

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Костюка Сергея Викторовича на диссертацию Дерябина Константина Валерьевича на тему «Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады железа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Дерябина К.В. посвящена разработке методов получения силиконовых резин с электроактивными группами для потенциального использования в качестве антистатических покрытий, а также в электрохимических сенсорах, гибкой электроники и нейрональных имплантах. Решения поставленной задачи достигалось за счет введения в цепь полидиметилсилоксана ферроценильных заместителей с последующей вулканизацией ферроценилсодержащих полиметилгидросилоксанов по реакции дегидросочетания в присутствии катализатора Карстедта. Полученные силиконовые резины характеризуются хорошей механической прочностью и удельной электропроводностью на уровне антистатиков. Дальнейшего увеличения электропроводности удалось достичь за счет модификации силиконовых резин многослойными углеродными нанотрубками. Другой, не менее важной частью исследования являлась разработка подходов для получения самовосстанавливающихся силиконовых резин. Данная задача решалась за счет введения в полидиметилсилоксан пиридиновых и бипиридиновых лиганд с последующей сшивкой солями двухвалентных металлов. Учитывая возрастающий спрос на силиконовые каучуки с широким спектром свойств, в том числе электропроводящие и самовосстанавливающиеся силиконовые резины, актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Научная новизна работы определяется разработкой методов синтеза и сшивки ферроценилсодержащих сополисилоксанов, характеризующихся высокой механической прочностью, а также высокой электропроводностью в случае использования нанокомпозитов на основе полученных силиконовых резин и многослойных углеродных нанотрубок. Новыми и важными также являются исследования, направленные на получение самовосстанавливающихся силиконовых резин с высокими эластичностью и прочностью на разрыв. 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. Разработка метода синтеза и сшивки ферроценилсодержащих сополисилоксанов по механизму каталитического дегидросочетания между гидридными группами, а также установление взаимосвязи между механическими свойствами, электропроводностью полученных силиконовых резин и содержанием ферроценильных групп.
2. Получение сшитых ферроценилсодержащих полисилоксанов с улучшенными механическими свойствами за счет сшивания по механизму каталитического

гидросилилирования между винилферроценом, полиметилгидросилоксаном и ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксаном.

3. Получение и исследование механических и электрохимических свойств нанокомпозитов на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов и многослойных углеродных нанотрубок.
4. Разработку методов синтеза металлополимерных комплексов на основе сополисилоксанов, обладающих свойством самовосстановления и установление механизма самовосстановления.

Наряду с высокой научной значимостью, полученные результаты также имеют высокое значение и для практического использования. Например, полученные в работе сшитые ферроценилсодержащие силиконы перспективны для использования в качестве антистатических покрытий, для создания электрохимических сенсоров, а также в органической электронике и биомедицине.

Достоверность полученных соискателем ученой степени результатов обусловлена использованием широкого спектра современных методов исследования, как для изучения процесса вулканизации (ИК-спектроскопия, ДСК, ЯМР спектроскопия на разных ядрах, включая твердотельную ЯМР), так и определения электрохимических и оптических свойств (широкополосная импедансная спектрометрия, Uv-vis спектроскопия), термических и механических свойств вулканизатов (ТГА, ДСК, универсальная испытательная машина Shimadzu EZ-L-5kN). Следует также отметить, что результаты диссертационной работы Дерябина К.В. опубликованы в 5 статьях в профильных научных журналах, входящих в базы данных Scopus и/или Web of Science, а также представлены на 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. Синтез ФГС, а также его дальнейшая сшивка протекают под действием катализатора Карстедта. Может ли частично сшитый полимер образовываться уже на стадии гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном и винилферроценом?
2. При получении нанокомпозитов на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов и многослойных углеродных нанотрубок наблюдается расслоение и образование агрегатов нанотрубок при их содержании более 5 мас.%. Известно, что модификация поверхности нанотрубок неполярным лигандом (например, додециламином), способствует лучшему диспергированию и меньшей агрегации нанотрубок по сравнению с не модифицированными. Планируется ли использование такого подхода?
3. С чем связано снижение предела прочности при растяжении с введением в силикон нанотрубок (таблица 5 диссертации)?
4. ЭФСР-УНТ и ПДМС-УНТ имеют схожие значения удельной электропроводности. Зачем тогда вводить в полисилоксан ферроцен?

5. Соискатель объясняет увеличение полидисперсности для Ру-ПДМС увеличением молекулярной массы исходных amino-терминированных полидиметилсилоксанов (АПДМС). Как молекулярная масса АПДМС может влиять на полидисперсность полученных по реакции поликонденсации сополисилоксанов? Какова полидисперсность исходных АПДМС?

Диссертация Дерябина Константина Валерьевича на тему: «Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады железа» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Дерябин Константин 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, профессор

код специальности: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

16.05.2022

Костюк Сергей Викторович

