

Отзыв официального оппонента

Беремешева Максима Владимировича,

доктора химических наук, заведующего лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений

ФГБУН Ордена трудового красного знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

на диссертационную работу Городова Вадима Валерьевича

«Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

В настоящее время исследования, связанные с модификацией полимеров, развиваются высокими темпами. Работы, имеющие отношения к полимерным материалам способным к вторичной переработке, являются особенно актуальными в связи ростом населения земли и увеличением количества отходов. Полиорганосилоксаны известны уже более полувека и обладают комплексом уникальных свойств (высокой термической стабильностью, электроизоляционными характеристиками, устойчивостью к ультрафиолетовому воздействию и пр.). Это дало возможность им занять большую нишу в промышленности и народном хозяйстве. Модификация полиорганосилоксанов, например, введением в их состав полярных групп, может позволить улучшить их физико-механические характеристики и, таким образом, еще больше расширить области их применения. Учитывая, что силоксаны могут быть практически полностью переработаны обратно в мономерные соединения и затем заново использоваться в новом цикле производства, развитие методов синтеза материалов на основе полисилоксанов, включая изучение их свойств, представляется особенно интересным и перспективным. В связи с вышесказанным тема оппонируемой диссертационной работы В.В. Городова, направленная на решение важной задачи - разработку синтетических путей получения карбоксилсодержащих полиметилсилоксанов и систематическому исследованию свойств полученных полимеров, является актуальной. Эта работа будет востребована как в области химии высокомолекулярных соединений, так и в области синтеза и исследования свойств элементоорганических соединений, а полученные в работе полимеры представляют несомненный интерес для придания суспензионной устойчивости

магнитным эластомерам и создания магнитных жидкостей. Все это определяет практическую значимость данной работы.

Диссертация Городова В.В. построена по схеме соответствующей ГОСТ 7.0.1-2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления» и включает следующие разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты работы и их обсуждение, выводы, список используемых сокращений, перечень цитируемой литературы, благодарности. Диссертационная работа изложена на 159 страницах, а список цитируемой литературы включает 182 ссылки.

Основная часть литературного обзора посвящена описанию методов синтеза полиорганосилоксанов, механизму реакции гидросилирования и ее использованию для модификации полиорганосилоксанов. Отдельный раздел посвящен описанию ранее синтезированным карбоксилсодержащим полидиметилсилоксанам. И немного описаны структуры ядро-оболочка на магнитных частицах.

Экспериментальная часть диссертационной работы Городова В.В. включает описание исходных реагентов, методов исследования, подробных методик получения соединений (полидиметилметилгидросилоксанов, аминсилоксанов, эфиров ундеценовой кислоты и кремнийорганического аналога бензойной кислоты, полидиметилсилоксанов с фрагментами карбоновых кислот), методик получения структур ядро-оболочка с частицами карбонильного железа. К несомненным достоинствам диссертации стоит отнести аккуратно выполненный большой объем синтетической работы и использованный широкий комплекс современных физико-химических методов анализа данных, таких как ЯМР спектроскопия ^1H , ^{29}Si , ^{13}C , газовая и жидкостная хроматографии, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, реологические исследования.

Обсуждение результатов включает в себя пять разделов. Первый раздел посвящен синтезу полиметилсилоксанов, содержащих фрагменты карбоновых кислот. Автор описывает особенности синтеза исходных полидиметилметилгидросилоксанов и сложных эфиров карбоновых кислот, а также дальнейшую стадию - реакцию гидросилирования и удаление защитной группы. Кроме того, автором в данном разделе успешно реализован метод синтеза карбоксилсодержащих силоксанов без использования каталитической реакции гидросилирования на основе аминсилоксанов. Во втором разделе представлены полученные автором результаты, касающиеся термических свойств синтезированного ряда карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов. В третьем разделе анализируются реологические свойства синтезированных полимеров и проводится поиск

взаимосвязей между структурой полимеров и их свойствами. Четвертый раздел посвящен исследованию структурных свойств карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов, имеющих в составе фрагмент карбоксипирролидона. В пятом разделе диссертант описывает процесс модификации поверхности карбонильного железа некоторыми из полученных полимеров с целью создания структур ядро-оболочка и использовании таких структур в магнитных жидкостях и магнитных эластомерах. Таким образом, диссертационная работа Городова В.В. представляет собой большое по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии, а наиболее важные достижения автора позволили создать целостное представление о проведенном исследовании и сформулировать основные выводы работы.

К наиболее важным научным достижениям автора следует отнести:

- разработку синтетических путей получения полисилоксанов, содержащих карбоксильные группы в различных положениях и связанных с основной цепью спейсерами различной природы;
- синтез новых полисилоксанов, содержащих фрагменты бензойной кислоты;
- получение широкого ряда полисилоксанов с различным содержанием модифицирующих групп и их расположением в макромолекулах;
- детальные и систематические исследования влияния природы модифицирующей группы и строения модифицированных полимеров на термические и реологические свойства, а также изучение потенциальной возможности применения полученных полимеров в структурах ядро-оболочка на магнитных частицах железа с целью придания суспензионной устойчивости магнитным эластомерам и магнитным жидкостям;
- обнаруженная интересная особенность полученных карбоксилсодержащих полиметилсилоксанов образовывать физические гели при нагревании.

Описанные выше результаты составляют несомненную научную новизну диссертационной работы. Полученные в диссертационной работе результаты могут служить фундаментом для дальнейшего исследования карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов и разработке новых систем для стабилизации магнитных жидкостей и эластомеров. Широкий сравнительный ряд полученных полимеров определяет концентрационные пределы для введения модифицирующих групп.

Практическая значимость выполненного исследования определяется: разработанными синтетическими методиками получения полисилоксанов с различной

природой карбоксилсодержащих групп и спейсеров, соединяющих данные группы с основной цепью полимеров; установленными взаимосвязями между строением полимеров и их термическими и реологическими свойствами; продемонстрированной возможностью получения магнитных жидкостей и магнитных эластомеров на основе синтезированных модифицированных полисилоксанов.

Диссертационная работа Городова В.В. является законченным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием широкого набора современных физико-химических методов исследований. Также обращает на себя внимание тщательность и широта проработки полученного экспериментального материала.

Научные результаты, полученные автором, обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений, элементоорганической и физической химии.

Автореферат диссертации изложен на 26 страницах, текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

Принципиальных замечаний к работе не имеется. Можно отметить лишь следующие обстоятельства:

1. Автор использует для установления молекулярных масс синтезированных полимеров/олигомеров только метод гельпроникающей хроматографии, позволяющий провести сравнительную оценку молекулярных масс. Истинные молекулярные массы можно было бы определить с использованием современных методов масс-спектрометрии. В частности, масс-спектрометрия, совмещенная с газожидкостной хроматографией, возможно позволила бы определить молекулярные массы олигомеров (до 1500 г/моль). С использованием MALDI-TOF метода можно уже определить молекулярные массы и полимеров. Данные, полученные с использованием вышеуказанных методов, также предоставили бы дополнительную информацию о микроструктуре полученных соединений и наличия в них разветвлений.

2. В работе для введения фрагментов, содержащих карбоксильные и сложноэфирные группы, активно используется реакция гидросилилирования в присутствии платинового катализатора. В результате реакции катализатор может оставаться в модифицированных полимерах/олигомерах и оказывать влияние на свойства. Поэтому, интересным представляется оценка остаточного содержания

катализатора в продуктах и его влияние на свойства/стабильность синтезированных соединений.

3. На схемах как в автореферате, так и в тексте диссертации, отсутствуют выходы реакций, что является важным показателем разработанных методов.

4. Известно, что винилсиланы могут полимеризоваться в присутствии анионных инициаторов, например литийорганических соединений. В диссертации соединение **5** было получено под действием *n*-бутиллития. Наблюдалось ли протекание анионной полимеризации данного соединения?

Однако эти замечания ни в коей мере не снижают значимость работы и ее высокой оценки и в основном носят рекомендательный характер.

Основные положения диссертации опубликованы в 3 российских химических журналах, входящих в перечень изданий рекомендованных ВАК РФ, а также представлены на ведущих российских и международных научных конференциях.

Безусловным достоинством работы является четкая последовательность и взаимосвязь проведенных исследований. Городов В.В. начинает с разработки методов получения исходных полидиметилметилгидросилоксанов и сложных эфиров карбоновых кислот, содержащих терминальные двойные связи в углеводородной цепи, затем приступает к модификации полученных гидросилоксанов с использованием реакции гидросилилирования, в продолжение исследований диссертант детально и систематически изучает физико-химические свойства полученных полимеров и изготавливает на основе синтезированных карбоксилсодержащих полисилоксанов магнитных жидкостей.

Заявленная Городовым В.В. в диссертации «Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов» научная новизна является обоснованным фактом, выводы достаточно четко сформулированы и строго доказаны.

Считаю, что оппонируемая диссертационная работа Городова В.В. «Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой получены новые научные результаты, имеющие существенное значение для высокомолекулярных соединений, органической и элементоорганической химии, в частности, содержится решение задачи по синтезу, изучению молекулярных, теплофизических, реологических и стабилизирующих свойств карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов. Диссертационная работа выполнена на современном научном уровне, отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №

335), а также соответствует паспорту заявленной специальности: 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения (пункты 4 и 5 в разделе «Область исследований»): направлено синтезированы исходные полидиметилметилгидросилоксаны, сложные эфиры карбоновых кислот, содержащие терминальные двойные связи в углеводородной цепи, успешно проведена модификация полученных гидросилоксанов с использованием реакции гидросилилирования и систематически исследованы физико-химические свойства полученных полимеров. Автор диссертационной работы Городов Вадим Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Бермешев Максим Владимирович

« 12 » ноября 2018 г.

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима Владимировича Бермешева удостоверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,

к.х.н.



Ю.В. Костина

Адрес:

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.

Тел.: 8(495)647-59-27 доб. 3-01.

e-mail: bmv@ips.ac.ru