

Отзыв официального оппонента

Лахтина Валентина Георгиевича,

доктора химических наук, начальника лаборатории
германийорганических соединений

ГНЦ РФ АО «Государственный Орден Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических
соединений»

105118, ш. Энтузиастов, 38, Москва, Россия.

тел. (495) 673-49-09, vlachtin@rambler.ru

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.

Синтез новых высокомолекулярных соединений и модификация уже известных, изучение их физико-химических свойств, важных для практического использования, изучение зависимостей свойств от структуры являются основными и не теряющими своей актуальности подходами в развитии современной химии высокомолекулярных соединений, направленными на поиск и создание новых полимерных и композиционных материалов.

Диссертационная работа Городова В.В. представляет собой исследование, направленное на управление свойствами полидиметилсилоксанов с помощью введения в структуру заместителей отличных от метильных и способных к образованию водородных связей. Эта задача является одной из важнейших и актуальных в современной полимерной химии и материаловедении. Один из подходов, развитых в диссертации - выяснение концентрационных пределов необходимых для изменения межмолекулярного взаимодействия в силоксанах позволяет в перспективе расширить области применения органосилоксанов. Применение двух стратегий введения карбоксильных групп в структуру силоксанов позволяет синтезировать макромолекулы различной архитектуры. Таким образом, вышеперечисленное свидетельствует о несомненной теоретической и практической **актуальности** диссертации В.В. Городова.

Привлекательной и интересной представляется логика построения научного исследования, проведенного диссертантом. В качестве исходных соединений выбраны полидиметилметилгидросилоксаны и аминосилоксаны, методы синтеза которых известны и хорошо отработаны в исследованиях. Благодаря наличию метилгидридного звена в полидиметилметилгидросилоксанах они удобны для проведения реакций гидросилилирования. Используя исходные полимеры имеющие метилгидридное звено только в концевом положении макромолекулы или только в распределенном по цепи удается синтезировать ряд модифицированных полимеров различного строения.

Диссертация Городова В.В. построена по традиционной схеме и состоит из введения (6 страниц), литературного обзора (34 страницы), экспериментальной части (13

страниц), обсуждения результатов (73 страницы), выводов (2 страницы), перечня используемых сокращений, списка цитируемой литературы (из 182 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов). Общий объем диссертации 159 страниц машинописного текста, включая 80 рисунков, 9 схем, 22 таблицы.

Литературный обзор написан по теме диссертации и содержит необходимые литературные данные по используемым диссертантом типам реакций и данными предыдущих работ в этой тематике. Он состоит из шести разделов. Первый раздел посвящен общей характеристике силоксанов. Второй и третий посвящены методам получения полиорганосилоксанов. В самом большом четвертом разделе анализируются предыдущие работы по введению полярных групп в молекулы полиорганосилоксанов. В пятом разделе кратко приводится информация о создании структур ядро-оболочка на магнитных частицах с помощью различных полимеров. В шестом разделе приводятся выводы из литературного обзора. В общем, обзор написан понятным языком, хорошо структурирован, содержит большой объем информации и достаточно аналитичен. Следует отметить также, что более половины ссылок относятся к 21-му веку.

Экспериментальная часть содержит описание исходных реагентов и методов исследований, среди которых ЯМР спектроскопия, ГПХ, ДСК, ТГА, ГЖХ, просвечивающая растровая электронная микроскопия, рентгеновское рассеивание, измерение реологии и другие. Приведены подробные методики синтеза широкого круга соединений с описанием их ЯМР спектров ^1H , ^{29}Si , ^{13}C , что свидетельствует о высоком уровне исследований и надежности получаемых данных.

В четвертой главе диссертации представлены собственные результаты диссертанта и их обсуждение. Главу можно условно разделить на 2 части: синтез объектов исследования и изучение их свойств.

Синтетическая часть производит очень хорошее впечатление, так как представляет большую статистическую работу по синтезу полимеров различной молекулярной массы и содержания функциональных групп. Для введения карбоксильных групп в макромолекулы диссертант использует коммерчески доступные реагенты, на которые устанавливаются защитные группы, а также специально синтезирует кремнийорганический аналог бензойной кислоты, который получен диссертантом впервые как и его эфирное производное.

Изучение свойств полученных объектов описано во втором, третьем и четвертом разделах. Сначала описаны термические свойства, затем реологические и структурные. Диссертантом описаны концентрационные пределы изменения свойств при введении модифицирующих звеньев на основе карбоновых кислот различной структуры. Пятый раздел посвящен модификации поверхности карбонильного железа некоторыми из полученных полимеров с целью создания структур ядро-оболочка и использовании таких структур в магнитных жидкостях и магнитных эластомерах. Полученные результаты показывают **новизну** диссертации В.В. Городова.

Выполненная В.В. Городовым диссертационная работа имеет несомненное теоретическое и практическое значение для современной химии высокомолекулярных

соединений и материаловедения. В ней разработаны подходы к синтезу карбоксилсодержащих силоксанов. Выполненная работа определяет концентрационные пределы влияния карбоксилсодержащих модификаторов и предлагает одно из направлений использования таких полимеров – для создания структур ядро-оболочка на магнитных частицах. Научные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений и материаловедения.

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

В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее.

В работе встречаются опечатки, на стр. 23, 38, 40 имеются неточности в формулах приведенных схем, на стр. 39 говорится о восстановлении тетранитрофенилсилана, в то время как речь идет о п-нитрофенилсилане, на стр. 31 написано, что процесс осуществляется «в кислых условиях».

В экспериментальной части следовало бы привести данные элементного анализа, по крайней мере впервые полученных соединений.

В обсуждении результатов следовало бы на спектрах ЯМР ^1H показать соотношения интегральных интенсивностей протонов.

В описании реологии описывается обратимое гелеобразование некоторых полимеров, неплохо было бы привести данные по повторным измерениям этих образцов и оценить реальную степень обратимости таких процессов.

В выводе №4 диссертант приводит ряд, отражающий повышение уровня влияния модифицирующих групп на свойства ПДМС, согласно которому наибольшее влияние на величину энергии активации вязкого течения оказывают карбоксипирролидоновые группы, причем для всех синтезированных полимеров. Но полимеры, содержащие такие группы в цепи в данной работе не фигурируют. Может быть стоило конкретизировать этот факт и сказать, что выявленный ряд активности справедлив для телехеликов и предположить, что с большой долей вероятности это будет справедливо и для полимеров с карбоксипирролидоновыми группами в цепи.

Указанные замечания не касаются существа работы, ни в коей мере не снижают ее высокую оценку, научную и практическую значимость. В.В. Городовым выполнена большая по объему работа, требующая экспериментального мастерства при синтезе и выделении соединений, изучении их свойств и высокой научной квалификации для понимания и трактовки полученных результатов. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в отечественных химических журналах рекомендованных ВАК; доложены на 2 зарубежных и 4 российских конференциях. Заявленная В.В. Городовым в его диссертационной работе научная новизна является обоснованным фактом, выводы достаточно четко сформулированы и доказаны, получены новые научные результаты, имеющие существенное значение для фундаментальной науки и практическую перспективность.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Вадима Валерьевича Городова «Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов», является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов, объему выполненных исследований, уровню апробаций и публикаций основных положений в открытой печати полностью отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемых к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (п. 1,4 формулы специальности и п. 4.7 области исследований), а автор диссертационной работы Городов Вадим Валерьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент
д.х.н.

Лахтин Валентин
Георгиевич
«7» ноября 2018 г.

Подпись д.х.н. Лахтина В.Г. за
ученый секретарь ГНИИХТ



Н.И. Кирилина