

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Мигулина Дмитрия Алексеевича

«Полиалкил - и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого строения и системы «ядро-оболочка»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Актуальность избранной темы

В настоящее время активно развиваются исследования, посвященные синтезу полимеров сложной архитектуры. К ним относятся, в частности, сверхразветвленные полимеры (СРП). Интерес к таким системам связан с многообразием их свойств и, соответственно, с широкими возможностями их технологических применений (создание носителей лекарств, нанорезервуаров, нанореакторов, темплат и другое). Уникальные свойства сверхразветвленных полимеров, главным образом, обусловлены их молекулярной архитектурой, характеризующейся внутренней глобулярной структурой и большим количеством внешних концевых функциональных групп. К особому классу сверхразветвленных полимеров относятся элементоорганические полимеры, среди которых к числу наиболее важных относятся кремнийорганические полимеры сверхразветвлённого строения, что обусловлено рядом их свойств, таких, как термическая стабильность в широком интервале температур, хорошие диэлектрические свойства, физиологическая инертность, влагостойкость и пр. Основными преимуществами способов получения СРП, по сравнению, например, с методами синтеза дендримеров, являются разработанные в последнее время одностадийные методы синтеза, протекающие с высокой скоростью, характерной для обычных полимеризационных процессов. Наиболее актуальным направлением в этой области является разработка методов химического конструирования сверхразветвленных макромолекул с определенной топологической архитектурой.

Диссертационная работа Дмитрия Алексеевича Мигулина выполнена в рамках **актуальной** задачи, связанной с разработкой методов синтеза новых полиорганосилсесквиоксанов сверхразветвлённого строения. **Актуальность данной работы** также определяется разработкой способов получения силсесквиоксановых наногелей с молекулярной структурой «ядро-оболочка» на основе сверхразветвленных полиорганосилоксанов. Такие системы являются перспективными для создания новых функциональных материалов.

Цель диссертационной работы состояла в разработке способов синтеза и исследовании свойств новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого сверхразветвлённого строения и наногелевых частиц со структурой типа

«ядро-оболочка» на их основе, а также в изучении возможности регулирования молекулярной структуры и, соответственно, физико-химических свойств получаемых полиорганосилесквioxановых частиц.

Научная новизна диссертации Д.А. Мигулина определяется разработкой как способа синтеза перспективных мономеров для создания новых силоксановых структур с контролируемой молекулярной архитектурой и функциональностью, так и новых кремнийорганических полимерных объектов сверхразветвлённого строения и наногелевых частиц со структурой типа «ядро-оболочка» на их основе. Существенную научную новизну представляет и совокупность полученных научных знаний о возможности регулирования молекулярной структуры и соответственно физико-химических свойств получаемых полиорганосилесквioxановых частиц.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что разработанные функциональные сверхразветвленные полиорганосилоксаны обладают высокой совместимостью со многими органическими полимерными материалами и могут быть использованы для создания органо-неорганических гибридных материалов с уникальными свойствами, а также для получения нанонаполнителей и модификаторов с целью улучшения технических характеристик широко используемых полимерных материалов. Полученные в данной работе функциональные полиорганосилесквioxановые матрицы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка» обладают способностью к стабилизации металлических наночастиц Ag и Fe и образованию неорганических нанообъектов, которые могут быть использованы в каталитических, магнитных, радиопоглощающих системах, а так же в различных биологических и био-медицинских приложениях.

Результаты диссертационной работы Мигулина Д.А. могут быть рекомендованы для использования в ФГУП ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, ФГБУ ИХФ им. Семенова, ФГУП ВИАМ, ИК СО РАН, а также других организациях работающих в областях композиционных функциональных материалов и катализа.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 118 страницах, включает 30 рисунков, 18 схем, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 206 наименований.

Во **введении** описана актуальность проблемы, исходя из которой, была сформулирована цель работы и были поставлены задачи для её решения.

В **первой главе** приведен литературный обзор, состоящий из двух разделов. В первом разделе представлен подробный анализ публикаций, посвященных способам синтеза и свойствам органических и элементоорганических сверхразветвлённых полимеров и рассмотрены процессы трансформации сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в полисилесквioxановые наногели и приведены данные по свойствам и методам получения, а также практическому использованию нанообъектов с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка». Из проведенного анализа современного состояния исследований в области сверхразветвленных полимеров следует,

что к особому классу сверхразветвлённых полимеров, обладающих рядом уникальных физико-химических свойств, относятся кремнийорганические полимеры сверхразветвлённого строения, в которых атом кремния формирует все центры ветвления. В сравнении со способами получения основных классов кремнийорганических полимеров - карбосилановых и силוקсисилановых сверхразветвлённых полимеров, преимущественно основанных на каталитической реакции гидросилирования, конденсационные способы получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов являются менее исследованными, из чего диссертант делает вывод о необходимости разработки новых способов синтеза такого рода полимерных объектов. Во втором разделе литературного обзора с точки зрения феноменологической модели перехода “макромолекула-частица” рассмотрен процесс трансформации сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в полиорганосилсесквиоксановые наногели со структурой типа “ядро-оболочка” и представлен обзор по типам, свойствам и областям применения нанобъектов со структурой типа “ядро-оболочка”. Отмечается, что поликонденсацией полиэтоксисилоксана с последующим блокированием растущих макромолекул удастся получить наноразмерные силикатные частицы с регулируемыми размерами и химической природой внешней оболочки, определяемой типом блокирующего агента. Такое превращение сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в наноразмерные силикатные частицы сопровождается изменением целого ряда свойств и молекулярных характеристик получаемых структур. На начальных стадиях превращения образующимся объектам больше присуща полимерная природа, а на конечных более характерны свойства плотных глобулярных частиц. Для описания и теоретического обоснования данного явления была предложена модель перехода от макромолекулы к частице. На основании приведенных в литературном обзоре примеров существования и использования структур типа “ядро-оболочка” диссертант делает заключение, что наличие в таких соединениях кремнеземной компоненты как в ядре, так и в оболочке формируемой частицы, является перспективным и практически значимым способом создания композитных материалов с рядом уникальных свойств. Таким образом, литературный обзор отражает современное состояние вопроса, связанного с синтезом кремнийорганических полимеров сверхразветвлённого строения и системы “ядро-оболочка” на их основе и показывает актуальность выбранного направления работ.

Во **второй главе** диссертации (экспериментальная часть) приведены характеристики использованных в работе веществ, описаны методы проведения синтеза моонатровых солей органоалкоксисиланов, сверхразветвлённых полиорганалкоксисиланов различного химического строения и приведены методы исследования полученных соединений и материалов на их основе.

В **третьей главе** приводятся и обсуждаются основные результаты, полученные в ходе выполнения работы, которые включают в себя разделы, посвящённые разработке новых способов синтеза органоалкоксисиланолятов натрия - мономеров АВ₂-типа с двумя типами химически независимых функциональных групп, получению на их основе полиорганалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения и проведению их

дальнейшей трансформации в полиорганосилсесквиоксанные нанобъекты, обладающие молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка».

Для синтеза сверхразветвленного полимера в работе было необходимо получить исходные мономеры, содержащие в своём составе 2 типа функциональных групп, не взаимодействующих друг с другом. В ходе синтеза ряда органоалкоксисиланолатов натрия для подавления побочных реакций и получения целевых продуктов с количественным выходом диссертанту пришлось проводить реакции с гидроксидом натрия, четко контролируя условия, при использовании избытка соответствующего органотриалкоксисилана при температурном контроле. Особое внимание в работе Д.А. Мигулина было уделено разработке методов синтеза и характеристике новых ранее не описанных аминоксодержащих кремнийорганических мономеров с двумя типами химически независимых функциональных групп. Синтезированные мононатрийоксоаминопропилалкоксисиланы были подробно исследованы и охарактеризованы рядом физических методов. Разработанный автором способ получения мононатрийоксоаминопропилалкоксисиланов был запатентован. Из синтезированных мономеров АВ2 – типа в работе были получены соответствующие сверхразветвленные полимеры. В основе данного способа получения полиорганалкоксисилоксанов сверхразветвленного строения лежит процесс гетерофункциональной конденсации силанолов – промежуточных мономеров АВ2 – типа, образующихся при нейтрализации мононатриевых солей органоалкоксисиланов эквимолярным количеством уксусной кислоты и *in situ* конденсирующихся с образованием структур сверхразветвленного строения. Диссертант путём изменения условий гетерофункциональной конденсации натрийоксоалкоксисиланов продемонстрировал возможность регулирования ряда физико-химических свойств целевых полимерных объектов – сверхразветвленных полиорганалкоксисилоксанов. Таким образом, разработанный способ позволил получить сверхразветвленные полимеры с различными степенями ветвления и силсесквиоксанные частицы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка» с регулируемой жёсткостью (степенью сшивки) ядра и органическими функциональными группами различной химической природы. Регулирование молекулярной массы и, соответственно, размеров полимерных нанобъектов, а также относительных размеров ядра и оболочки осуществлялось за счёт введения блокирующего агента на различных стадиях роста полимеров. Все это характеризует высокий уровень квалификации диссертанта как химика – синтетика. Важный вклад в теоретическое понимание зависимости структура-свойства внесли также результаты, полученные Д.А. Мигулиным при сравнении реакционной способности поливинилсилсесквиоксанов с различным расположением лабильно реакционноспособных винильных групп в ядре и на периферии наночастиц. В результате синтеза полиорганосилсесквиоксанов были получены представительные ряды нанобъектов с различными органическими заместителями у атомов кремния в ядре и на периферии.

Использованные в работе такие физические методы исследования, как методы молекулярной гидродинамики, ГПХ, ДСР, ТГА, ДСК позволили установить для ряда полученных полиорганосилсесквиоксанов зависимость между продолжительностью

конденсации, композиционным составом макромолекул, а также молекулярными, гидродинамическими и тепло-физическими свойствами.

В заключении, в работе показана возможность практического использования синтезированных полиорганосилесквioxанов. На основе синтезированных полиорганосилесквioxановых матриц с лабильными винильными группами были синтезированы с использованием метода металло-парового синтеза новые железосодержащие кремнийорганические полимерные композиционные материалы. Методами ПЭМ, РФЭС, мессбауэровской спектроскопии, использованными в работе, было найдено, что винил-содержащий полиорганосилесквioxан стабилизирует частицы Fe^0 и Fe_2O_3 с размерами 2-4 нм. Синтезированные сверхразветвлённые полиаминопропилсилоксаны были использованы в качестве координационных полимерных матриц для комплексообразования и стабилизации наночастиц серебра.

Следует особо отметить, что все исследования выполнены на современном научном уровне, экспериментальные и практические элементы представляются оригинальными и свидетельствуют о высокой квалификации диссертанта. Части работы органично сочетаются и образуют единое исследование, связанное общей целью. Выводы работы сформулированы четко и лаконично.

Обоснованность и достоверность научных положений выводов и рекомендаций, выдвинутых соискателем не вызывает сомнений, так как они подтверждаются согласованностью полученных экспериментальных данных и известных теоретических положений о способах синтеза и свойствах органических и элементоорганических сверхразветвлённых полимеров и феноменологической модели перехода “макромолекула-частица”

Результаты исследований Д.А. Мигулина опубликованы в научной печати в виде 4 статей в рецензируемых журналах и 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях, получены 2 патента РФ.

Автореферат и публикации соискателя полностью отражают содержание диссертации.

Соответствие работы требованиям, заявляемой специальности:

Подводя итог рассмотрению представленной диссертационной работы следует констатировать, что диссертационная работа Д.А. Мигулина соответствует положениям паспорта специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по п.9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» так как она посвящена разработке методов синтеза ряда новых полиорганосилесквioxанов сверхразветвлённого строения, перспективных для создания новых функциональных материалов, обладающих способностью к инкапсулированию, которые могут быть использованы в качестве стабилизирующих матриц для получения различного рода наноразмерных частиц. Результаты, полученные соискателем, являются новыми научными знаниями в отрасли высокомолекулярных соединений.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Диссертанту следует обратить внимание на то, что набор последовательно приводимых литературных ссылок в тексте следует писать через дефис, как это принято абсолютно во всех публикациях (например [103-105], а не [103, 104, 105].); в схемах 8,14,15,17,18 присутствуют трехвалентные атомы кремния.
- 2) В экспериментальной части используются жаргонные фразы, например, «...реакционная масса была отфугована...». Для характеристики полидисперстности принято приводить результат деления численных значений отдельных M_w и M_n , а не отношение ($M_w/M_n = 1490/920$), как представлено в экспериментальной части работы. В экспериментальной части отсутствует упоминание о методах просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), мессбауэровской спектроскопии и метода металло-парового синтеза, использованных для получения и обсуждения результатов в ходе выполнения работы.
3. Синтезированные в работе сверхразветвлённые полиорганоксисилоксаны, в особенности, полиаминопропилалкоксисилоксаны, характеризуются низкими молекулярными массами и, скорее всего, могут быть отнесены не к полимерным, а олигомерным структурам.
4. Не ясно, как при проведении реакции между сверхразветвленным блокированным полиаминопропилсилоксаном в метаноле, в продуктах реакции были обнаружены следы толуола (стр. 93, рис. 30b - в УФ спектре присутствует полоса поглощения примеси толуола).
5. При стабилизации методом металло-парового синтеза винилсодержащей матрицей наночастиц железа не объясняется причина образования на поверхности наночастиц нульвалентного железа.

Сделанные замечания носят частный характер (или форму пожеланий) и не умаляют научной и практической значимости диссертации. Несмотря на сложность проведенного исследования, полученные результаты изложены и обсуждены достаточно полно и в доступной форме. Автор в полной мере владеет материалом, хорошо в нем ориентируется. Выводы полностью соответствуют поставленным в диссертационной работе целям и задачам и отражают основные полученные Д.А. Мигулиным результаты исследования.

В целом, диссертация **«Полиалкил- и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого строения и системы «ядро-оболочка»** представляется завершённой научно-исследовательской работой, в которой на основании выполненных систематических экспериментальных исследований разработан перспективный, имеющий практическое значение, способ получения, на основе сверхразветвленных полиорганоксисилоксанов силсесквиоксановых наногелей с молекулярной структурой «ядро-оболочка», новых органо-неорганических наночастиц с рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств.

В работе использованы современные методы органической химии, метод металлопарового синтеза и физические методы исследования (методы молекулярной гидродинамики, ГПХ, ДСР, ТГА, ДСК, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), мессбауэровской спектроскопии). Независимо полученные результаты согласуются между собой и хорошо дополняют друг друга.

На основании выше изложенного можно сделать заключение, что по актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа «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 присуждение ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности: 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, заведующий
лабораторией синтеза высокотермостойких
полимеров, Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, ИВС РАН
199004 г. Санкт-Петербург,
Большой пр. В.О., д. 31
valsvet@hq.macro.ru , тел. 8(812)323-62-69

Светличный Валентин Михайлович

06.06.2017 г.

