

члена диссертационного совета Костюка Сергея Викторовича на диссертацию Добрынина Михаила Валерьевича на тему: «Комплексы платиновых металлов как катализаторы вулканизации и люминесцентные наполнители полисилоксанов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Добрынина М.В. посвящена исследованию активности ряда комплексов платины (II), иридия (III) и родия (I) в качестве катализаторов вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования. Одной из задач исследования было устранение недостатков, возникающих при использовании катализатора Карстедта для вулканизации полисилоксанов (гиперактивность катализатора, высокая чувствительность к следам влаги). Другой, не менее важной задачей, было использование в качестве катализаторов вулканизации люминесцирующих комплексов платиновых металлов с целью получения люминесцирующих силиконовых резин. Оригинальность данного подхода заключается в получении люминесцирующих силиконовых резин без необходимости дополнительного введения люминесцирующих наполнителей, которые могут негативно влиять как на процесс вулканизации, так и на конечные свойства полученных вулканизатов. Учитывая возрастающий спрос на силиконовые каучуки с широким спектром свойств, в том числе на люминесцирующие силиконовые резины, актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Научная новизна работы также не вызывает сомнений. Положения, выносимые на защиту, а также полученные выводы подкреплены экспериментальными данными, полученными с использованием современных методов анализа. К наиболее значимым научным результатам работы следует отнести следующее:

1. Предложены эффективные катализаторы вулканизации полисилоксанов на основе фенилпиридиновых комплексов иридия (III) и платины (II), позволяющие получать люминесцирующие силиконовые резины с хорошими механическими показателями.
2. Установлена взаимосвязь между природой каталитического комплекса (комплексообразователя, σ - и π -лиганда) и его активностью в вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования.
3. Найдены высокоактивные катализаторы гидросилилирования полисилоксанов при комнатной температуре на основе ацетилацетонатных комплексов родия (I).
4. Предложены новые, устойчивые на воздухе, катализаторы гидросилилирования винил- и гидридсодержащих полисилоксанов на основе нитрильных комплексов двухвалентной платины, позволяющие получать силиконовые резины с повышенной термостабильностью и улучшенными механическими свойствами по сравнению с резинами, вулканизированными катализатором Карстедта.

Наряду с высокой научной значимостью, полученные результаты также имеют высокое значение и для практического использования. В первую очередь, следует отметить разработку оригинального подхода для получения люминесцирующих

силиконовых резин с высокими значениями квантового выхода. Такие материалы могут быть использованы для создания стабильных и дешевых белых светодиодов. Нитрильные комплексы платины, не требующие введения токсичных ингибиторов вулканизации, перспективны для получения силиконовых резин медицинского назначения, а также для использования в пищевой промышленности в качестве различных форм, бытовой утвари и т.д.

Достоверность полученных соискателем ученой степени результатов обусловлена использованием широкого спектра современных физико-химических свойств, как для исследования процесса вулканизации (ИК-спектроскопия, ДСК) и фотолюминесценции (люминесцентная спектроскопия, флуоресцентная и конфокальная микроскопия), так и термических и механических свойств вулканизатов (ТГА, ДМА и т.д.). Следует также отметить, что результаты диссертационной работы Добрынина М.В. опубликованы в 4 статьях в профильных научных журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, защищены 2 патентами РФ, а также представлены на 9 международных и всероссийских конференциях. Это также подчеркивает высокую научную и практическую значимость результатов, полученных соискателем ученой степени.

В качестве замечаний и пожеланий, не снижающих значимости проведенных исследований, можно отметить следующее:

1. На мой взгляд, в диссертации можно было вставить небольшой раздел, обобщающий и сравнивающий активность и эффективность различных каталитических комплексов, исследованных в работе, в вулканизации силиконов, а также механические свойства полученных резин.
2. С чем связано сильное уменьшение времени жизни люминесценции комплексов иридия в силиконовой резине по сравнению с раствором в CH_2Cl_2 . Почему происходит сдвиг максимума интенсивности люминесценции в сторону малых волн при переходе от раствора к силиконовой резине (стр. 53 - 54).
3. Поскольку процессы вулканизации в присутствии фенилпиридиновых комплексов иридия (III) и платины (II) протекают при повышенных температурах (>80 °C), следовало бы оценить термостабильность самих комплексов.
4. На стр. 67 диссертации указано, что свечение силиконовых резин происходит за счет сферолитов и игольчатых кристаллов исходными комплексами. Сфкролиты, как правило, образуют высокомолекулярные кристаллические соединения, образование сферолитов для фенилпиридиновых комплексов и платины (II) маловероятно.
5. В работе указываются прочностные характеристики полученных вулканизатов (удлинение при разрыве, прочность на разрыв). В тексте диссертации следовало бы привести конкретные кривые деформация- напряжение для силиконовых резин, полученных в данной диссертационной работе в сравнении с каучуком, полученным в присутствии катализатора Карстедта.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации, которая представляет собой завершённую научно- квалификационную работу.

Диссертация Добрынина Михаила Валерьевича на тему: «Комплексы платиновых металлов как катализаторы вулканизации и люминесцентные наполнители полисилоксанов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Добрынин Михаил Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений
химического факультета

Белорусского государственного университета

доктор химических наук

код специальности: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

профессор

Сергей Викторович Костюк

03.12.2021

