



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

26.12.2023 № НП-2000/67

на № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор ФГБОУ ВО
«МИРЭА – Российский
технологический университет»
д.х.н. проф. Трокопов Н.И.



2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 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 научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Химия кремнийорганических соединений является одним из динамично развивающихся направлений полимерной химии. Нельзя найти практически ни одной области, развитие которой было бы возможно без применения силиконов, так как они обладают большим разнообразием структурных форм макромолекул, и, как следствие, набором уникальных свойств.

Особое место среди кремнийорганических полимеров занимают полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения. Данные полимеры обладают набором ценных физико-химических свойств: повышенная термо-, термоокислительная и радиационная стабильность, высокий показатель преломления, хорошие диэлектрические свойства, а также растворимость в широком круге органических растворителей, что позволяет использовать их в различных областях науки и техники.

В настоящее время большой проблемой является сложность получения полимеров лестничного строения. Существующие с 1960-х годов методы синтеза

высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов отличаются жесткостью условий синтеза и многостадийностью. Более современные подходы, несмотря на сравнительно мягкие условия, также являются многостадийными, требуют использования катализаторов и большого количества растворителей, но главным их недостатком является то, что с их помощью не удается получить полимеры с высокой молекулярной массой, что ограничивает их применение. Таким образом, разработка нового, высокоэффективного подхода к синтезу высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов является **актуальной** задачей.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы (141 наименование). Диссертация изложена на 136 страницах и включает 21 таблицу и 104 рисунка.

Во *введении* автором сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, личный вклад автора и сведения об апробации работы.

В *литературном обзоре* автор подробно рассматривает методы синтеза полифенилсилсесквиоксанов, а также их основные свойства и области применения. Также отдельная глава посвящена использованию неорганических сред для проведения химических реакций.

Обсуждение результатов состоит из трех больших подразделов, посвященных исследованию процессов конденсации в среде аммиака на примере модельных соединений – фенилсодержащих силанолов и силоксанолов; синтезу лестничных полифенилсилсесквиоксанов путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака; изучению физико-химических свойств и оценке потенциального применения синтезированных в работе полимеров.

Следует отметить систематический подход автора к проведению диссертационного исследования. Подробное изучение процессов конденсации в среде аммиака на модельных соединениях, а именно фенилсодержащих силанолах и

силоксанолах, позволило подтвердить эффективность данного подхода для синтеза кремнийорганических соединений различной структуры, а также выявить возможные побочные реакции, что в дальнейшем позволило перейти к изучению процесса конденсации более сложных систем.

Автором был разработан эффективный метод получения высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов с регулируемыми молекулярно-массовыми параметрами путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака, проведены комплексные исследования физико-химических свойств синтезированных полимеров, такими методами, как рентгенофазовый анализ, вискозиметрия в растворе, термогравиметрический анализ, механический анализ, исследование краевого угла смачивания. Установлено, что полученные полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения обладают высокой термической ($T_d^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) стабильностью, а также хорошими механическими свойствами ($E = 1700$ МПа, $\sigma = 44$ МПа, $\varepsilon = 6\%$). Показано, что совокупность данных свойств позволяют использовать синтезированные полимеры в качестве мембран для газоразделения смесей, содержащих CO_2 и N_2 , и первапорации ароматических и алифатических углеводородов, а также в качестве защитных покрытий при конструировании космических летательных аппаратов.

Также в диссертационной работе была продемонстрирована возможность рецикла аммиака для его повторного использования в дальнейших синтезах, а также разработан метод переработки полученных полимеров до исходного мономера, что делает разработанный метод получения высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов полностью соответствующим принципам «зеленой» химии.

В *экспериментальной части* приведена информация о реагентах и методах исследования, методиках синтеза исходных мономеров, а также фенилсодержащих силоксанов и лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака.

Выводы работы достаточно обширны и содержат информацию об основных достижениях диссертационного исследования.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

- Разработан универсальный метод синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака;
- Проведено исследование влияния таких параметров как концентрация мономера, время проведения реакции, температура синтеза и концентрация воды в системе на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Определены оптимальные условия для получения высокомолекулярных, растворимых лестничных полифенилсилсесквиоксанов;
- Впервые показано, что путем варьирования температуры синтеза возможно регулировать молекулярную массу синтезируемых полимеров в диапазоне 10-1000 кДа;
- Установлено, что лестничные полифенилсилсесквиоксаны, полученные в среде аммиака, демонстрируют улучшенные свойства, по сравнению с лестничными полифенилсилсесквиоксанами, полученными другими методами, что позволяет использовать их в мембранных технологиях и в качестве защитных покрытий от атомарного кислорода.

Достоверность результатов диссертации не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследования, физико-химическими методами анализа, апробацией результатов на конференциях и публикацией в высокорейтинговых научных журналах. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 4 тезисах докладов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту научной 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».

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. При каких условиях аммиак находится в сверхкритическом состоянии? В каком состоянии он находится при проведении синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов?
2. Какие преимущества имеет представленный подход с использованием аммиака для получения лестничных полифенилсилсесквиоксанов по сравнению с классическим способом получения?
3. В тексте диссертации в разделе «Перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС» необходимо пояснить, чем обоснован выбор газов при оценке газопроницаемости полученных полимеров.
4. В тексте диссертации присутствует незначительное количество опечаток.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и научную значимость проведенного исследования, которое соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в области химии высокомолекулярных соединений: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» и др.

Заключение по диссертационной работе

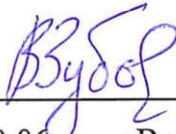
Диссертационная работа Ершовой Татьяны Олеговны «Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака и исследование их свойств» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований содержится решение научной задачи по разработке простого и эффективного метода синтеза полифенилсилсесквиоксанов лестничного строения, установлению влияния различных параметров на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров, изучению их физико-химических свойств, а также оценке их потенциального применения, что имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений.

По своему содержанию диссертационная работа **соответствует** направлению исследования специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 2, 6, 7, 9) и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в п.п. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 355), а ее автор, Ершова Татьяна Олеговна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доклад Ершовой Т.О. 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 № 5 от 21 декабря 2023 г.

Отзыв подготовили:

Зубов Виталий Павлович

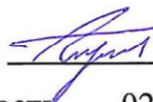

25.12.2023

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



25.12.2023

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

26.12.2023

Чвалун Сергей Николаевич
8(499)600-80-80 доб. 31262
chvalun@mirea.ru
вн. № 0000-0000019019