



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>

18.06.2024 № Н17-670/67

на № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» на диссертационную работу **Мешкова Ивана Борисовича**

«Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Разработка новых композиционных материалов на основе уже существующих полимерных матриц является важной задачей современной науки. Диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича направлена на изучение влияния природы и размеров нового оригинального наполнителя на физико-механические свойства композитов. Изменение размера наполнителя от микронов, которые широко используются в современной практике, до наноразмеров, а также замена твёрдых частиц на мягкие полимерные гелеобразные структуры, такие как нано- и микрогели, приводит к значительным изменениям свойств композита. Одной из современных идей полимерного материаловедения является попытка использования молекулярных наполнителей, что позволяет заметно сократить затраты на производство полимерных композиций по сравнению с традиционными микроразмерными гетерофазными наполнителями. Так, например, при сравнении с традиционным производством силиконовой резины из высокомолекулярного каучука, временные затраты сокращаются более чем на два порядка, при этом упрощается технология производства при сопоставимых прочностных свойствах получаемых материалов. Хотя некоторые подходы к созданию таких систем уже известны, дальнейшее углублённое изучение синтетических путей и взаимосвязи структуры и свойств этих систем остаётся **актуальным**.

В работе Мешкова Ивана Борисовича в качестве наполнителей для полимерных композитов рассматриваются трёхмерные молекулярные системы – наногели. К моменту постановки задачи были внесены изменения в общую классификацию полимеров по строению основной цепи. Образована группа макромолекулярных нанообъектов, или

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор ФГБОУ ВО
«МИРЭА – Российский
технологический университет»

д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



«18.06.2024» 2024 г.

макромолекул-частиц. В состав этой группы, наряду с дендримерами, многолучевыми звездами, плотными полимерными щетками, вошли и наногели. Эти малоизученные на тот момент объекты проявляли свойства как макромолекул, так и лиофильных коллоидов. По мере синтеза моделей и формулировки критериев, отличающих различные стадии формирования структуры вышеперечисленных объектов, появились представления о том, что объектов, отвечающих понятию «наногель», довольно много. Сюда были отнесены молекулярные силиказолы и MQ-сополимеры. Следом за пониманием генетического родства сверхразветвленных полимеров и наногелей на их основе и подробным исследованием свойств этих объектов, встал вопрос об управлении их молекулярными параметрами, конверсией функциональных групп, размерами и функциональностью. Таким образом, представленная работа имеет высокую **актуальность** как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку она посвящена изучению закономерностей получения и регулирования свойств полимерных композитов с использованием нового типа наполнителей - полиметилсилоксановых наногелей.

Научная новизна диссертационной работы Мешкова И. Б. заключается в том, что автором впервые получен методом ГПК СРПМЭС в активной среде представительный ряд ПМССО наногелей с различным соотношением ядро-оболочка. Показано, что увеличение времени конденсации перед блокированием позволяет регулировать размеры ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм, при этом происходит увеличение соотношения ядро-оболочка и растет гидродинамический радиус, а также характеристическая вязкость. Переход от молекулярной структуры к наногелевой был впервые проиллюстрирован диссертантом данными температуры стеклования. Разница T_g для первого и заключительного образца серии превышает 130 °С. Таким образом, ядро становится более плотным и жестким, что также подтверждается термодинамическими исследованиями и методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Изучение данных реологии ПМССО наногелей Мешковым И. Б. впервые показало, что эти объекты представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0 °С, в отличие от обычных наночастиц, которые всегда являются твердыми телами. Они, по существу, являются новым типом полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающимися от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения. По результатам исследования представительной серии образцов MQ-сополимеров, синтезированных диссертантом при соотношениях М и Q от 1:1 до 1:3 с последующим фракционированием, впервые показано, что все исследованные образцы имеют глобулярную организацию молекулярной структуры типа ядро-оболочка, соотношение между которыми позволяет проследить превращение сильноразветвленной макромолекулы в частицу наногеля с потерей плавкости, но с сохранением растворимости в органических растворителях. Сопоставление свойств MQ-сополимеров, полученных при различных соотношениях, позволило предложить феноменологическую модель, описывающую MQ-сополимер как молекулярный композит.

Теоретическая и практическая значимость работы Мешкова И. Б. заключается в том, что диссертантом был создан новый тип силоксановых жидкостей на основе полиметилсилсесквиоксановых наногелей – наножидкостей, имеющих принципиально отличный механизм течения в отличие от классических линейных полимеров. Также было обосновано и промоделировано на практике значение остаточных гидроксильных групп в составе молекулярного наполнителя для повышения физико-механических параметров композитов на основе ПДМС и MQ-сополимеров. Объяснено и промоделировано обнаруженное в ходе исследования композитов методами малоуглового рентгеновского

рассеяния явление упорядочения молекулярного наполнителя в составе композитного материала.

Также автором были разработаны альтернативные традиционным эластомерные композиты на основе ПДМС-МQ, в которых MQ-сополимеры проявляют свою молекулярную природу как гомогенные сшивающие агенты, и в избыточных концентрациях являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины, не уступая по усиливающей способности традиционному используемому аэросилу, при этом механические свойства композитов достигают значения, аналогичные для наполненных резин на основе высокомолекулярных каучуков, полученных по традиционной технологии.

Диссертационная работа Мешкова И. Б. состоит из введения, двух глав, выводов и списка литературы. Объем работы – 147 страниц. Иллюстративный материал представлен на 60 рисунках и в 12 таблицах. Список цитируемой литературы содержит 159 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Диссертационная работа Мешкова И. Б. представляет собой целостное, достаточное по объему и экспериментам законченное систематическое исследование. Полученные результаты подтверждают актуальность использования наногелей как активных наполнителей для вулканизации ПДМС каучуков.

Следует подчеркнуть, что исследования, представленные в диссертации, проводились на протяжении более 10 лет и опубликованы в восьми статьях в авторитетных научных журналах, что делает эту работу значительно более обширной и качественной по сравнению с обычными кандидатскими диссертациями. Оригинальное построение диссертации, в которой литературный обзор не представлен отдельно, а предшествует каждому разделу обсуждения результатов, кажется удобным для анализа материала, так как разделы диссертации различаются по направлениям исследований.

В разделе **«Введение»** подробно анализируется текущее состояние исследований в данной области, подчеркивается актуальность проблемы и описывается авторский метод решения поставленных задач. Глава **«Основная часть»** формально представляет собой традиционный раздел **«Обсуждение результатов»** и состоит из четырех разделов (глав). Каждому разделу предшествует подраздел **«Введение»**, где описываются анализ литературных данных по определённому направлению исследований. Особое внимание уделяется наногелям различной структуры.

В первой части первой главы подробно рассматриваются методы получения полиметилсилсесквиоксановых наногелей, и их структура в зависимости от условий синтеза. Диссертантом убедительно показано закономерное увеличение размеров полиметилсилсесквиоксанового ядра наногелей и его плотности, что проявляется в росте показателей преломления. Плавный переход от молекулярной структуры к наногелевой наглядно демонстрируется данными температуры стеклования нанообъектов. Особенно интересным представляется сравнение молекулярных силиказолей, MQ-сополимеров и полиметилсилсесквиоксановых наногелей. Впечатляет разница в температурах стеклования, которая составляет порядка 400 °С для кремнезёмных и полиметилсилсесквиоксановых систем очень близкого строения.

Далее следует подраздел **«Исследование структуры наногелей полиметилсилсесквиоксана методами ЯМР-спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{29}Si »**. Ряд проб для исследований хорошо подготовлен: расфракционирован и проанализирован методами ГПХ, что крайне важно и делает такие исследования достаточно достоверными. Показано, что

метод ЯМР на ядрах ^{29}Si является наиболее информативным для этих систем. Показано увеличение степени разветвления с увеличением молекулярной массы и проведена аналогия со строением полиметилсилесквиоксановых дендримеров. Показано, что степень разветвления, равная 1 в случае дендримеров, для изученных структур, увеличивается с увеличением молекулярной массы.

В четвёртом подразделе главы рассматривается самодиффузия наногелей в разбавленных растворах. Исследование коэффициентов самодиффузии для ряда образцов при различных температурах подтверждает предположение о высокой компактности изучаемых объектов в растворах. При этом энергия активации самодиффузии у них немного выше, чем для разбавленных растворов полиметилсилесквиоксановых дендримеров. Также было установлено, что структура наногелей становится более плотной с увеличением молекулярной массы.

Пятый подраздел главы посвящен изучению термодинамических свойств полиметилсилесквиоксановых наногелей. Калориметрические исследования на ряде образцов показали, что T_g изменяется с увеличением молекулярной массы наногеля и, соответственно, с увеличением жесткости его ядра.

В последнем подразделе главы подробно и глубоко изучаются реологические свойства наногелей. Этот раздел имеет ключевое значение как с научной, так и с практической точки зрения. Высокое качество образцов, различающихся по молекулярной массе и соотношению ядро/оболочка, позволило провести уникальное исследование. Выяснилось, что все образцы являются ньютоновскими жидкостями с необычайно высокой степенью зависимости молекулярной массы от вязкости. При этом вязкость всех образцов остаётся ньютоновской даже при низких температурах, а гелеобразование имеет релаксационный механизм. Мешковым И. Б. было убедительно показано, что при переходе от течения жидкости к затвердеванию, наногели проявляют двойственную природу: они ведут себя и как молекулярные наночастицы, и как суспензии твёрдых объектов.

Исследования реологического поведения позволили сделать вывод, что полиметилсилесквиоксановые наногели представляют собой новый тип полиметилсилоксановых жидкостей. Они принципиально отличаются от своих линейных и разветвлённых аналогов и демонстрируют совершенно иной характер течения по сравнению с полимерными жидкостями с гибкой цепью. Важным результатом стало понимание того, что полиметилсилесквиоксановые наногели можно рассматривать как молекулярный композит. Он содержит фракции, которые играют роль наполнителей, пластификаторов и полимерных матриц. Соотношение этих фракций, а, следовательно, и свойства материала, находятся под направленным контролем.

Следующий раздел основной части посвящен исследованиям MQ-сополимеров. Он включает также подробный обзор литературы, который демонстрирует серьёзность подхода диссертанта к проблеме. Поскольку этот тип силоксановых полимеров имеет широкий спектр практического применения, изучение его природы и свойств, а также оптимизация процессов его получения с упором на регулирование характеристик продукта, представляются весьма **актуальными**. Используя выбранный и разработанный в диссертации оптимальный метод получения — гидролитическую поликонденсацию алкоксисиланов в активной среде, была синтезирована серия образцов MQ-сополимеров. Это позволило изучить взаимосвязь структуры и свойств. Было показано, что с увеличением молекулярной массы фракции, происходит увеличение содержания Q-связей, то есть рост жёсткого ядра в макромолекулярном составе. При этом элементный состав различается очень мало при

существенных различиях в свойствах. Общий вывод из большого объема физико-химических исследований ряда MQ-сополимеров о природе макромолекул как гибридных органико-неорганических композитов с наноразмерными фракциями, играющими роль активных наполнителей, очень важен для коммерчески значимых материалов и, безусловно, **актуален**.

Автор провёл значительную работу по получению и исследованию свойств материалов разного строения и назначения, стремясь преобразовать эмпирические знания в научно обоснованные. Это во многом удалось. В разделе, посвящённом практическому применению силиконовых материалов, содержащих наногели, объём и степень проработки впечатляют.

В заключении автор подробно анализирует полученные результаты.

Автореферат также **полностью** отражает содержание диссертационной работы. Работы Мешкова И.Б., которые легли в основу диссертации, были опубликованы в авторитетных изданиях. Также статьи были представлены на ведущих конференциях в области научных исследований. В опубликованных работах отражены все основные результаты, которые являются предметом защиты.

По диссертационной работе Мешкова И. Б. можно сделать следующие **замечания**:

1. Диссертант рассматривает полученные материалы как «молекулярные композиты», при этом из материалов диссертации следует, что с повышением концентрации наполнителя происходит агрегирование частиц, и в результате мы имеем дело не с отдельными молекулами наполнителя, а с агрегатами, то есть, скорее, с «нанокompозитами». Об этом говорит и предложенная в диссертации модель. По мере увеличения количества наполнителя расстояние между узлами увеличивается, что указывает на наличие агрегатов.

2. Важным, на наш взгляд, является терминологический вопрос: определение наполнителя как «наногель». По определению IUPAC: «Гель представляет собой упругое вещество, свойства которого могут варьироваться от мягких и слабых до твердых и вязких. Гели определяются как существенно разбавленная сшитая система, которая в стационарном состоянии не проявляет текучести, хотя жидкая фаза все еще может диффундировать через эту систему». Какую жидкую фазу соискатель имеет в виду?

3. Из представленных результатов следует, что полученные автором наногели имеют совершенно необычные реологические свойства. При этом автор в процессе синтеза использует также очень необычный синтез с использованием т.н. «активной среды». Возникает вопрос, в какой степени полученная структура наногелей определяется именно использованием активной среды?

4. Автор сравнивает композиции, полученные классическим методом с использованием аэросила в качестве наполнителя, с композициями, содержащими MQ-сополимерные частицы. При этом в случае аэросила, ПДМС контактирует с кремнеземной поверхностью, и на этой границе имеется адсорбционное взаимодействие. В случае же MQ-систем, которые имеют строение «ядро-оболочка», ПДМС контактирует с оболочкой частиц, состоящей из триметилсилильных групп, где такого адсорбционного взаимодействия нет. Тем не менее, физико-механические характеристики оказываются не только не хуже, но даже лучше, чем в первом случае. Есть ли в этом экспериментальном результате некая фундаментальная причина?

5. Свойства образцов композитов на основе ПДМС, полученных в работе в виде тонких пленок, сравниваются со свойствами силиконовых резин, которые, как известно, применяются для изготовления не только пленочных, но и толстостенных изделий. Нужен

комментарий автора по поводу того, можно ли получать разработанные эластомерные композиты нового типа в виде толстостенных изделий?

6. В тексте работы встречаются опечатки и неудачные фразы.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют высоких достоинств представленной работы. Они актуальны как с научной, так и с прикладной точки зрения. Эти замечания не влияют на весьма высокую положительную оценку диссертации. Результаты, полученные в диссертации, достоверны и подтверждены современными физико-химическими исследованиями. Они имеют фундаментальное значение для химии полимеров.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Мешкова Ивана Борисовича «Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе» **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, Мешков Иван Борисович, **заслуживает** присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Доклад Мешкова Ивана Борисовича был заслушан и обсужден на совместном заседании двух кафедр: кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева и кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова. Протокол № 10 от 21 мая 2024 г.

Отзыв подготовили:

Зубов Виталий Павлович

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

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

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

Кирилин Алексей Дмитриевич

Доктор химических наук (специальность 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»), профессор

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

Должность: заведующий кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова

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

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

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

Подписи Зубова В.П. и Кирилина А.Д. заверяю:

Первый проректор



Н.И. Прокопов