

О Т З Ы В

официального оппонента

о диссертационной работе Мешкова Ивана Борисовича

«ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ НАНОГЕЛИ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ
ОСНОВЕ»,

представленной на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические
науки)

В настоящее время основным направлением полимерной химии является создание различных новых композитных материалов на основе уже известных полимерных матриц. Представленная диссертационная работа Мешкова И.Б. посвящена исследованию влияния природы и размеров наполняющих композит частиц, определяющих физико-механические свойства получаемых материалов. В промышленности наиболее широко используются микроразмерные жесткие частицы, однако исследования показывают, что изменение размерности наполнителя до нано- величин приводит к значительному изменению свойств композита, также, как и замена твердых частиц на мягкие полимерные гелеобразные структуры, например, нано- и микро-сетки. При этом возможно и получение значительного технологического, экономического выигрыша в случае, когда такой наполнитель образуется в ходе синтеза полимера, при этом процессы получения композитного материала значительно более экологичны. Уже известны некоторые подходы к получению таких систем, однако дальнейшее углубленное исследование как синтетических путей, так и взаимосвязи структуры и свойств таких систем является весьма **актуальной** задачей.

В работе Мешкова И.Б. в качестве наполнителей для композиционных полимерных материалов рассматриваются сшитые трехмерные молекулярные системы – наногели. Некоторые представители таких объектов известны, как,

например, силикатные молекулярные силиказоли и более сложные MQ-сополимеры. Сюда же можно отнести и наногели на основе сверхразветвленных полимеров, которые использованы в настоящей работе как модельные объекты, позволяющие исследовать возможность регулирования и их молекулярных параметров, и плотности образующейся структуры за счет условий синтеза. Кроме того, исследование касалось и способов блокирования функциональных групп, так как во всех случаях синтетической проблемой является предотвращение образования полностью сшитых продуктов, то есть предотвращение поликонденсации концевых функциональных групп на некотором этапе процесса. Таким образом, представленная работа является безусловно **актуальной** и с научной точки зрения, и с точки зрения получения новых композиционных материалов. Предложенные системы действуют и как наноразмерные гомогенные наполнители, существенно улучшающие механические свойства композиционного материала, не уступая традиционным наполнителям, и как полифункциональные сшивающие агенты, что определяет и **практическую значимость** диссертационной работы Мешкова И.Б., посвященной решению важной задачи полимерной химии – исследованию закономерностей получения и регулирования свойств полимерных композитов с использованием нового типа наполнителей – полиметилсилоксановых наногелей.

Научная новизна представленной работы несомненна. С точки зрения синтетических исследований впервые разработаны способы получения модельных образцов полиметилсилсесквиоксановых наногелей с различным соотношением ядро-оболочка, что чрезвычайно важно для качественного исследования свойств таких соединений и влияния их структуры на свойства композитов с их использованием. Очень интересным является изучение плотности образующегося гелевого ядра и ее влияния на поведение объектов. Показано, что полученные наногели представляют собой новый тип метилсилоксановых жидкостей, существенно отличающийся по механизму

течения от своих линейных и разветвленных аналогов. Чрезвычайно интересным результатом является предложенная модель MQ-сополимеров как сложного многокомпонентного молекулярного композита.

Диссертация состоит из введения, двух глав, выводов и списка литературы. Объем работы – 147 страницы. Иллюстративный материал представлен на 60 рисунках и в 12 таблицах. Список цитируемой литературы содержит 159 наименований.

Прежде всего хочется отметить, что исследования, представленные в диссертации, производились в течении более 10 лет, и изложены в 8 статьях в ведущих научных изданиях, что существенно отличает эту работу по большому объему и высокому качеству от обычных аспирантских диссертаций. Нетрадиционное построение диссертации, при котором литературный обзор не выделен в отдельную часть, а предваряет каждый раздел обсуждения результатов, представляется вполне удобным для рассмотрения материала, поскольку разделы диссертации отличаются по направлениям исследований.

Во «Введении» глубоко рассмотрено современное состояние исследований в данном направлении, показана актуальность проблемы и авторский подход к решению поставленных задач. Глава, названная «Основная часть», по сути являющаяся традиционным разделом «Обсуждение результатов», разделена на 4 раздела, каждый из которых предваряется отдельным подразделом «Введение», в которых рассмотрены более конкретно ситуации с исследованиями в конкретном направлении исследований наногелей различной структуры.

Первый раздел главы посвящен методам получения полиметилсилсесквиоксановых наногелей и их строению в зависимости от условий синтеза. Убедительно показано закономерное увеличение размеров полиметилсилсесквиоксанового ядра наногелей и его плотности, проявляющееся в росте показателей преломления. Хорошо показан плавный переход от молекулярной структуры к наногелевой с использованием данных

по температурам стеклования объектов. Интересно представлено различие между кремнеземными силиказолями, MQ-сополимерами и полиметилсилсесквиоксановыми наногелями. Производит впечатление разница температур стеклования порядка 400°С для кремнеземных и полиметилсилсесквиоксановых систем очень близкой структуры.

Далее следует подраздел «Изучение строения полиметилсилсесквиоксановых наногелей методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ». Ряд образцов для исследований хорошо подготовлен – расфракционирован и проанализирован методами ГПХ, что чрезвычайно важно и делает такие исследования вполне достоверными. Показано, что наиболее информативен для данных систем метод ЯМР на ядрах ^{29}Si . Продemonстрировано увеличение степени разветвления с ростом молекулярной массы и проведена аналогия со строением полиметилсилсесквиоксановых дендримеров. Показано, что степень разветвления в случае дендримеров равная 1 для исследуемых структур увеличивается с ростом молекулярной массы.

Четвертый подраздел главы посвящен изучению самодиффузии наногелей в разбавленных растворах. Изучение коэффициентов самодиффузии ряда образцов при различных температурах подтвердило предположение о высокой компактности исследуемых объектов в растворах, при этом их энергия активации самодиффузии несколько выше, чем для разбавленных растворов полиметилсилсесквиоксановых дендримеров. Также показано, что структура полиметилсилсесквиоксановых наногелей становится более плотной с ростом молекулярной массы.

Пятый подраздел главы посвящен изучению термодинамических свойств полиметилсилсесквиоксановых наногелей. Калориметрические исследования ряда образцов показали, что T_g изменяется с ростом молекулярной массы наногеля, и, соответственно, ростом жесткости его ядра.

Последний подраздел главы посвящен детальному и глубокому изучению реологических свойств ПМССО наногелей. Содержание этого

раздела имеет важнейшее значение, и с научной, и с практической точки зрения. Высокое качество ряда образцов, отличающихся молекулярной массой и соотношением ядро/оболочка, позволило осуществить вполне уникальное исследование. Было показано, что все образцы являются ньютоновскими жидкостями, с необычно высоким показателем степени зависимости ММ и вязкости. Причем вязкость всех образцов остается ньютоновской и при понижении температуры, и гелеобразование имеет релаксационный механизм. Убедительно показано, при переходе от течения жидкости к затвердеванию наногели показывают двойственную природу и молекулярных наночастиц, и суспензии твердых объектов.

Результатом исследований реологического поведения является вывод, что полиметилсилсесквиоксанные наногели представляют собой новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов, с совершенно иным характером течения по сравнению с гибкоцепными полимерными жидкостями. Важным результатом является вывод, что полиметилсилсесквиоксанные наногели можно рассматривать как молекулярный композит, содержащий в своем составе фракции, играющие роль наполнителей, пластификаторов и полимерных матриц, соотношение которых, и соответственно свойства материала, поддаются направленному регулированию.

Большой раздел «Основной главы» посвящен исследованиям MQ-смола. Раздел предваряет глубокий литературный обзор по данному направлению, свидетельствующий о серьезном погружении диссертанта в проблему. Поскольку данный тип силоксановых полимеров имеет давнее и широкое практическое применение, изучение его природы и свойств и оптимизация процессов его получения с акцентом на регулирование характеристик продукта представляются весьма актуальными. Используя выбранный и отработанный диссертантом оптимальный способ получения MQ-смола гидролитической поликонденсацией алкоксисиланов в активной среде, был синтезирован ряд образцов, позволивший провести изучение взаимосвязи

строения и свойств. Было показано, что с ростом молекулярной массы фракции происходит увеличение содержания звеньев Q, т.е. рост жесткого ядра в составе макромолекулы, при этом элементный состав отличался очень незначительно при существенных отличиях свойств. Общий вывод большого объема физико-химических исследований ряда MQ-сополимеров о природе макромолекул как гибридных органо-неорганических композитов с нанометровым размером фракции наногелей, играющих роль наполнителей, очень важен с точки зрения коммерчески доступного материала, и является безусловно большим достижением диссертанта.

Производит большое впечатление объем и степень проработанности раздела, посвященного практическому использованию силиконовых материалов, содержащих наногели. Диссертантом проделана огромная работа и по получению, и по исследованию свойств материалов различного строения и назначения, с попыткой перевести эмпирические знания в научно обоснованные, и это в большой степени реализовано.

В «Заключении» диссертантом дан глубокий анализ полученных результатов.

В «Экспериментальной части» подробно описаны использованные материалы и экспериментальное оборудование, и качественно изложены все методики синтезов, осуществленных в ходе выполнения работы.

Что касается **недостатков работы**, то серьезных замечаний по направлению и качеству проведенных исследований нет. Однако имеется ряд замечаний, касающихся оформления и способа подачи материала:

- ♦ представляется неудачным наименование первой главы «Основная часть», это все-таки скорее традиционное «Обсуждение результатов», «Экспериментальная часть» также не менее «основная» часть. При этом разделы «Введение», предваряющие каждый из 4-ех подразделов «Основной части», являются по сути «Литературными обзорами» каждого из этих направлений;

- ♦ в диссертации используется термин «MQ-сополимеры», в то время как эти объекты давно и хорошо известны как «MQ-смолы». Было бы полезно сформулировать правомерность изменения традиционной терминологии, и уточнить, что речь идет о тех же соединениях;
- ♦ незначительные погрешности допущены при оформлении рисунков. Так, на Рис. 1 нет расшифровки концевых радикалов R. Рис.3 трудно читается из-за отсутствия в подписи определяющего процесс времени получения образцов; в табл.2, 3 и 4 нет расшифровки обозначений колонок таблиц;
- ♦ нет расшифровки обозначения «Т»-звеньев в макромолекулах наногелей, впервые на стр. 22. Тем более что в других разделах Т-звено используется с другим значением;
- ♦ при получении полиметилсилсесквиоксановых наногелей стабильное сохранение низкомолекулярной части на кривых ГПХ требует объяснений, вероятно хроматографических (рис.3, рис.9).

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют высоких достоинств представленной работы, и с научной, и с прикладной точки зрения, и не влияют на очень высокую положительную оценку диссертации.

Автореферат полностью и адекватно отражает содержание диссертации, хорошо проиллюстрирован и написан доступным для широкого круга исследователей языком.

Работы автора, на основе которых написана диссертация, опубликованы в авторитетных изданиях, а доклады представлены на ведущих конференциях по теме исследований. Опубликованные работы отражают все основные результаты, являющиеся предметом защиты.

Полученные в диссертации результаты достоверны, подтверждены комплексом самых современных физико-химических исследований, и имеют фундаментальное значение для химии полимеров. По своей актуальности,

научной новизне и практической значимости, а также по выполненному объему работ и личному вкладу соискателя, диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., и ее автор Мешков И.Б. заслуживает присуждения ему звания кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

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.

Ученый секретарь

диссертационного совета 74.1.001.01

кандидат химических наук

 заверяю
07.06.2024 г.



 Кирилина Н.И.
07.06.2024 г.