение результатов», которая включает в себя семь разделов. В первом разделе обосновывается выбор именно фенильных металлосилоксанов как потенциальных отвердителей эпоксидных смол. Связано это с совместимостью материалов, что наглядно демонстрируется автором на рисунке 3.2, где в случае использования (метилдиэтокси)силоксипроизводного получается полностью непрозрачная композиция, свидетельствующая о фазовом разделении. В то время как использование (фенилдиэтокси)силоксипроизводного позволяет получить твердый, полностью прозрачный образец.

Во втором разделе рассмотрено получение органо(алкокси)(металло)-силоксановых олигомеров. В силу их высокой активности на воздухе, подтверждение состава данных соединений было определено посредством данных ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В том числе, на двумерном спектре было подтверждено ожидаемое строение вещества. Также в данном разделе рассматривается схема частичного гидролиза и получения (фенилтриметилсилокси)силокси производных.

В третьем разделе рассмотрено непосредственно формирование самих образцов и подтверждение наличия факта отверждения посредством определения гель-фракции, ИК-спектроскопии, представлено исследование морфологии образцов, которое доказывает их однородность на микроуровне. Показаны различия в активности отвердителя относительно атома металла и его силоксанового обрамления, что хорошо коррелируется с данными ИК-спектроскопии. Из предложенного ряда центрального атома металла, на основании полученных данных, ряд каталитической активности металлов выглядит следующим образом: $Al > Zr > Fe$, что подтверждается также отверждением нефункциональными металлосилоксанами. При этом, частично силоксизамещенные металлосилоксаны показали более высокую активность, нежели их полностью силоксизамещенные аналоги.

Также в третьем разделе рассмотрены факторы, влияющие на формирование металлосилоксан-эпоксидного отвержденного материала. В их числе – рассмотрение роли процессов прегидролиза на воздухе, исследование образцов методом ДСК, твердофазного ЯМР, детальное исследование факторов функциональности. Для последнего исследования был дополнительно синтезирован ряд фенилсодержащих металлосилоксанов, включающий: триэтокси-(фенилдиэтоксисилокси)цирконий, тетраakis-(метилфенилметокси)-силоксицирконий, диэтокси-бис-(метилфенилметокси)силоксицирконий и дибутокси-(фенилдиэтоксисилокси)железо, доказывающий также роль силоксанового обрамления и функциональности металлосилоксана на его отверждающую способность. Соответственно, и варьирование свойств конечного материала в зависимости от строения отвердителя-модификатора. По данным ПЭМ-спектроскопии было показано наличие наночастиц размером 15-30 нм при высоком содержании металлосилоксановой составляющей, что говорит о формировании нанокомпозитного материала.

Четвертый раздел посвящен термическим свойствам образцов, исследованным с помощью методов ТГА и ТМА. Было показано, что образцы обладают относительно высокой термической стабильностью ~ 300 °С и значениями температуры стеклования в диапазоне ~ 80-105 °С.

В пятом разделе рассматривается исследование физико-механических свойств образцов. В него входит исследование влагопоглощения свободных пленок, твердости, оценка адгезии, стойкости к изгибу и ударной стойкости металлосилоксан-эпоксидного материала в виде покрытия на металлической поверхности. Показано, что металлосилоксан-эпоксидные покрытия обладают отличной адгезионной стойкостью, прочностью на изгиб и высокой твердостью. Однако высокое содержание металлосилоксанового отвердителя приводит к охрупчиванию.

В шестом разделе рассматривается возможность повышения температуры стеклования полученных металлосилоксан-эпоксидных материалов.

Первый подход заключался во введении в материал фенилсилоксановых добавок. Из фотографий и элементных карт, полученных методом СЭМ, видно, что только при высоком содержании (50%) одного из них – гексола - появляется опалесценция, все же остальные образцы внешне остаются прозрачными. Данного эффекта удалось достичь без предварительных обработок или дополнительных стадий процесса. Стоит отметить, что подобный подход позволил повысить не только температуру стеклования некоторых образцов почти в два раза, но и способствовал увеличению гель-фракции при меньшем содержании металлосилоксана.

Второй подход заключался во введении новолачной компоненты, а в качестве отвердителя-модификатора выступал железосилоксан, обладающий сниженной каталитической активностью. Было показано, что замена всего 10% масс. эпоксидной смолы на новолачную уже приводит к увеличению температуры стеклования на 22 °С по сравнению с аналогом, не содержащим новолачную смолу, а замена 20% масс. – еще на 11 °С без потери в термоокислительной стабильности.

Седьмой раздел посвящен исследованию возможности применения металлосилоксан-эпоксидного материала в качестве защитного покрытия металлических поверхностей. Предложен широкий ряд возможных исходных составов, пригодных для формирования микронных покрытий на алюминиевой подложке, выдерживающих изгиб диаметром до 1 мм. Также оптимизирован режим отверждения.

Выводы по диссертационной работе являются обоснованными, базируются на достоверных результатах, в полной мере обобщают и отражают основные результаты проведенного исследования и полностью соответствуют целям.

По тематике исследования и по своему содержанию диссертационная работа Паршиной Марии Сергеевны **соответствует** паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в пунктах 2, 3, 4. Автореферат и опубликованные научные труды **полностью** отражают содержание диссертации. Основные

положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных публикаций – 3 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и получены 2 патента, а основные результаты работы были представлены на 3 всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в организациях, активно работающих по направлению «Высокомолекулярные соединения»: ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»", ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, РХТУ имени Д.И. Менделеева, РТУ МИРЭА и других университетах химического профиля.

По диссертационной работе Паршиной М.С. можно сделать следующие **замечания**:

1) К сожалению, в работе не приведена предполагаемая схема реакции отверждения в присутствии металлосилоксанов. Для вводимых добавок используется термин «катализ», при этом сами МС соединения называются также отвердителями, то есть реагентами, более того, они, как показано экспериментально, химически связываются с трехмерной сеткой. Если есть в процессе есть вклад каталитической реакции, необходимо указать какой именно.

2) В шестом разделе диссертационной работы показано влияние силоксановых смол лишь на один состав композиции «металлосилоксан-эпоксидная смола». Проявится ли эффект повышения температуры стеклования при введении смолы в систему, уже показывающую высокую степень сшивки? Сохранит ли система свою однородность?

3) В качестве основного критерия, выбранного в работе для оценки эффективности отвердителя, использовано значение гель-фракции. В то же время, из таблицы 5 в автореферате следует, что практически все образцы, отобранные для термических испытаний, имеют содержание гель-фракции 99%, при этом они существенно отличаются по другим характеристикам: температуре стеклования, температуре начала потерь массы. По-видимому, значение гель-фракции не учитывает какие-то факторы, влияющие на эти характеристики материалов. Может быть, это связано с тем, что гель-точка в ступенчатых реакциях типа A_n+B_2 , в которых один реагент многофункциональный (в нашем случае это этоксиметаллосилоксан) - наступает при более низкой конверсии, чем 100%. Тогда понятно, что при значении гель-фракции 99% реальная конверсия раскрытия оксирановых циклов в отвержденных образцах может существенно различаться? (для справки – Иржак В.И. Структурная кинетика формирования полимеров).

4) Приведенные экспериментальные данные ИК-спектроскопии носят, к сожалению, только качественный, но не количественный характер.

5) Известно, что металлоорганические соединения могут проявлять каталитическую активность в реакциях термоокислительной деструкции. Не связаны с этим результаты испытаний термических свойств, приведенные в настоящей работе (см. таблицу).

6) При испытаниях на изгиб используется терминология типа: «образцы...выдерживают изгиб 1 мм» без пояснений, что означает «1 мм» или приведите ссылки на соответствующий нормативный документ.

7) В основном тексте работы и автореферата встречается довольно много опечаток и неотредактированных фраз.

Приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы и носят, скорее, рекомендательный характер. Работа Паршиной М.С. представляет собой **законченное** научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования. Имеет высокую научную и практическую значимость и соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Паршиной Марии Сергеевны «**Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов**» по актуальности тематики, научной новизне и практической значимости 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.

Доклад Паршиной Марии Сергеевны по теме диссертации и отзыв ведущей организации были заслушаны и обсуждены на семинаре Кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева РТУ МИРЭА (протокол №10 от 21.05.2024 г.).

Отзыв подготовил:

Тверской Владимир Аркадьевич

24.05.2024 г.

Доктор химических наук (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»), профессор, Заслуженный химик Российской Федерации

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С.

Контактные данные: +7 (499) 600-80-80 (31251), tverskoj@mirea.ru

Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Подпись Тверского В.А.  заверяю

Первый проректор

Н.И. Прокопов

Зубов Виталий Павлович
+7(499)215 65 65 (доб.)
zubov@mirea.ru
вн. № 0000-0000023883

