

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Андроповой Ульяны Сергеевны на тему «Наноккомпозиты 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 У.С. Андроповой посвящена исследованию структуры и свойств полимерных наноккомпозитов на основе термостойких полимерных матриц типа полиарилэнэфиркетонов и полиимидов, а также их гомо- и сополимеров. Для формирования в полимере наноразмерной дисперсной фазы заданной морфологии предложено использовать так называемую «золь-гель технологию», которая позволяет сформировать гибридные структуры из металлоалкоксисилоксанов в полимере. Обладая новыми или улучшенными функциональными свойствами, полученные материалы могут быть востребованы в различных высокотехнологичных отраслях промышленности, в том числе и при разработке стойких к потоку кислородной плазмы покрытий для авиакосмической отрасли.

Для получения вышеупомянутых наноккомпозитов необходим был поиск и использование высоко реакционноспособных прекурсоров для золь-гель технологии, что явилось актуальной задачей диссертационной работы и химии высокомолекулярных соединений, вообще, с чем диссертант успешно справился. Это помогло диссертанту, в свою очередь, разработать технологию получения соответствующих полимерных наноккомпозитов без использования специальных катализаторов и в условиях нормальной влажности, что определяет практическую значимость работы и позволяет рекомендовать её результаты специалистам технологам для перехода от небольших лабораторных образцов к практически значимым изделиям.

Научная новизна рассматриваемой диссертации очевидна и определяется тем фактом, что впервые для получения термостойких и стойких к воздействию атомарного кислорода плёночных материалов был использован ряд новых прекурсоров, то есть функциональных металлоалкоксисилоксанов, применение которых при формировании плёнки позволило исключить введения катализатора и дополнительной влаги в составе реакционной смеси.

Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 13 таблиц и 35 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка сокращений, библиографического списка использованной литературы, состоящего из 165 наименований.



Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и основные задачи исследования.

**Первая глава** работы посвящена обзору литературы по теме диссертации. Эта глава поделена примерно на три равные части, в одной из которых обсуждаются особенности золь-гель технологии и сопутствующие им прекурсоры, содержащих атомы кремния, металла, их смесей, для получения нанокompозитов. Во второй части обзора литературы выполнен достаточно подробный анализ работ, в которых исследуются нанокompозиты, полученные методом *in situ*, при этом, особое внимание уделяется структуре и свойствам этих нанокompозитов, в частности, их температуре стеклования (таблица 1.1) в зависимости от типа полимерной матрицы. В третьей части обзора особое внимание уделено полиимидам, как наиболее перспективным материалам для использования их в качестве защитных покрытий конструкций авиакосмической техники, анализируется несколько направлений защиты полиимидов от воздействия атомарного кислорода, как наиболее агрессивного элемента атмосферы околоземной орбиты. Для этой цели, как следует из анализа литературы, предпочтение отдается фосфор- или кремний содержащим структурам наполнителей полиимидов из-за их потенциальной способности образовывать инертный неорганический защитный слой на поверхности покрытия при воздействии атомарного кислорода.

Наша лаборатория в 2000-е годы достаточно активно занимались нанокompозитами на основе полиимидных матриц, которые могут быть получены по растворной, расплавной и *in situ* технологии. В качестве наполнителей были использованы неорганические наполнители типа монтмориллонита, хризотила или галлуазита, двуокиси кремния. Была показана хорошая совместимость этих органомодифицированных наполнителей с полиимидной матрицей и продемонстрированы особенности структуры этих нанокompозитов, их механических, диэлектрических, барьерных и других свойств. Однако, диссертант, выбрав меня в качестве оппонента, почему-то не ознакомился с большей частью работ нашей лаборатории, анализ которых мог бы исключить часть вопросов, возникших в ходе выполнения своей диссертационной работы, особенно в части термомеханических свойств полиимидных нанокompозитов. Кроме того, почему-то в обзоре литературы не приведен анализ нанокompозитов на основе полиарилэнэфиркетонов или близких к ним полиэфирэфиркетонов, тем более, что в результативной части диссертации им уделено значительное внимание как при оценке их теплостойких, так и механических свойств.

Завершается глава постановкой цели и задач исследования. В планах диссертанта синтезировать металлоалкоксисилоксаны различной структуры и



использовать их для получения пленочных нанокомпозитов на основе органорастворимых полиариленэфиркетонов и полиимидов по золь-гель методу, а также установить влияние образовавшихся в полимерах кремний содержащих наночастиц на свойства нанокомпозитов и на их стойкость к воздействию атомарного кислорода.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) приведены спецификации и характеристики использованных в работе полимерных матричных материалов - полиариленэфиркетонов и полиимидов различного строения, а также металлоалкоксисилоксанов. Подобраны соответствующие условия синтеза, которые позволяют контролировать равномерность распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы. Важно отметить, что приведенные в работе подробные описания синтеза прекурсоров, а также матричных полимеров свидетельствуют о тщательности работы диссертанта и его высокой квалификации химика-синтетика. Количество объектов исследования достаточно велико и, возможно, хватило бы ни на одну диссертацию, но диссертанту удалось выстроить логическую схему, позволяющую подчинить все эти «объекты» решению главных задач работы. Описаны методы, использованные для приготовления полимерных нанокомпозитов, естественно, с «уклоном» в золь-гель метод. Представлен широкий набор физических методов исследования структуры и свойств полученных нанокомпозитов и их компонентов. Описан подход для анализа совместимости прекурсоров с матричным полимером с использованием ЭВМ-программы «Каскад», который позволяет критически отнестись к результатам эксперимента.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена целиком результатам исследований, их обсуждению. Третья глава состоит из пяти разделов, в которых изучены золь-гель процессы металлоалкоксисилоксанов, исследована структура и морфология нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов, а также определены их теплофизические и механические свойства. Особое внимание в этой главе уделено структуре и свойствам нанокомпозитов на основе полиимидных матриц и металлоалкоксисилоксанов, в частности, их стойкости к воздействию атомарного кислорода.

К положительным оценкам работы можно отнести использование диссертантом разнообразных и современных экспериментальных методов для получения результатов. Так, например, в диссертации приведены результаты исследования прекурсоров и наполненных ими матричных полимеров с использованием ИК- и КР-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии,



дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и термомеханического анализа. Кроме того, приведенные в работе расчеты подтверждают правильность сделанных выводов. С использованием экспериментальных и расчетных данных в разделе 3.2 убедительно показано, что химическая структура органического заместителя при атоме кремния металлоалкоксисилоксанового прекурсора определяет, в конечном счете, его реакционную активность и совместимость с полимерной матрицей и, в свою очередь, регулирует морфологию нанокомпозитов.

Таким образом, показано, что использование металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы наполнителя позволяет получить пленочные нанокомпозиты, не прибегая к условиям повышенной влажности окружающей среды или введения в реакционную смесь воды, а также катализатора. Безусловно, это важный результат диссертационной работы, что дает основание считать металлоалкоксисилоксаны весьма перспективными функциональными прекурсорами для получения *in situ* наполненных органорастворимых полимеров типа полиариленэфиркетонов и полиимидов. Кроме того, диссертанту удалось на ряде экспериментальных данных показать, что при одинаковом кремнийорганическом обрамлении металлоалкоксисилоксанов путем изменения типа центрального атома металла можно варьировать морфологию наполнителя нанокомпозитов от дисперсных частиц до непрерывной сетки и, таким образом, получить нанокомпозит в виде плёнки с равномерным распределением наноразмерного наполнителя в объеме матрицы.

Что касается теплофизических и механических свойств полученных в диссертационной работе нанокомпозитных плёночных материалов на основе полиариленэфиркетонов и полиимидов, то тут результаты весьма скромные и в том, и в другом случае, которые могут быть «с лихвой» перекрыты просто путем изменения химической структуры самого матричного полимера. Тем не менее, работа, безусловно, заслуживает внимания, поскольку предоставляет почву для размышления будущим исследователям, а именно, – стоит ли использовать достаточно трудоемкий золь-гель метод с целью формирования кремнийсодержащих наночастиц прямо в матрице полимера, чтобы получить не слишком значимые, возможно, в практическом смысле результаты по термомеханическим свойствам плёночных нанокомпозитов, но достаточно убедительные данные по их эрозионной стойкости к воздействию атомарного кислорода. С точки зрения диссертанта, как следует из окончательных выводов к диссертационной работе, это направление исследований стоит продолжить.



Несмотря на общее положительное впечатление от работы, диссертанту рекомендуется принять во внимание следующие замечания:

1) Почему-то в диссертации не приведены данные по механическим свойствам полиимидных нанокompозитных плёнок, которые были бы весьма любопытны.

2) Это замечание касается также результатов анализа механических свойств разработанных материалов. Почему в таблице 3.4 нет сведений о модуле упругости плёнок на основе полиариленэфиркетонов, который обычно растёт в отличие от прочности и деформации до разрыва плёнки с ростом концентрации в ней наполнителя?

3) Почему для разных полимеров использовали разные методы измерения температуры стеклования  $T_g$ ? Так,  $T_g$  образцов на основе полиариленэфиркетонов определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), а  $T_g$  образцов на основе полиимидов определяли методом термомеханического анализа? При сопоставлении результатов лучше использовать один метод.

4) Желательно все-таки при анализе результатов исследования структуры с использованием микроскопии избегать подобных фраз (стр. 56) «Как видно из Рисунка 3.5, в образце на основе ПАЭК-3 формируется «рыхлая» фаза наполнителя». Желательно это «видно» сопровождать какими-либо стрелками или пояснениями.

5) Неплохо бы было сравнить полученные результаты по эрозии полиимидных плёнок под воздействием атомарного кислорода с имеющимися в литературе данными, чтобы понять «несведущему читателю» диссертации насколько предложенный автором способ защиты этих плёнок лучше остальных способов.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Диссертация и автореферат правильно структурированы, написаны понятным языком и хорошо проиллюстрированы, что позволяет читателю разобраться в деталях эксперимента. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Подводя итоги, можно сказать, что диссертационная работа Ульяны Сергеевны Андроповой «Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов» по научной новизне, актуальности, объёму и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата

наук. Работа соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), а ее автор, Ульяна Сергеевна Андропова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник  
лаборатории полимеров и композиционных материалов  
ФГБУН Института высокомолекулярных соединений РАН,  
доктор физико-математических наук, доцент  
Юдин Владимир Евгеньевич

Контактные данные:

Тел. +7-812-3235065

E-mail: [yudin@hq.macro.ru](mailto:yudin@hq.macro.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защита докторская диссертация 01.04.19

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки Институт  
высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН),  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31,  
Тел: (812) 323-7407, факс: (812) 328-6869, E-mail: [imc@hq.macro.ru](mailto:imc@hq.macro.ru)

Подпись Владимира Евгеньевича Юдина удостоверяю

Ученый секретарь ИВС РАН



Скуркис Ю.О.