

ОТЗЫВ
официального оппонента 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

Полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС) являются уникальными полимерами, которые отличаются высокой термостойкостью (температура начала разложена ~520 °С), а также стойкостью к окислению, радиации, прекрасными диэлектрическими характеристиками, оптической прозрачностью и растворимостью в широком круге органических растворителей, что делает их перспективными для практических приложений, особенно в области материаловедения. Несмотря на то, что л-ПФСС были открыты более 50 лет назад, до сих пор не решена проблема оптимизации методов их получения. На сегодняшний день открыт вопрос синтеза л-ПФСС с заданными молекулярными массами, что предопределяет области их дальнейшего использования. Диссертационная работа Ершовой Татьяны Олеговны направлена на изучение процессов конденсации фенилциклосилоксанолов в среде аммиака и разработку универсального метода синтеза л-ПФСС, позволяющего регулировать молекулярно-массовые параметры полимеров в широких пределах. В связи с этим тема диссертации, представленная к защите Т.О. Ершовой, является актуальной.

Диссертационная работа Т.О. Ершовой написана по традиционному плану, изложена на 136 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы (141 наименование). Диссертация включает 21 таблицу и 104 рисунка.

Во *введении* ёмко и содержательно сформулированы актуальность, цель и основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В *главе I* содержатся данные о методах синтеза полифенилсилсесквиоксанов, а также их основных свойствах и областях применения. Подробно рассмотрены полиэдрические олигофенилсилсесквиоксаны, статистические, сверхразветвленные и лестничные полифенилсилсесквиоксаны. Проанализированы проблемы их синтеза.

В *главе II* представлены собственные результаты Татьяны Олеговны.

Диссертант синтезировал 37 соединений, включая модельные фенилсодержащие силанолы с различным содержанием гидроксильных групп и лестничные полифенилсилсесквиоксаны (полученные в различных условиях). Проанализировано влияние концентрации исходного мономера и воды, времени и температуры реакции на выход и молекулярную массу всех синтезированных полимеров.

В *главе III* автор описывает экспериментальную часть, а именно все реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, такие как ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, вискозиметрия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, механический анализ, исследование

краевого угла смачивания и др.

Научная новизна и основные выводы тщательно проведённой работы сводятся к следующему:

- Разработан метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Изучено влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, содержания воды в системе на молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС в пределах (10–1000) кДа.
- Обнаружено, что полученные л-ПФСС способны образовывать прозрачные и прочные ($\sigma = 44$ МПа) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_{d5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_{d5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции.
- Исследование мембранных свойств синтезированных л-ПФСС показало их перспективность для газоразделения смесей, содержащих CO_2 и N_2 , а также первапорации ароматических и алифатических углеводородов. Продемонстрирована возможность формования полволоконных мембран на основе л-ПФСС.
- Установлено, что л-ПФСС проявили высокую устойчивость к воздействию атомарного кислорода. Пленка из л-ПФСС сохраняет свою целостность и не растрескивается, а также сохраняет высокую прозрачность после длительного воздействия потока кислородной плазмы.
- Разработаны методы рецикла аммиака с использованием осушающей колонны, а также переработки л-ПФСС до исходного мономера, что делает разработанный подход к получению л-ПФСС соответствующим принципам «зеленой» химии.

Практическая значимость. Диссертантом разработан и оптимизирован метод получения термостойких лестничных полифенилсилсесквиоксанов, позволяющий получать полимеры с заданными молекулярными массами. Синтезированные л-ПФСС можно использовать для изготовления мембран для газоразделения смесей, содержащих CO_2 и N_2 , а также первапорации ароматических и алифатических углеводородов. Установлено, что л-ПФСС устойчивы к атомарному кислороду и могут быть рекомендованы для использования в качестве защитных покрытий при конструировании космических летательных аппаратов.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания.

1. Обсуждение результатов.

- 1.1. Структура полифенилсилсесквиоксанов исследуется на примере трёх образцов, синтезированных при 30, 100 и 150°C (образцы 35–37). Приводятся ИК- и ^1H ЯМР-спектры. На последних отмечаются уширенные сигналы протонов, соответствующих $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ и $\text{PhSiO}_{1.5}$ фрагментов. Однако для доказательства структуры кремний-содержащих полимеров целесообразным и информативным было бы привести ^{29}Si ЯМР-спектры данных образцов. Есть ли соответствующие

- данные, и если да, то что собой они представляют?
- 1.2. В главе «3.1.1.1. Порошковый рентгенофазовый анализ» написан всего один абзац: «На дифрактограммах образцов 35–37 наблюдается по два дифракционных максимума – первый основной пик с дифракционным максимумом $2\theta = 7.2\text{--}7.3^\circ (d1)$ и второй слабый и широкий с максимумом $2\theta = 19.7\text{--}19.8^\circ (d2)$, соответствующих межплоскостным расстояниям в макромолекуле (Рисунок 92, Таблица 11). Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными, описанными в литературе по л-ПФСС [69]». Следовало привести развернутый вывод и обозначить, что конкретно следует из проведенных автором исследований в контексте доказательства структуры полученных полифенилсилесквикооксанов.
 - 1.3. Глава 3.3.2.1. Термогравиметрический анализ л-ПФСС. Чем обусловлена высокая остаточная масса на воздухе и в аргоне, и что представляют собой продукты сгорания полифенилсилесквикооксанов? Какой механизм деструкции полифенилсилесквикооксанов на воздухе и в аргоне (на основании литературных данных)?
 - 1.4. На стр. 118 в выводах: «Показано, что полученные л-ПФСС способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), прочные ($\sigma = 44$ МПа), гибкие ($\varepsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_{d5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_{d5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции». По мнению оппонента, при относительном удлинении при растяжении, равном всего 6%, говорить о *гибких* полимерных пленках не совсем корректно.
2. Экспериментальная часть.
- 2.1. На стр. 105 указано, что «Приведенную вязкость разбавленных растворов полученных полимеров определяли в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра Уббелюде с “висящим” уровнем в диапазоне концентраций 0.1–2.5 г/дл при $37 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ». Чем обусловлено выбор температуры 37°C , почему не выбрали 21°C (комнатная температура) или 35°C ?
 - 2.2. При описании механических испытаний на стр. 105 не указан *i*) стандарт, по которому вырезали образцы (например, ISO 37 тип 3 и т.п.); *ii*) количество полимерных образцов, которые исследовали; *iii*) не обозначено, как рассчитывали погрешности измерений механических характеристик.
3. Замечания по оформлению: *i*) в диссертации не хватает списка сокращений с соответствующими расшифровками; *ii*) в таблицах 1, 3, 8, 19, 21 следовало вынести содержание аммиака в заголовок, т.к. оно одинаковое для всех исследованных образцов; *iii*) подпись к рисунку 98 мало информативна, не указано, что это за изображение (по всей видимости, СЭМ) и масштаб.

Указанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, а больше имеют дискуссионный характер. Основные результаты и выводы диссертации основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и публикации отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в четырех статьях в журналах WoS и Scopus (все Q1) и тезисах четырёх докладов на международных и всероссийских конференциях.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы химии высокомолекулярных соединений, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработан и теоретически обоснован метод получения новых полимерных материалов, а именно термостойких лестничных полифенилсилесквиоксанов, которые можно использовать в качестве мембран для газоразделения смесей, содержащих CO₂ и N₂, и первапорации ароматических и алифатических углеводородов, а также в качестве защитных покрытий при конструировании космических летательных аппаратов.

Выполненное Т.О. Ершовой исследование соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения п. 2 «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» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Диссертационная работа Ершовой Татьяны Олеговны «Синтез лестничных полифенилсилесквиоксанов в среде аммиака и исследование их свойств» полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор, Ершова Татьяна Олеговна, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения)
Доцент по специальности (02.00.06 Высокомолекулярные соединения)

Исламова Регина Маратовна

14.12.2023

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,
Институт химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Тел.: +7(812)3241270 доб. 5867. E-mail: r.islamova@spbu.ru

