

**УТВЕРЖДАЮ:**  
Первый проректор ФГБОУ ВО  
«МИРЭА – Российский технологический университет»  
д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



\_\_\_\_\_ 2022 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» на диссертационную работу Андроповой Ульяны Сергеевны «Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения**

Диссертационная работа У.С. Андроповой соответствует актуальному направлению в современной химии полимеров, а именно, получению и исследованию полимерных нанокompозитов как перспективных функциональных материалов различного назначения. Один из эффективных способов их получения – золь-гель метод и, в частности, *in situ* наполнение полимеров. Разработка высокорекреационных компонентов золь-гель процесса, позволяющих упростить коммерциализацию технологии получения итогового материала, является актуальной задачей.

Научная новизна диссертационной работы У.С. Андроповой заключается в том, что автором впервые для получения полимерных нанокompозитов на основе термостойких полимеров (органорастовримых полиарилэнэфиркетонов, полиимидов) золь-гель методом был использован ряд новых прекурсоров – функциональных металлоалкоксисилоксанов, применение которых позволило исключить введения катализатора и дополнительной влаги в состав реакционной смеси. Образующиеся в полимерах частицы наполнители на основе металлоалкоксисилоксанов

имеют гибридную структуру, содержащую металлоксидные фрагменты в силоксановом остове наполнителя, что доказано методами ИК-, КР-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Реакционная активность металлоалкоксисилоксанов в фазообразующих реакциях предопределяет дизайн образующихся частиц дисперсной фазы (сетка, ленточная структура, сферические частицы, агрегаты). При прочих равных условиях к факторам направленного регулирования морфологии нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетнов относятся химическая структура заместителя при атоме кремния и тип центрального атома металла металлоалкоксисилоксанового прекурсора. Установлено, что *in situ* наполнение органорастворимых полиариленэфиркетонов, полиимидов частицами на основе металлоалкоксисилоксанов не ухудшает уникальные термические свойства полимеров, повышает температуру стеклования, сохраняет высокую стабильность к термоокислительной деструкции. Впервые показано, что введение металлоалкоксисилоксанов в полиимиды повышает стойкость нанокомпозиционных материалов на их основе к воздействию потока кислородной плазмы.

**Практическая значимость результатов работы Андроповой У.С.** определяется потенциальной областью использования новых пленочных нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов, полиимидов. В частности, нанокомпозиты на основе органорастворимого полиимида, можно рассматривать как перспективные пленочные материалы, покрытия, устойчивые к эрозионному воздействию набегающей потока кислородной плазмы.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, постановки задачи, описания экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего в себя 165 литературных источников. Работа изложена на 145 страницах, содержит 35 рисунков и 13 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость.

В литературном обзоре, включающем четыре раздела, представлен анализ современного состояния исследования нанокompозитов, полученных золь-гель методом, в частности, методом *in situ* наполнения. В первом разделе приведены примеры наиболее распространенных предшественников дисперсной фазы, использующихся при *in situ* наполнении полимеров. Второй раздел посвящен исследованию структуры и свойств *in situ* наполненных полимеров. Третий раздел освещает способы защиты полимерных покрытий, в частности, полиимидов от воздействия агрессивных факторов околоспутниковой среды. В четвертом разделе автором, на основе обобщения литературных данных, сформулированы задачи диссертационной работы.

В экспериментальной части описан синтез металлоалкоксисилоксанов, различающихся по типу центрального атома металла, по типу заместителя при атоме кремния, приведены характеристики полимеров, методика получения нанокompозитов на основе органорастворимых полиариленэфиркетонов и полиимидов. Описаны методы исследования структуры и свойств как исходных прекурсоров, полимеров, так и нанокompозитов на их основе.

Основные результаты изложены в главе «Обсуждение результатов», которая включает в себя пять разделов. Первый раздел посвящен анализу золь-гель процессов в металлоалкоксисилоксанах. В нем приведены данные по оценке завершенности реакций гидролиза и конденсации прекурсоров и экспериментальные доказательства гибридной структуры полученных соединений.

Во втором и третьем разделах представлены результаты исследования морфологии и свойств композитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов. Показано, что применение металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы наполнителя позволяет получить пленочные нанокompозиты, не прибегая к условиям повышенной влажности окружающей среды или введения в реакционную смесь воды, катализатора. Реализация матричным полимером таких функций как стабилизатор роста наночастиц, барьер их агрегации, коррекция соотношения скоростей гидролиза и конденсации прекурсора, которой способствуют полярные боковые группы макромолекулярной цепи, позволяет получить композит с равномерным распределением наноразмерного наполнителя в объеме матрицы. При одинаковом кремнийорганическом обрамлении металлоалкоксисилоксанов путем изменения типа центрального атома металла можно варьировать морфологию наполнителя нанокompозитов от дисперсных частиц до непрерывной сетки. При прочих равных условиях получения наполненных пленок на основе полиариленэфиркетонов 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. Установлено, что *in situ* наполнение полиариленэфиркетонов частицами на основе металлоалкоксисилоксанов не ухудшает их уникальные термические свойства, способствует повышению прочности при разрыве.

Четвертый раздел посвящен изучению структуры и свойств нанокompозитов на основе гомополиимида и металлоалкоксисилоксанов. *In situ* наполнение этого органорастворимого полиимида не ухудшает его уникальные термические свойства, сохраняет высокую стабильность к термоокислению полимерной матрицы. Наполнение полиимидов

наночастицами на основе металлоалкоксисилоксановых прекурсоров позволяет на порядок уменьшить скорость потери массы полиимидной пленки под воздействием атомарного кислорода, что дает возможность рассматривать их как перспективные материалы для использования в качестве защитных, эрозионно стойких покрытий космических аппаратов, эксплуатирующихся в условиях низких околоземных орбит. Предложена новая характеристика для оценки защитного эффекта наноразмерного наполнителя в составе полимерного покрытия - удельный коэффициент эрозии, определяемый как отношение коэффициента эрозии материала к концентрации наполнителя, выраженной в ммоль на 1 г полимера. Его значение позволяет выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости защитного полимерного покрытия. В первую очередь к ним относится химическая структура кремний-органического обрамления центрального атома металла прекурсора. Природа центрального атома металла прекурсора относится к вторичным факторам.

В пятом разделе рассматриваются структура и свойства нанокompозитов на основе сополиимида. Показано, что способность полиимидных нанокompозитов противостоять эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы обусловлен в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Вклад химической структуры матрицы как одного из фактора 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.

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

По содержанию диссертации имеются следующие замечания:

1) При разработке методологии получения полимерных нанокompозитов золь-гель методом является вопрос о том, на какой стадии процесса получения нанокompозита происходит образование наночастиц. В автореферате ответа на этот вопрос нет. Обнаруженная автором зависимость структурных характеристик от реакционной способности прекурсора дает основание полагать, что гидролиз идет в кинетической зоне. На стр. 54 диссертации есть прямое указание автора на то, что гидролиз и поликонденсация в растворе полиэфирарилкетона действительно происходят в растворе. Но гидролиз - бимолекулярная реакция; ее скорость и процесс формирования наночастиц могут зависеть не только от реакционной способности прекурсора (то есть константы скорости), но и от его концентрации, а главное, от концентрации второго реагента - воды в системе. Она, в свою очередь, должна зависеть относительной влажности и абсолютного влагосодержания и воздуха, скорости испарения растворителя, толщины слоя раствора, продолжительности эксперимента (так как вода конденсируется из воздуха постепенно), и.т.п. Кроме того, в процессе испарения растворителя резко увеличивается вязкость. Это может переводить процесс в диффузионный режим еще до формирования пленки. На фоне этих возможных факторов вывод о влиянии именно «реакционной способности» прекурсоров на структурные характеристики композитов для всех изученных систем может быть не вполне корректным.

2) Вывод 2 содержит фразу о том, что полученные «...нанокompозиты перспективны для создания пленочных материалов, покрытий, устойчивых к воздействию набегающей кислородной плазмы...»). В этом выводе - две неточности. Что касается пленочных материалов, возможность применения полиимидных матриц, исследованных в работе, неочевидна, так как для пленок требуется большое относительное удлинение при разрыве. Для пленки Каптон, с которой проводится сравнение, удлинение составляет 50-

70%, она в этом отношении уникальна. Для исследованных полиимидных пленок удлинение составляет несколько процентов. Поэтому, применительно к пленочным материалам, можно говорить скорее о перспективности предложенного подхода в целом, а не полученных композитов как таковых. Второе: в работе экспериментально изучена только стойкость к воздействию **атомарного кислорода**, который является только одним из компонентов кислородной плазмы, наряду с ионами, электронами и УФ-излучением. Результатов, которые бы характеризовали стойкость материала к воздействию кислородной плазмы, в диссертации нет.

3) Данные РФЭС в автореферате, которые должны подтвердить образование гибридных структур (таблица 4 в автореферате), приведены не полностью. Терминология, принятая для описания данных РФЭС, отличается от общепринятой, в рамках которой приводится спектр РФЭС и дается отнесение полос.

4) При объяснении защитного действия наполнителя автором сделан ряд предположений о возможности наполнителя ингибировать процесс окисления с участием свободных радикалов. Но изучение этого аспекта защитного действия специально автором не проводилось, для такого утверждения нужно приводить аргументы. С нашей точки зрения, для объяснения защитного действия добавок вполне достаточным является представление о том, что продукты гидролитической конденсации прекурсора, по химической структуре близкие к  $\text{SiO}_2$ , создают диффузионный барьер для проникновения кислорода в объем материала.

5) Тезис автора о том, что «...иммобилизация полимера в смешанных блоках наполнителя приводит к уменьшению сегментальной подвижности макромолекул полимера и повышению температуры стеклования наполненной пленки...» (стр. 65 дисс.) при малой концентрации наполнителя (2%) является по крайней мере дискуссионным, его не стоило выносить в выводы, тем более что в диссертации не приведены данные удельной поверхности наполнителя.

И наконец, есть претензии к использованию автором русскоязычных научных терминов. Так, термины «кинетика», «поверхность частиц», флюенс - в русском языке следует применять только в единственном а не во множественном числе, как делает диссертант, например, на стр. (стр.58,106 диссертации: «..кинетики реакций...», «адсорбция на поверхностях частиц»..) при этих флуенсах (стр.106).

Приведенные замечания не умаляют достоинства работы. Работа представляет собой научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, имеет высокую научную и практическую значимость и соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть полезны для специалистов и ученых-исследователей, чья область исследования связана с полимерными нанокompозитами, защитными полимерными покрытиями. С полученными результатами целесообразно ознакомить следующие организации: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет».

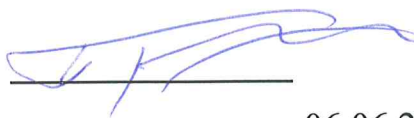
Таким образом, диссертационная работа У.С. Андроповой «Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований решена научная задача по созданию нанокompозиционных защитных покрытий на основе



термостойких полимерных матриц и функциональных металлоалкоксисилоксановых олигомеров, обладающих высокими термическими характеристиками и повышенной стойкостью к окислению, в том числе к потоку кислородной плазмы, что имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений. По своему содержанию диссертационная работа соответствует направлениям исследования специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения и полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Андропова Ульяна Сергеевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовил:

**Тверской Владимир Аркадьевич**



06.06.2022 г.

доктор химических наук, профессор, Заслуженный химик Российской Федерации (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»)

**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.

**Сайт организации:** <https://www.mirea.ru>

**Электронная почта организации:** [mirea@mirea.ru](mailto:mirea@mirea.ru)

**Почтовый адрес:** 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Заверяю:

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



Прокопов Н.И.