

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Мигулина Дмитрия Алексеевича на тему «Полиалкил- и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого строения и системы “ядро-оболочка” на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - Высокмолекулярные соединения.

Диссертационная работа Мигулина Дмитрия Алексеевича посвящена исследованию синтеза новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого разветвлённого строения, которые могут представлять научный и практический интерес.

Все полимерные соединения получены автором впервые. Им было установлено, что при изменении молекулярной архитектуры уже известных полимеров происходит кардинальное изменение их свойств.

Новые сверхразветвленные полимеры, описанные в данной работе, в силу своей необычной нерегулярно разветвленной молекулярной структуры представляют собой несовершенные аналоги дендримеров, в результате чего проявляют ряд достоинств физико-химических свойств последних. Но, при этом они могут быть с лёгкостью получены в одну стадию, что делает эти полимеры перспективными объектами с точки зрения их возможного промышленного применения. Сочетание необычного молекулярного строения синтезированных соединений и наличия большого количества реакционно-способных групп в их молекулах позволяет проводить их дальнейшую химическую модификацию, что дает возможность создания новых практически важных материалов на их основе.

Содержание автореферата указывает на сложность и большой объем работы, проделанный автором. Мигулиным Дмитрием Алексеевичем были впервые синтезированы сверхразветвлённые полиметил-, поливинил-, полиамин- и полиэтилендиаминопропил- алкоксисилоксаны с узким молекулярно-массовым распределением и степенью ветвления ($\approx 0,5$), соответствующей полимерам с такой молекулярной структурой. Им был разработан метод поликонденсации синтезированных сверхразветвлённых полиорганосилоксанов с последующей блокировкой растущих частиц различными соединениями. Этот метод позволяет получать структурированные полиорганосилесквиоксановые системы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка». Путём изменения времени и количества вводимого блокирующего агента автором было показано, что разработанный подход позволяет получать нанообъекты с контролируемыми размерами и управляемой молекулярной структурой, что дает возможность регулирования относительных размеров ядра-оболочки,

степени циклизации (жесткости) ядра и, таким образом, позволяет изменять ряд физико-химических свойств синтезируемых наночастиц.

Практическая ценность данной диссертационной работы определяется возможностью применения полученных полимерных объектов в качестве функциональных матриц, способных координировать и стабилизировать металлы в виде их наночастиц. Синтезированные Дмитрием Алексеевичем винилсодержащие полиорганосилсесквиоксановые наногели оказались эффективными матрицами для стабилизации металлических наночастиц. Так, полученные методом металло-парового синтеза полимерные железосодержащие нанокомпозиты на основе винилсодержащих полисилсесквиоксанов с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка» могут стабилизировать частицы Fe^0 и Fe_2O_3 с размерами 2-4 нм, что было подтверждено методами ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) и Мессбауэровской спектроскопией. С помощью методов УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния автором было доказано, что сверхразветвленные полиэтилендиаминопропилсилоксановые матрицы способны к координации с ионами серебра и стабилизации наночастиц серебра с размерами 3-8 нм.

Полученные автором новые экспериментальные результаты тщательно проанализированы и доказаны с помощью современных физико-химических методов анализа, таких как ЯМР, УФ, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, мессбауэровская спектроскопия, ГПХ, ДСК, ТГА и ПЭМ.

Исследование Мигулина Дмитрия Алексеевича выполнено на достаточно высоком научном уровне с использованием современных экспериментальных методов, качественно оформлено и производит благоприятное впечатление. Достоверность, надежность и научная новизна полученных результатов не вызывают сомнений

Автореферат содержит достаточное количество исходных данных, имеет пояснения, рисунки, графики. Написан квалифицированно и аккуратно оформлен.

Принципиальных ошибок и существенных недостатков в работе не обнаружено.

За исключением небольших опечаток и неудачных фраз типа:

-В то время как синтез и характеристика моонатровых солей полиметил- и поливинилалкоксисиланов ранее в научной литературе были описаны, примеры описания синтеза моонатровых солей на основе

-при увеличении времени конденсации происходит смещение хроматограмм в область меньших времен удерживания....;

И еще некоторые замечания:

- схемы реакций называются рисунками почему то;

- значения средневесовых мол. масс указываются то, как $M_w=800$ и 700 а.е.м.; $800-1000$ а.е.м., а то, как $600-900$ kDa, $M_w \sim 500-1000$ kDa

- автор приводит значения только средневесовой мол.массы и полидисперсность, не указывая значения среднечисловых мол.масс;

- не всегда дается расшифровка используемых аббревиатур.

Однако это никоим образом не снижает ценности проведенных исследований, и в целом работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа Мигулина Дмитрия Алексеевича является завершенной научно-квалификационной работой.

По актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической значимости результатов, представленная диссертация Мигулина Дмитрия Алексеевича «Полиалкил- и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого строения и системы «ядро-оболочка» на их основе» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (г. Москва), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и положениям паспорта специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, а ее автор Мигулин Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Ф.И.О. составителя:

Почтовый адрес:

Телефон:

Адрес электронной почты:

Наименование организации:

Должность:

Подпись составителя
заверяю

Ученый секретарь
ИНЭОС РАН:

Щеголихина Ольга Ивановна

119911, Москва, ул.Вавилова, 28

+7 499 135-93-49

ФГБУН ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова

с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений



д.х.н. Любимов С.Е.

7.06.2017