

Отзыв официального оппонента о диссертации

Андроповой Ульяны Сергеевны

«Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.7. – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Андроповой У.С. посвящена созданию защитных покрытий на основе термостойких полимерных матриц и функциональных металлосилоксановых олигомеров.

Научная новизна диссертационной работы Андроповой У.С. определяется тем, что впервые для создания полимерных нанокompозитов золь-гель методом был использован ряд новых прекурсоров – металлоалкоксисилоксанов, что позволило не использовать дополнительные компоненты (воду, катализаторы) для формирования дисперсной фазы. Методами ИК-, КР-спектроскопии и РФЭС было доказано, что наполнители на основе металлоалкоксисилоксанов в полимерной матрице сохраняют связи М-О-Si-O-Si и имеют гибридную структуру. Определены факторы направленного регулирования морфологией дисперсной фазы нанокompозитов на основе полиариленэфиркетенов: химическая структура алкильной группы металлоалкоксисилоксанового прекурсора, тип центрального атома металла при условии одинакового его кремнийорганического «обрамления». Впервые показано, что введение металлоалкоксисилоксанов в полиимидную матрицу повышает стойкость нанокompозиционных материалов к термоокислительной деструкции под воздействием потока кислородной плазмы.

Применение новых прекурсоров – металлоалкоксисилоксанов – позволяет упростить процедуру золь-гель метода и адаптировать его к различным полимерам для получения на их основе наполненных защитных пленок и покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Это

определяет **практическую значимость работы**. К практическому результату работы можно отнести и получение нанокompозитов на основе органорастворимого полиимида, перспективных для создания покрытий, устойчивых к эрозионному воздействию набегающего потока кислородной плазмы.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, постановки задачи, описания экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов.

В литературном обзоре изложены основные сведения о наиболее распространенных прекурсорах дисперсной фазы композиционных материалов, используемые для *in situ* наполнения полимеров, проанализированы факторы, влияющие на формирование дисперсной фазы и рассмотрена область применения полимерных композитов в качестве защитных покрытий внешних деталей космических аппаратов и различные способы модификации полиимидных покрытий, позволяющие повысить стойкость к воздействию агрессивных факторов околоспутниковой среды. В заключении литературного обзора сформулированы задачи диссертационного исследования.

В экспериментальной части приведено описание используемых в работе полимеров и металлоалкоксисилоксанов. Последние различаются типом центрального атома и типом заместителя при атоме кремния, описана методика их синтеза. Изложен метод получения композитных пленок на основе полиариленэфиркетонов и полиимидов. Перечислены методы исследования структуры и свойств как исходных прекурсоров, так и нанокompозитов на их основе.

Полученные в работе результаты и их интерпретация обсуждаются в третьей главе, состоящей из пяти частей.

В первой части автор методами КР и ИК-спектроскопии оценивает степень завершенности гидролитической поликонденсации прекурсоров, а также доказывает гибридную структуру сформировавшегося наполнителя. Согласно полученным результатам, влаги воздуха достаточно для полного гидролиза

этокси-групп прекурсора, при этом нет полной конверсии -Si-OH групп из-за стерических затруднений, возникающих в ходе образования и роста частиц. После прохождения гидролитической поликонденсации в наполнителе сохраняются связи M-O-Si-O-Si , т.е. формируются частицы с гибридной структурой, состоящие из ковалентно связанных между собой блоков M-O-Si и Si-O-Si .

Во второй части представлены результаты исследования влияния химической структуры полиариленэфиркетонов и типа заместителя при атоме кремния в металлоалкоксисилоксановом прекурсор на структуру композитов. Автором показано, что при одинаковом кремнийорганическом обрамлении прекурсора путем изменения типа центрального атома металла можно варьировать морфологию наполнителя в полимере от дисперсных частиц до непрерывной сетки. Химическая структура органического заместителя при атоме кремния металлоалкоксисилоксанового прекурсора, определяющая его реакционную активность в реакциях гелеобразования и совместимость с полимерной матрицей, относится к факторам регулирования размерами частиц наполненной пленки.

В третьей части обсуждаются свойства композитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов. *In situ* наполнение полиариленэфиркетонов с использованием металлоалкоксисилоксанов не ухудшает их уникальные термические свойства, способствует повышению прочности при разрыве нанокомпозитов на их основе.

Четвертая часть посвящена описанию структуры и свойств нанокомпозитов на основе гомополиимида и металлоалкоксисилоксанов. Химическая структура наполнителя, образованного *in situ* в ПИ, была исследована спектральными методами. Результаты исследований колебательных спектров композитов показали, что продукт, образующийся в результате гидролитической поликонденсации металлоалкоксисилоксанового прекурсора в объеме ПИ, содержит алкильные группы и звенья M-O-Si , Si-O-Si , присущие наполнителю. Использование металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной

фазы ПИ не ухудшает его уникальные термические свойства, повышает его стойкость к воздействию атомарного кислорода. Рассматривая наночастицы как защитные элементы покрытия, автор предлагает использовать для характеристики разных покрытий удельный коэффициент эрозии, величина которого позволяет корректно оценить не только защитный эффект наполнителя в целом, но и выявить ключевые факторы направленного его увеличения. К ним относятся химическая структура кремний-органического обрамления центрального атома металла прекурсора (основной фактор) и природа центрального атома металла прекурсора (второстепенный).

В заключительной части третьей главы описаны результаты исследования структуры и свойств нанокомпозитов на основе сополиимида и металлоалкоксисилоксанов. Сравнивая свойства нанокомпозитов на основе гомополиимида и сополиимида, автор делает вывод, что способность полиимидных нанокомпозитов противостоять эрозионному воздействию набегающего потока кислородной плазмы обусловлена в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Вклад химической структуры матрицы как одного из факторов защиты поверхности материала от воздействия атомарного кислорода незначителен.

Выводы по диссертационной работе являются обоснованными, базируются на достоверных результатах, отражают основные результаты проведенного исследования и полностью соответствуют его целям и задачам.

Автореферат работы полностью отражает содержание диссертационной работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в 7 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, а также представлены на 14 научных конференциях.

Несмотря на общую положительную характеристику и достаточно высокое и практическое значение диссертационной работы Андроповой У.С., следует сделать ряд замечаний:

1) Известно, что кинетика реакций гидролиза и поликонденсации в золь-гель процессах определяется рядом факторов, в том числе мольным

соотношением исходных реагентов, количественным содержанием воды, pH среды и др. И в этой связи проведение золь-гель синтеза в условиях естественной влажности может отражаться в трудности контроля направлений реакций гидролитической поликонденсации, и в целом, конверсии процесса. Было бы целесообразным указывать влажность воздуха в экспериментах и как она поддерживалась на одном уровне для разных систем.

2) Не совсем понятно, как оценивали и что вкладывается в понятие «Завершенность процесса, %, (табл. 2.2)». Вызывает сомнение утверждение, что неполная конверсия Si-OH- групп интермедиатов обеспечивает «запас его прочности» (стр. 98). Однако этот эффект может указывать также на нестабильность системы и неконтролируемость образующихся структур.

3) В соотношении скоростей реакций гидролиза и поликонденсации существенную роль играют природа катализатора и pH среды, в зависимости от которых могут формироваться линейные или циклические структуры, сетки и т.д. И, хотелось бы понять в формировании каких структур 2D или 3D будет преимущественный вклад реакционноспособного металлоцентра в анализируемых системах.

4) В экспериментальной части работы не указаны спецификация стартовых реагентов. При анализе механических свойств полученных гибридных систем не обсуждаются величины модуля упругости, хотя введение неорганического наполнителя может отражаться на упруго-прочностных характеристиках полимерных матриц в целом. При описании синтезов гибридных молекулярных прекурсоров не всегда указываются побочные продукты реакций. Например, с чем связан низкий выход целевого продукта в случае Cr-силоксана?

5) В тексте диссертационной работы имеются опечатки, например, типа Тетраakis-(метилдиэтоксисилокси)титан (стр. 35-36 и др.), встречаются некорректные названия некоторых свойств (например, *влага* вместо *влажности* (стр.7) и др.

Однако указанные замечания имеют уточняющий характер и не снижают ценность основных результатов и научных положений представленной диссертации.

Таким образом, диссертационная работа У.С. Андроповой «Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения» 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, Андропова Ульяна Сергеевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент, д.х.н.

Джардималиева Г.И.

31 мая 2022 г.

Сведения об официальном оппоненте: Джардималиева Гульжиан Искаковна
Заведующая лабораторией металлополимеров, доктор химических наук,
специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, без звания.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Почтовый
адрес: 142432. г. Черноголовка, Московская обл., пр. акад. Семенова, 1.
Тел.: +8 (49652) 27763, e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Подпись зав.лаб. д.х.н. Г.И. Джардималиевой заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН

доктор химических наук



Б.Л. Психа