

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991
Тел. (499) 137-29-44
Телефакс (499) 135-53-28
E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru
<http://zioc.ru>

ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,
ИНН/КПП 7736029435/773601001

от 22.10.2018 № 12104 *-117 БМ У-С.*

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук



Егоров М.П.

2018 г.

На № _____

Г

Т

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Городова Вадима Валерьевича «Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Городова В.В. посвящена актуальному направлению в современной полимерной химии, разработке путей синтеза модифицированных силоксанов и изучению взаимосвязей структура - свойства. Введение полярных групп в цепи полидиметилсилоксанов увеличивает потенциал применения силоксанов в различных областях науки и техники. Перечень применяемых органосилоксанов предлагается дополнить карбоксилсодержащими полидиметилсилоксанами, имеющими карбоксильную группу, распределенную как по цепи полимера, так и в концевом положении макромолекулы. Предлагаются несколько путей синтеза таких полимеров, при этом карбоксильная группа может вводиться в цепи полимеров через различные спейсеры – алкильные и арильные, что отражается на свойствах полимеров.

Диссертация Городова В.В. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, насчитывающего 182 ссылки на литературные источники. Текст диссертации изложен на 159 страницах и содержит 80 рисунков, 9 схем, и 22 таблицы.

В литературном обзоре достаточно подробно описаны различные способы полимеризации циклосилоксанов для получения из них полиорганосилоксанов. Обсуждается механизм применяемой в работе реакции гидросилирования. Рассмотрены известные ранее схемы синтеза карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов и потенциальные области их применения.

В экспериментальной части приведено подробное описание методик получения промежуточных и конечных соединений, а также методы получения структур ядро-оболочка на основе карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов и частиц железа. Приведены доказательства химического строения полученных продуктов и методы их исследования.

В главе «Обсуждение результатов» приводится детальное описание и анализ полученных данных, даны характеристики продуктов и описан поэтапный их синтез из коммерчески доступных реагентов. Автор демонстрирует владение современными синтетическими подходами, применяемыми в кремнийорганической химии. Ряд полученных продуктов демонстрирует возможность успешной модификации гидрид-содержащих силоксанов по реакции гидросилирования эфирами карбоновых кислот с последующим удалением защитных эфирных групп. Рассмотрена альтернативная возможность получения карбоксилсодержащих силоксанов из аминоксодержащих ПДМС без применения каталитической реакции гидросилирования. Широкий сравнительный ряд полученных продуктов позволяет оценить влияние концентрации модифицирующих групп, их положения в макромолекуле и строения этих групп на свойства полидиметилсилоксанов. С использованием современных физико-химических методов исследования продемонстрирована возможность применения синтезированных в работе продуктов для модификации частиц карбонильного железа с целью получения структур ядро-оболочка с перспективой их использования в магнитных жидкостях и магнитных эластомерах.

Научная новизна выполненной работы заключается в синтезе новых ПДМС, содержащих фрагменты органических кислот в своем составе. Автор оценил влияние карбоксильной группы на молекулярные и физико-химические характеристики ряда полидиметилсилоксанов. Установлено, что независимо от типа спейсера, все карбоксилсодержащие ПДМС образуют физические гели при нагревании. Показано, что природа спейсера оказывает влияние на величину энергии активации вязкого течения. В наибольшей степени такое влияние проявляет 4-карбоксихирролидоновый фрагмент по сравнению с 10-карбоксихирролидоновым или фрагментом бензойной кислоты.

Практическая значимость работы состоит в результатах исследования карбоксилсодержащих ПДМС, позволивших выявить влияние количества, положения и типа карбоксилсодержащего фрагмента на температуру стеклования, способность к кристаллизации и ее температуру, межмолекулярное взаимодействие цепей полидиметилсилоксанов. Установлено, что полученные карбоксилсодержащие полисилоксаны способны к образованию структур ядро-оболочка с частицами карбонильного железа и могут быть использованы для получения магнитных жидкостей и магнитных эластомеров.

Рецензируемая работа не лишена определенных недостатков, в числе которых можно отметить следующие:

1. На рис. 2 и 4 не обсуждается наличие в ДСК-термограммах экзотермических пиков при $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. На рис. 3 и 4 не приведены результаты по $T_{ст}$ образцов ПМДС-Э-10-0,5 и ПМДС-Э-11-0,2 после «заковки» этих полимеров в жидком азоте.
3. В реферате отсутствует рис. 10а.
4. К сожалению, отсутствуют данные ДТА для синтезированных олигомеров. Интересными в этом отношении были бы данные термической стабильности олигомеров, модифицированных карбонильным железом, поскольку в литературе обсуждается негативное влияние примесей соединений железа на свойства полидиметилсилоксанов.
5. Наличие дублирующих надписей, например, стр.60 «Схема 1 Схема получения...».
6. На спектрах ЯМР ^1H целесообразно было бы привести интегральные интенсивности сигналов.
7. В тексте диссертации встречаются опечатки.

Несмотря на сделанные замечания, работа представляет собой весьма интересное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, и, безусловно, имеет научную и практическую значимость.

Основные выводы диссертации не вызывают сомнений и находят свое экспериментальное подтверждение. Автореферат в достаточно полной мере отражает содержание работы. Основные положения диссертации опубликованы в открытой печати и прошли апробацию на Российских и Международных конференциях. Полученные в работе результаты могут быть

рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию новых материалов (МТУ МИТХТ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИВС РАН, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН и др.)

Таким образом, диссертация Городова В.В. «Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и по своей актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов и практическому значению удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а ее автор, Городов Вадим Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании коллоквиума Лаборатории химии полимеров ИОХ РАН «17» октября 2018 г., протокол № 16.

Отзыв составил

Заведующий Лабораторией химии полимеров ИОХ РАН,

доктор химических наук,



Сахаров Алексей Михайлович 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ИОХ РАН,

тел.: 8-499-135-4142, эл.почта: as@zelinsky.ru

Подпись А.М. Сахарова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И.К.