

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук Бермешева Максима Владимировича
на диссертационную работу Мешкова Ивана Борисовича
«Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе являются одними из активно исследуемых объектов полимерного материаловедения. Эти материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая термическая и химическая стойкость, прочность, эластичность и биосовместимость. Использование полиметилсилоксановых наногелей и их композитов позволяет создавать новые материалы для различных промышленных и медицинских приложений. Например, они могут быть использованы в производстве эластомеров, косметических средств, биомедицинских имплантатов, датчиков и мембран. Благодаря своей уникальной структуре и свойствам, полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе имеют большой потенциал для развития новых технологий и материалов, которые могут улучшить качество жизни и повысить эффективность производства в различных отраслях промышленности. Направленная разработка новых полимерных материалов и наполнителей с требуемыми характеристиками невозможна без понимания взаимосвязей между природой/строением наполнителей, их свойствами и взаимодействием с полимерной матрицей. Основное направление диссертационного исследования Мешкова И.Б. посвящено разработке подходов к синтезу и исследованию свойств густосшитых трехмерных полимерных систем, искусственно ограниченных от перехода в макросетки условиями синтеза и/или блокированием избыточных функциональностей, а также созданию и детальному изучению свойств композитов, содержащих такие густосшитые трехмерные полимерные системы. Поэтому **актуальность темы рассматриваемой диссертации** не вызывает сомнений. Об актуальности выбранного направления исследований также свидетельствует публикация по результатам исследований И.Б. Мешкова восьми статей в высокорейтинговых рецензируемых журналах и трех патентов РФ.

В работе представлен обширный экспериментальный материал. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, состоит из введения, основной части, разделенной на 3 раздела, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, благодарности, списка литературы из 159 библиографических источников.

Во **введении** автором обозначены основные проблемы в выбранной области исследований и обоснована актуальность выбранного направления, обусловленная необходимостью создания эффективных подходов к управлению молекулярными параметрами, конверсией функциональных групп, размерами и функциональностью молекулярных полиметилсилоксановых наногелей, а также разработкой новых композитных материалов на основе таких наногелей и полидиметилсилоксана.

Второй раздел посвящен представлению полученных результатов диссертационного исследования и разбит на три основные части. К основным, наиболее значимым результатам следует отнести разработанную эффективную методику синтеза полиметилсилсесквиоксановых наногелей с различным соотношением ядро-оболочка блокированием реакции поликонденсации гексаметилдисилоксаном в присутствии ацетил хлорида. В рамках данных исследований диссертантом получены интересные результаты по синтезу и изучению серии полиметилсилсесквиоксановых наногелей, что позволило оценить последовательное изменение свойств и параметров при переходе от сверхразветвленной структуры к наногелевой. Установлено, что полиметилсилсесквиоксановые наногели представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0°C и являются Ньютоновскими жидкостями. Результаты данных исследований позволили Мешкову И.Б. сделать принципиально важный вывод о том, что полученные объекты – новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, существенно отличающихся от родственных линейных и разветвленных аналогов по механизму течения.

Не менее ценными результатами диссертационного исследования являются результаты по получению MQ сополимеров, исследованию их реологических свойств в растворах и расплавах, а также использованию MQ сополимеров как активных молекулярных наполнителей эластомерных композиций на основе полидиметилсилоксановых жидких каучуков. В частности, диссертантом получена представительная серия MQ сополимеров, различающихся соотношением звеньев М и

Q. Показано, что такие сополимеры имеют глобулярную организацию молекулярной структуры типа ядро-оболочка и могут быть описаны как молекулярный композит. Продемонстрирована высокая эффективность разработанных MQ-сополимеров как молекулярных наполнителей для создания композитных материалов, используя жидкие полидиметилсилоксановые каучуки как матрицу. Наличие MQ-сополимеров в данных композитах существенно улучшает механические свойства вулканизированной резины. Для выбора оптимального состава композитного материала и условий его отверждения, автором проделана огромная работа по оценке влияния условий введения MQ-сополимеров, природы MQ-сополимеров (соотношение звеньев М и Q, размер и функциональность наполнителя, его концентрация) и полимерной полиметилсилоксановой матрицы. Все это открывает широкие возможности для получения полимерных материалов нового поколения и более тонкого регулирования свойств получаемых композитов за счет введения MQ-сополимеров с заданной функциональностью, размером и концентрацией.

Предложенные феноменологические модели, описывающие молекулярные полиметилсилоксановые наногели, найденные взаимосвязи между природой молекулярных наногелей и их реологическими, термическими свойствами, а также продемонстрированная возможность эффективного применения MQ-сополимеров как молекулярных наполнителей позволят более направленно подходить к дизайну новых активных наполнителей и созданию композитных материалов. Таким образом, **новизна и научно-практическая значимость** диссертационной работы И.Б. Мешкова не вызывает сомнений, обоснована и отлично представлена в диссертации.

Третья часть представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены характеристики используемых материалов и описание методов исследования, методики получения полиметилсилоксановых гелей и композитных материалов, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные. При осуществлении данной работы был использован широкий набор современных физико-химических методов анализа, позволяющих достоверно контролировать прохождение исследуемых реакций, чистоту и строение получаемых в них соединений.

Содержательная часть диссертации завершается выводами. Выводы работы обоснованы и следуют из экспериментальных данных. Диссертационная работа

выполнена в тренде развития химии высокомолекулярных соединений, а также тенденций современной кремнийорганической химии.

Качество и объем экспериментальной работы, а также тщательный анализ данных, приведенный автором диссертации, сводят возможность критических замечаний к минимуму. В качестве замечаний и пожеланий к работе можно отметить следующее:

1. В первом разделе основной части диссертации автор описывает синтез полиметилсилсесквиоксановых наногелей, используя метилтриэтоксисилан как исходное соединение. При этом отсутствует обоснование выбора именно метильной группы при атоме кремния в исходном соединении. Чем был обусловлен выбор именно метильного производного силана? Стоит ли ожидать изменения/улучшения свойств получаемых наногелей в случае использования, например, этил- или фенилтриэтоксисилана?

2. Существенной и интересной частью диссертационного исследования является анализ строения получаемых кремнийсодержащих наногелей с помощью ЯМР спектроскопии, в частности с использованием ^{29}Si ЯМР спектроскопии. Данные спектры активно обсуждаются в основной части диссертации. Однако описание спектров и сами спектры не представлены в диссертации, в том числе в основной части и в экспериментальной части. Их наличие сделало бы более наглядным представленное обсуждение.

3. Диссертант продемонстрировал высокую эффективность применения MQ-сополимеров в качестве активных наполнителей при создании композитных материалов на основе полиметилсилоксанов. Согласно полученным результатам часть Si-OH групп наногеля сохраняется после термической обработки. Будет ли влиять их наличие на стабильность свойств композитов во времени? Были ли проведены исследования стабильности свойств композитов во времени?

4. На стр. 108 диссертант отмечает, что: «...чем больше наполнителя было добавлено в композит, тем больше расстояния между частицами MQ...». Чем может быть обусловлено данное необычное поведение? Возможна ли агломерация частиц MQ, приводящая к данному результату?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 22 работах: восьми статьях в рецензируемых изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 3 патентах, а также тезисах 11 докладов на всероссийских и международных конференциях различного уровня. Тематика журналов соответствует паспорту специальности, а содержание работ полностью соответствует материалам диссертационной работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе, отражает все основные положения, выдвинутые к защите.

Диссертация Мешкова Ивана Борисовича «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» соответствует паспорту специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения в пунктах: 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. 7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов.

Материал диссертации будет представлять большой интерес для специалистов в области органической и кремнийорганической химии, полимерной химии, материаловедения и может стать наглядным материалом для соответствующих курсов в образовательных процессах в различных высших химических учебных заведениях. Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Мешков Иван Борисович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки).

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент:

Бермешев Максим Владимирович



«31» 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

«31» мая 2024 г.