

ОТЗЫВ

Официального оппонента Н.И.Бойко на диссертационную работу Ершовой Татьяны Олеговны «Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака и исследование их свойств», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Быстрые темпы роста различных отраслей промышленности предъявляют определенные требования к разработке и созданию синтетических материалов, обладающих комплексом необходимых свойств. К таким материалам, безусловно, относятся кремнийорганические полимеры и в частности полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС), обладающие повышенными термо-, термоокислительной и радиационной стабильностью, высокими показателями преломления, хорошими диэлектрическими свойствами и, что не менее важно с точки зрения переработки – растворимостью в широком круге органических растворителей. Существующие до недавнего времени методы синтеза таких полимеров, во-первых, являются многостадийными, что влечет за собой удорожание продукта, а во-вторых, не позволяют получать л-ПФСС в широком диапазоне молекулярных масс, что может оказывать влияние на физико-химические характеристики полимеров.

Решению этих проблем и была посвящена диссертация Ершовой Т.О. в которой был разработан метод получения полифенилсилсесквиоксанов лестничного строения (л-ПФСС), основанный на конденсации в среде аммиака *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (*цис*-тетрола), отличающийся простотой проведения синтеза и позволяющий путем изменения условий проведения реакции (например, температуры) регулировать в широких пределах молекулярно-массовые характеристики полимера. Диссертационная работа Ершовой Т.О. является одним из направлений комплексного изучения о связи условия синтеза – оптимизация молекулярной структуры – свойства. Учитывая все вышесказанное, **актуальность** диссертационной работы Ершовой Т.О. не вызывает сомнения.

Научная новизна диссертации Ершовой Т.О. заключается в разработке нового эффективного метода синтеза л-ПФСС в среде аммиака, оптимизации условий синтеза с целью получения л-ПФСС с конкретными и варьируемыми в широких пределах молекулярно-массовыми характеристиками, а также возможности переработки л-ПФСС до исходного мономера и запуске рецикла процесса, что соответствует принципам «зеленой химии».

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы Ершовой Т.О. состоит в установлении корреляций между условиями проведения реакции поликонденсации (концентрация мономера, время проведения реакции, температура и т.д.) с молекулярной массой л-ПФСС, его структурой и физико-химическими свойствами. Продемонстрировано, что полученные в ходе работы л-ПФСС являются перспективными материалами для изготовления мембран для газоразделения смесей, а также в качестве защитных покрытий в следствии устойчивости к атомарному кислороду.

Работа Ершовой Т.О. представляет собой систематическое исследование, результаты которого подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность стратегии и методологии.

Диссертация имеет традиционное построение: состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающей 141 наименование. Работа содержит 21 таблицу и 104 рисунок.

Во введении Т.О. Ершова обосновала актуальность представленного исследования, указала основные проблемы, стоящие перед химиками в получении л-ПФСС с необходимыми для современных технологических материалов свойствами, подчеркнула научную новизну, сформулировала цели и задачи своего исследования, обосновала практическую и теоретическую значимость работы, описала методологию работы и использованные методы, обобщила основные положения, выносимые на защиту, указала личный вклад в работу.

В литературном обзоре автором диссертации подробно рассмотрены известные на сегодняшний день подходы к синтезу полифенилсилсесквиоксанов, разнообразие их структур, способы их модификации, области применения. Особое место уделено анализу работ, связанных с синтезом л-ПФСС в органических средах и исследованию их свойств. Одна из глав литературного обзора посвящена использованию неорганических сред для проведения различных органических реакций, синтеза полимеров, композиционных материалов. Рассматривается перспективность использования неорганических сред для проведения химических реакций, и в частности применение жидкого аммиака в качестве растворителя для синтеза стирола, высокомолекулярного ПДМС. Критический анализ данных, представленных в литературном обзоре, позволил Ершовой Т.О. сформулировать конкретные задачи диссертационной работы и пути их решения.

Обсуждение результатов состоит из четырех разделов, каждый из которых представляет последовательность этапов достижения конечной цели и задач поставленных в диссертационной работе Ершовой Т.О.

Первый раздел посвящен исследованию процессов конденсации в аммиаке модельных соединений, а именно фенилсодержащих силанолов и силоксанолов с различным содержанием гидроксильных групп. Результаты исследований подтвердили эффективность применения аммиака для синтеза кремнийорганических соединений на их основе. Исходя из этого *второй раздел* обсуждения результатов связан уже с исследованием процессов конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака, из которого, согласно литобзору, получают л-ПФСС. В данном разделе автор рассмотрел влияние концентрации исходного мономера, температуры, наличия воды в системе и времени проведения реакции конденсации на выход целевого продукта и его молекулярно-массовые характеристики. Исходя из полученных данных была показана возможность получения л-ПФСС с регулируемой молекулярной массой путем варьирования температуры и времени проведения синтеза, а также удалении воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака. В *третьем разделе* автор обсуждает структуру и свойства синтезированных при различных температурах трех образцов л-ПФСС с использованием современных методов исследования полимеров (ГПХ, ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии, РСА, динамометрия, термогравиметрия и т.д.), На основании полученных данных, коррелирующих с результатами исследований л-ПФСС, полученных другими авторами (ссылки 69,120,121 списка литературы) подтверждается лестничная структура ПФСС. В этом же разделе, исходя из полученных характеристик синтезированных л-ПФСС рассматриваются перспективы их практического применения. *Четвертый раздел* обсуждения

результатов посвящен адаптации разработанного метода получения л-ПФСС под принципы «зеленой химии». В частности, предлагается способ регенерации аммиака, участвовавшего в проведении реакции конденсации, проходящей с выделением воды, и его повторного использования (рецикла).

В экспериментальной части подробно описаны синтетические методики, а также детали проведения всех экспериментов с указанием основных характеристик полученных соединений, а также используемые в работе современные физические и физико-химические методы исследования полученных соединений, охарактеризовано используемое оборудование (см. выше). Химическая структура всех полученных соединений установлена на основании ряда современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , для силиконов ^{29}Si , ИК-спектроскопия, в ряде случаев масс-спектрометрия).

Все вышесказанное однозначно свидетельствует о достоверности полученных результатов, корректности сделанных выводов.

Выводы работы Ершовой Т.О. в полной мере отражают достижения автора, соответствуют содержанию работы, не противоречат литературным данным.

Автореферат и публикации отражают содержание диссертации. Результаты диссертации являются новыми, основные результаты опубликованы в журналах, рекомендованных для представления данных диссертационных исследований (4 статьи), а также представлены на научных конференциях (4 тезисов докладов на международных и российских конференциях). **Научные положения**, выносимые на защиту, обоснованы, являются в значительной степени новыми.

Стоит отметить, что работа Ершовой Т.О. имеет и прикладной характер. Помимо разработки оптимальных условий синтеза в среде аммиака лестничных ПФСС различными методами исследованы их газоразделительные и газотранспортные свойства, возможность формирования из них полволоконных мембран, использования в качестве прозрачных защитных покрытий от атомарного кислорода, что представляет интерес для людей, работающих в области материаловедения в поиске новых современных полимерных материалов.

Основные достоинства работы Ершовой Т.О. заключаются в следующем:

1. Четкое и целенаправленное планирование диссертационного исследования, выраженного от разработки метода синтеза л-ПФСС, подбора условий его получения с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, исследовании физико-химических свойств и демонстрации возможности применения синтезированных л-ПФСС.
2. Выбор в качестве среды аммиака (являющегося крупнотоннажным продуктом химической промышленности) для проведения реакции конденсации *цис*-тетрола с целью получения высокомолекулярных л-ПФСС, что делает предложенный подход перспективным для промышленного внедрения с учетом регенерации использованного аммиака.
3. Тщательный подбор условий проведения синтеза л-ПФСС в среде аммиака на основании чего автор работы установил, что концентрация исходного мономера и время реакции не оказывают существенного влияния на молекулярную массу полимера, а определяющую роль на этот параметр оказывает температура синтеза и концентрация воды в системе. Варьируя последние два параметра можно в широких пределах изменять молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС.

4. Установленные автором на основании изучения физико-химических свойств синтезированных л-ПФСС газоразделительные свойства их пленок (мембран) и возможность формования из этих полимеров полволоконных мембран.
5. Обнаруженная автором высокая стойкость в отношении к атомарному кислороду высокомолекулярного л-ПФСС (образец 34, $M_w = 1057$ кДа), для которого значение коэффициента эрозии на два порядка ниже чем у Каптона, наиболее часто используемого в различных космических летательных аппаратах.
6. Предложенный автором подход к простой переработке в две стадии л-ПФСС до исходного мономера (*цис*-тетрола) и запуске рецикла процесса, что соответствует принципам «зеленой химии».

В диссертации отсутствуют принципиальные недостатки. В качестве замечаний следует указать следующие:

1. Автор в диссертации, представляя молекулярную массу полимера, употребляет выражения высокомолекулярный полимер, сверхвысокомолекулярный полимер. Надо отметить, что большая или маленькая молекулярная масса (ММ) полимера это величина относительная и для разных классов полимеров длина полимерной цепочки при одинаковой ММ будет разная. В данном случае требуется пояснение или хотя бы указание ММ мономерного звена.
2. Приводятся данные рентгеноструктурного анализа л-ПФСС, где указывается что на дифрактограмме имеется два дифракционных максимума, соответствующих межплоскостным расстояниям в макромолекуле. Эти максимумы не являются порядками отражения. Требуется пояснение чему соответствуют эти значения в макромолекуле.
3. Исследуя вязкостные характеристики полученных л-ПФСС автор пишет, что «все полученные зависимости приведенной вязкости согласуются с литературными данными» (121ссылка). Не очень понятно, что ожидал автор если он использовал те же значения коэффициентов K и α в уравнении Марка-Куна –Хаувинка, что и в этой работе.
4. Механические испытания синтезированных л-ПФСС. Автор показал, что независимо от ММ полимера на диаграмме напряжение-деформация для полимеров 36 (рис.95) и 37 (рис.96) при комнатной температуре характерна практически линейная зависимость деформации от напряжения, отвечающая закону Гука. В тоже время при повышении температуры для образца 37 наблюдается присутствие интервала высокоэластической деформации, напряжение падает а деформация растет. А что происходит с образцом при снятии нагрузки? Объясняя разную зависимость напряжение-деформация для образцов 37 и 36 автор утверждает, что отклонение от «деформации Гука» для образца 37 связано с его большей дефектностью (появлению т.н. шарниров), нарушающей структуру двухтяжевой цепи. Получается, что с повышением температуры дефектность увеличивается? Просто зависимости на Рис.95 и 96 и в табл.14 и 15 отличаются для обсуждаемых образцов и из-за этого возникает некоторое непонимание полученных результатов.
5. В таблицах принято давать объяснения обозначений используемых величин (T_d , d , σ , и т.д.).
6. В диссертации и в автореферате присутствует небольшое количество опечаток.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости представленного диссертационного исследования. Диссертация Ершовой Т.О. является законченным исследованием, в котором решены важные научные и прикладные задачи современной химии. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» (химические науки).

По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости данная диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции.

Таким образом, соискатель, Ершова Татьяна Олеговна, безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник лаборатории химических превращений полимеров
Химического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова»

профессор, доктор химических наук (специальность 02.00.06 - химия
высокомолекулярных соединений)

Телефон: +7 (495) 939-5416

boiko2@mail.ru

Бойко Наталья Ивановна

"24" января 2024 г.

Подпись Бойко Н.И. удостоверяю:

И.о. декана Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Д.х.н., профессор

Карлов Сергей Сергеевич



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет
Почтовый адрес: 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Тел: +7 (495) 939-3571
Адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru