

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «23» июня 2022 г. № 8

О присуждении Андроповой Ульяне Сергеевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Нанокompозиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов: структура, свойства и перспективы применения» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 21 апреля 2022 года, протокол № 4, диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Андропова Ульяна Сергеевна 1994 г.р., в 2017 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78). С 2017 г по 2021г проходила обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2017-2019 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор **Серенко Ольга Анатольевна**, главный научный сотрудник, заведующая Лабораторией

полимерных материалов ИНЭОС РАН.

Официальные оппоненты:

Юдин Владимир Евгеньевич, доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории механики полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук», г. Санкт-Петербург;

Джардималиева Гульжиан Искаковна, доктор химических наук, профессор, заведующая Лабораторией металлополимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института проблем химической физики РАН», г. Черноголовка.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., профессором, заслуженным химиком Российской Федерации, профессором кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С. Тверским Владимиром Аркадьевичем, и утвержденном первым проректором ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», д.х.н., профессором Прокоповым Николаем Ивановичем, отмечает, что диссертационная работа Андроповой У.С. соответствует актуальному направлению в современной химии полимеров, а именно, получению и исследованию полимерных нанокompозитов как перспективных функциональных материалов различного назначения.

Научная новизна диссертационной работы У.С. Андроповой заключается в том, что автором впервые для получения полимерных нанокompозитов на основе термостойких полимеров (органорастворимых полиариленэфиркетонов, 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 наполнителя 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 нанокомпози́тов на основе полиариленэфиркетонов 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 нанокомпози́тов на основе полиариленэфиркетонов, полиимидов. В частности, нанокомпози́ты на основе органорастворимого полиимида, можно рассматривать как перспективные пленочные материалы, покрытия, устойчивые к эрозионному воздействию набегающего потока кислородной плазмы.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

1) При разработке методологии получения полимерных нанокомпози́тов золь-гель методом является вопрос о том, на какой стадии процесса получения нанокомпози́та 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 от 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 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).

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.

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 нанокomпозиционных 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.

На автореферат поступили положительные отзывы:

1. Отзыв д.т.н., профессора ФГБОУ ВО «РГУ имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Боковой Елены Сергеевны положительный. Содержит следующие замечания:

- при указании содержания наполнителя в полимерных пленках и покрытиях, корректнее было бы использовать объемные, а не массовые проценты;
- не во всех таблицах автореферата для определяемых показателей свойств указаны доверительные интервалы.

2. Отзыв д.т.н., заместителя начальника лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами по науке ФГУП НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ Кондрашова Станислава Владимировича положительный. Содержит одно замечание: в работе не обсуждаются причины влияния составов металоалкоксисилоксановых олигомеров и типа полимерной матрицы на формирование структур столь различной морфологии.

3. Отзыв к.х.н. заместителя руководителя Комплекса – ученого секретаря Курчатовского комплекса НБИКС – природоподобных технологий

НИЦ «Курчатовский институт» Тимаевой Олеси Иршатовны полностью положительный, замечаний не содержит.

4. Отзыв к.х.н., старшего преподавателя Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» Трофимчук Елены Сергеевны положительный. Содержит вопросы к соискателю: после знакомства с авторефератом остался не до конца понятным вопрос о степени влияния различных факторов на морфологию образующейся дисперсной фазы наполнителя, а именно, что все-таки оказывает более значимое влияние на ее формирование реакционная способность металлоалкосисилоксана или химическая природа полимерной матрицы? И насколько важен контроль за морфологией наполнителя, поскольку влияние этого фактора на изученные свойства нанокompозитов в автореферате не отражено? В качестве небольшого замечания хотелось бы отметить неодинаковое представление экспериментальных результатов для нанокompозитов на основе различных типов полимерных матриц: например, для композитов на основе ПАЭК указывается только температура начала термоокислительной деструкции, а для ПИ дополнительно обсуждается $T_{5\%}$. Кроме того, не очень понятно, почему для некоторых нанокompозитов с увеличением содержания металлоалкосисилоксана значение $T_{5\%}$ снижается (Fe, Cr, Zr-силоксаны), а для некоторых (Hf, Nb-силоксаны) увеличивается? Также нигде не указан растворитель (или растворители?), использованный при получении нанокompозитов, природа которого также, скорее всего, будет оказывать влияние на формирование дисперсной фазы.

По материалам диссертации У.С. Андроповой опубликовано 7 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science и Scopus. Работы по теме диссертации включают 4 статьи в журналах первого квартиля, 2 статьи в журналах третьего квартиля и 1 статью в журнале четвертого квартиля. Результаты работы были представлены на 14 международных и российских научных конференциях и опубликованы в виде тезисов докладов. Опубликованные работы полностью отражают основные положения

диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Андропова, У.С.** Влияние структуры гафнийалкоксисилоксанового прекурсора дисперсной фазы на морфологию нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетона / У.С. Андропова, Н.А. Тебенева, А.Н. Тарасенков, М.С. Паршина, А.А. Аскадский, О.А. Серенко, А.М. Музафаров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – №. 2. – С. 154-161.
2. **Андропова, У.С.** Структура и свойства нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов / У.С. Андропова, М.С. Паршина, Н.А. Тебенева, А.Н. Тарасенков, М.И. Бuzин, В.В. Шапошникова, О.А. Серенко, А.М. Музафаров // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 2. – С. 230-237.
3. **Andropova, U.S.** Nanocomposites based on polyarylene ether ketones from sol–gel process: Characterizations and prospect applications / U.S. Andropova, N.A. Tebeneva, O.A. Serenko, A.N. Tarasenkov, M.I. Buzin, V.V. Shaposhnikova, A.M. Muzafarov // Materials & Design. – 2018. – V. 160. – P. 1052-1058.
4. **Andropova, U.** Atomic oxygen erosion resistance of polyimides filled hybrid nanoparticles / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva, A. Tarasenkov, M. Buzin, E. Afanasyev, D. Sapozhnikov, S. Bukalov, L. Leites, R. Aysin, A. Polezhaev, A. Naumkin, L. Novikov, V. Chernik, E. Voronina, A. Muzafarov. // Polymer Testing. – 2020. – V. 84. – P. 106404.
5. Серенко, О.А. Воздействие потока кислородной плазмы на полиимидные нанокомпозиты / О.А. Серенко, У.С. Андропова, Д.А. Сапожников, М.И. Бuzин, Н.А. Тебенева, В.Н. Черник, Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, А.А. Кононенко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – №. 3. – С. 71-76.
6. Serenko, O. Influence of the composition of the hybrid filler on the atomic oxygen erosion resistance of polyimide nanocomposites / O. Serenko, U. **Andropova**, N. Tebeneva, M. Buzin, E. Afanasyev, A. Tarasenkov, S. Bukalov, L. Leites, R. Aysin, L. Novikov, V. Chernik, E. Voronina, A. Muzafarov // Materials. –

7. **Andropova, U.** New oligomeric metallosiloxane-polyimide nanocomposites for anti-atomic-oxygen erosion / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva, A. Tarasenkov, A. Askadskii, E. Afanasyev, L. Novikov, V. Chernik, E. Voronina, A. Muzafarov // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – V. 183. – P. 109424.

Диссертационная работа является развитием исследований по синтезу и изучению свойств различных модификаций силоксановых производных, нанокompозитов на основе различных полимеров, выполняемых в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств полиимидов, полиариленов, а также нанокompозитных материалов.

Диссертационная работа Андроповой У.С. направлена на получение и исследование композитных пленочных материалов на основе органорастворимых термостойких полиариленэфиркетонов, полиимидов и новых прекурсоров – металлоалкоксисилоксанов для установления влияния химической структуры матричных полимеров на процессы формирования дисперсной фазы на основе металлоалкоксисилоксанов, свойства полученных нанокompозитов, в частности, на стойкость нанокompозитов на основе полиимидов к воздействию атомарного кислорода. Актуальность темы обусловлена необходимостью создания нового универсального подхода к получению нанокompозиционных материалов, основу которого будут составлять хорошо контролируемые химические процессы, а сам золь-гель метод будет адаптируемым к различным полимерным матрицам.

Целью диссертационной работы Андроповой У.С. является создание нанокompозиционных защитных покрытий на основе термостойких полимерных матриц и функциональных металлосилоксановых олигомеров, обладающих высокими термическими характеристиками и повышенной стойкостью к окислению, в том числе к потоку кислородной плазмы.

Научная новизна заключается в том, что впервые для получения золь-гель методом полимерных нанокомпозитов на основе высокотермостойких полимеров (органорастворимые полиариленэфиркетоны, полиимиды) был использован ряд новых прекурсоров – высоко реакционноспособных металлоалкоксисилоксанов. Установлено, что *in situ* наполнение органорастворимых полиариленэфиркетонов, полиимидов частицами на основе металлоалкоксисилоксанов повышает температуру стеклования, сохраняет высокую стабильность к термоокислительной деструкции при сохранении уникальных термических свойств полимеров. Методами ИК-, КР-спектроскопии и РФЭС доказано, что наполнители на основе металлоалкоксисилоксанов в полимерной матрице имеют гибридную структуру, содержащую блоки M-O-Si-O-Si. 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 морфологией нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетнов относятся химическая структура заместителя при атоме кремния и тип центрального атома металла металлоалкоксисилоксанового прекурсора. Впервые показано, что введение металлоалкоксисилоксанов в полиимиды повышает стойкость нанокомпозиционных материалов на их основе к воздействию потока кислородной плазмы.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении основных закономерностей формирования структуры пленочных нанокомпозитов на основе аморфных термостойких полимеров и новых функциональных металлосилоксановых олигомеров. Показано, что, изменяя тип центрального атома прекурсора, тип углеводородного заместителя при атоме кремния в структуре прекурсора, химическую структуру боковых групп макромолекулярной цепи полимера и тип полимера, можно направленно изменять морфологию дисперсной фазы. Для оценки защитного эффекта наноразмерного наполнителя в составе полимерного покрытия предложена новая характеристика - 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. К ним относится химическая структура кремний-органического обрамления центрального атома металла прекурсора, а также природа центрального атома металла прекурсора.

В свою очередь, **практическая значимость работы** определяется потенциалом и областью использования новых пленочных нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов, полиимидов. Доказано, что высокая реакционная способность металлалкоксисилоксанов как прекурсоров дисперсной фазы обеспечивает возможность одностадийного получения нанокомпозитных пленок без дополнительного использования воды и катализаторов, адаптируемого к различным полимерным матрицам. Показано, что нанокомпозиты на основе органорастворимого полиимида, являются перспективными для создания материалов, покрытий, устойчивых к эрозионному воздействию набегающей потока кислородной плазмы.

Достоверность результатов исследования подтверждена использованием современных методов исследования, приборов и измерительных средств необходимой точности, воспроизводимостью экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе научной литературы, выполнении экспериментальных исследований, участии в обсуждении полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов работы, а также подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Каков механизм защиты от воздействия атомарного кислорода в ваших системах?
2. Что будет с коэффициентом эрозии, если концентрацию вводимых прекурсоров увеличить?

3. На что влияет центральный атом металла в металлоалкоксисилоксановом прекурсор при формировании композиционного материала?

4. Какой из перечисленных механизмов защиты от атомарного кислорода по вашему мнению является основным?

Соискатель Андропова У.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Во-первых, это предотвращение проникновения атомарного кислорода внутрь полимерной пленки благодаря плотному слою нанонаполнителя. Кроме того, поверхность наночастиц способна обрывать цепь радикального процесса окислительной деструкции полимера из-за гибели на ней образовавшихся радикалов. Так же атомарный кислород способствует прохождению реакции конденсации Si-OH-групп наполнителя. В результате образуются новые Si-O-Si-связи, которые «залечивают» образующиеся в защитном слое дефекты.

2. При увеличении концентрации вводимого прекурсора коэффициент эрозии материалов после воздействия атомарного кислорода будет уменьшаться, следовательно стойкость таких материалов будет увеличиваться.


3. Валентность центрального атома металла в металлоалкоксисилоксановом прекурсор определяет количество силоксановых звеньев, соответствующих его валентности, а также является катализатором конденсации гидроксильных групп.

4. Механизм защиты материала от воздействия атомарного кислорода в нашем случае очень сложный. Выделить что-то одно нельзя, это требует дальнейших исследований.


Диссертационный совет считает, что диссертация Андроповой У.С. соответствует критериям, установленным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней для присуждения степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 23 июня 2022 г., принято решение присудить Андроповой Ульяне Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 13, «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01),
Д.х.н., чл.-корр. РАН


Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.


Борщев Олег Валентинович

23.06.2022 г.

