

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу  
**МИГУЛИНА ДМИТРИЯ АЛЕКСЕЕВИЧА**  
**«ПОЛИАЛКИЛ- И ПОЛИАМИНОПРОПИЛСИЛОКСАНЫ**  
**СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ И СИСТЕМЫ “ЯДРО-**  
**ОБОЛОЧКА” НА ИХ ОСНОВЕ»,**  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности  
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Непрерывно возрастающая роль медицины, авиа- и машиностроения, увеличивающиеся сложности решаемых задач, ставят проблему существенного повышения надежности создаваемых приборов, изделий и устройств на первое место.

Все это требует создания новых, эффективных полимерных материалов, сочетающих в себе высокие физико-химические, эксплуатационные и технологические свойства.

Такие материалы очень часто получают с помощью различных органосилоксановых продуктов.

Интерес к этим продуктам остается достаточно высоким, в том числе и благодаря тому, что они легко получаются из доступного сырья.

Однако, все возрастающим требованиям целого ряда отраслей науки и техники, уже не в полной мере удовлетворяют те ранее полученные продукты по целому ряду жестких эксплуатационных свойств и экологических требований.

В этом аспекте актуальным представляется разработка способов синтеза и исследование свойств новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого сверхразветвлённого строения и наногелевых частиц со структурой типа «ядро-оболочка» на их основе, а также изучение возможности регулирования молекулярной структуры и соответственно физико-химических свойств получаемых полиорганосилсесквиоксановых частиц.

Диссертация Мигулина Д.А. изложена на 119 страницах машинописного текста и содержит: введение (4 страницы), литературный обзор (22 страницы), экспериментальную часть (17 страниц), обсуждение результатов (46 страниц), выводы (2 страницы), список литературы (насчитывающий 206 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов), а так же 30 рисунков, 18 схем и 7 таблиц.

Работа представляет собой систематическое исследование, результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления, обоснованность его стратегии и методологии.

Мигулиным Д.А. получен ряд результатов, которые имеют принципиальное значение для химии и технологии высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

На основании написанного литературного обзора, в котором представлен анализ данных по способам синтеза и свойствам органических и элементоорганических сверхразветвлённых полимеров и рассмотрены, как процесс трансформации сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в полиорганосилсесквиоксановые наногели со структурой типа “ядро-оболочка”, так и области применения данных продуктов, диссертант четко формулирует четыре направления исследований:

- синтез новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого разветвлённого строения на основе кремнийорганических мономеров  $AB_2$  – типа, с возможностью регулирования их молекулярной архитектуры в процессе синтеза;

- трансформацию синтезированных сверхразветвлённых функциональных полиорганосилоксанов в полиорганосилсесквиоксановые наногели с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка»;

- исследование влияния условий реакций на физико-химические свойства и молекулярную структуру получаемых полимерных объектов;

- исследование возможности применения синтезированных полимеров в качестве функциональных матриц, способных к координации и стабилизации переходных металлов и металлических наночастиц.

Реализация поставленной цели позволила Мигулину Д.А.:

- разработать метод получения сверхразветвлённых полиметил-, поливинил-, полиамин- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов с узкими молекулярно-массовыми распределениями и степенями ветвления, соответствующими полимерам со сверхразветвлённой молекулярной архитектурой  $\sim 0,5$  на основе мононатрийоксоорганалкоксисилоксанов – мономеров АВ<sub>2</sub>-типа, в соответствии с условием Флори;

- установить, что поликонденсация синтезированных сверхразветвлённых полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов в среде безводной уксусной кислоты («активная среда») с последующим блокированием растущих частиц позволяет получать структурированные полиорганосилсесквиоксанные системы, обладающие молекулярной архитектурой «ядро-оболочка»;

- показать, что время введения и количество блокирующего агента, позволяет контролировать в молекулярной структуре синтезируемых систем такие параметры, как относительные размеры ядра-оболочки, степень циклизации (жесткости) ядра, и, таким образом, регулировать ряд физико-химических свойств целевых полиорганосилсесквиоксанов.

Безусловным украшением диссертации является факт установления возможности использования синтезированных продуктов:

- сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов - для создания органо-неорганических гибридных материалов с уникальными свойствами, а так же получения эффективных нанонаполнителей и модификаторов органических полимерных матриц;

- функциональных полиорганосилсесквиоксанных матриц с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка» - в качестве стабилизаторов металлических наночастиц серебра и железа и исходных продуктов при получении неорганических нанообъектов, используемых в каталитических,

магнитных, радиопоглощающих системах, а так же в различных биологических и био-медицинских приложениях.

Диссертационная работа Мигулина Д.А. является законченным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов анализа.

Автореферат диссертации и опубликованные труды соответствуют профилю диссертации и достаточно полно отражают содержание и объем выполненной работы.

Результаты работы представляют научный и практический интерес в области химии и технологии высокомолекулярных соединений и могут быть интересны исследовательским организациям и ВУЗам, специализирующимся в этой области, например: ИНХС им. А.В. Топчиева, АО «ГНИИХТЭОС», МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МТУ-МИРЭА и других.

В качестве замечания можно отметить следующее:

- диссертация и автореферат перегружены большим количеством, не всегда оправданных, сокращений типа НВРЕDPMS (сверхразветвленный), некоторые из которых написаны английскими, а другие русскими буквами;

- во введении приведена не совсем корректная фраза «в настоящей работе разработаны синтетические схемы получения»;

- в литературном обзоре на стр. 17, в третьем абзаце сверху, указан рисунок, не имеющий номера; на стр. 18 и 20, неправильно написаны фразы «исходного реагента тетраалкоксисилана» и «с минимальной молекулярной массой ( $M_w > 500$  г/моль»;

- в экспериментальной части на стр. 36 нет объяснения причины проведения синтеза натриевых солей карбаминосиланов путем использования гидроокиси натрия при соотношения 1:1 в случае 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3:1 в случае Z-6020, причем, в первом

случае указано, что получено 9,11 г (английской буквой) с выходом 98%, а в действительности должно быть 83%;

- в разделе результаты и их обсуждение на стр. 53 сделано предположение о причине снижения реакционной способности карбаминосиланов с гидроокисью натрия по сравнению с органотриадкоксисиланами «стерическим эффектом объемного аминопропильного радикала», что является не совсем корректным, - было бы более правильным отнести этот факт к наличию внутри- или межмолекулярных водородных связей; на стр. 54, в третьем абзаце сверху, не написано о каком аминопропилсиланоляте щелочного металла идет речь; на стр. 62, при описании реакции полученных аминосодержащих полиалкоксисилоксанов с фенилизоцианатом не приводится уравнение реакции с соединением, где имеется две аминогруппы, а так же не объясняется по какой из них протекает данный процесс; здесь же говорится о том, что толуол является «полярным растворителем»;

- в списке литературы с.с. 36 и 38 не имеют названия; в с.с. 47, цифра 47 написана дважды; с.с. 108, 169, 171 и 180 оформлены не по ГОСТу;

- в выводах даны ссылки на литературу; читая четвертый вывод трудно понять, что диссертант хотел им сказать; в шестом выводе говорится «о солях серебра», однако в диссертации приведена лишь одна соль –  $\text{AgBF}_4$ ;

- в автореферате в разделе «Структура и объем работы» написано, что диссертация изложена на 118 стр, а фактически их 119; на стр. 8, в третьем сверху уравнении реакции не понятно откуда появилась соль уксуснокислого калия; на стр. 17, написана не совсем понятная фраза «представительные ряды нанообъектов»; на стр. 23 представлена схема образования координационных комплексов соли  $\text{AgBF}_4$  с органосилоксанами, содержащими этилендиаминные группы, без объяснения причин ее координации между первичными и вторичными атомами, а не между более нуклеофильными вторичными атомами.

Однако это замечание ни в коей мере не снижает значимость работы и ее высокую оценку.

Заявленная Мигулиным Д.А. научная новизна является обоснованным фактом, практическая значимость работы не вызывает сомнения, все это в целом позволяет сделать заключение о том, что его диссертация соответствует требованиям Положения ВАК РФ, (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней»), соответствует п.п. 2 и 7 паспорта специальности 02.00.06, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Заведующий кафедрой химии и технологии  
элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова  
Московского технологического университета,  
института тонких химических технологий  
д.х.н., профессор

Алексей Дмитриевич Кирилин

9.06.2017

Подпись д.х.н., профессора  
Кирилина А.Д.  
Удостоверяю

Адрес места работы  
119435 г. Москва, проспект Вернадского, 78  
Телефон: 8(495) 246 0555 (доб. 466)  
E-mail: [kirilinada@rambler.ru](mailto:kirilinada@rambler.ru)

