

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Цветкова Николая 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.

Полимерные материалы стремительно расширяют границы своей традиционной применимости, захватывая все новые и новые области, которые ранее не предусматривали использование высокомолекулярных органических соединений. Эта «экспансия» связана, прежде всего, с удешевлением конечных продуктов, а также приданием им ряда уникальных характеристик, которых невозможно добиться с использованием традиционных материалов. При этом нужно понимать, что на полимерные материалы также накладываются новые требования (которые не были столь существенны при более традиционных сферах применения высокомолекулярных соединений). Важным и достаточно новым аспектом использования высокомолекулярных систем является создание на их основе материалов, обладающих электропроводностью и рядом других важных электрофизических характеристик. Кроме того, полимерные материалы могут обладать таким замечательным свойством, как самовосстановление, что делает их использование чрезвычайно перспективным, в совершенно различных сферах применения. В рецензируемой диссертационной работе получены сшитые ферроценилсодержащие сополисилоксаны, которые обладают электропроводностью на уровне нижней границы проводимости полупроводников (антистатиков), а также проявляют редокс-активность, т.е. способны обратимо окисляться/восстанавливаться под действием приложенного напряжения. Такие свойства позволяют использовать сшитые ферроценилсодержащие сополисилоксаны в качестве защитных покрытий, способных рассеивать электростатические заряды, для модификации электродов и создания электрохимических сенсоров, а также в качестве гибких электродов для оптоэлектроники и для разработки гибких дисплеев. Нанокompозиты на основе этих полимеров и многослойных углеродных нанотрубок проявляют полупроводниковые характеристики, что делает их перспективными для использования в оптоэлектронике и мягкой робототехнике. Комплексы на основе пиридин-содержащих

сополисилоксанов и металлов триады железа (Co^{2+} и Ni^{2+}) обладают свойством самовосстановления, что важно при создании защитных покрытий различного назначения. Все выше сказанное обосновывает актуальность выполненного диссертантом научного исследования.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, заключения, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 181 ссылку, и приложения. Материалы изложены на 182 страницах машинописного текста и содержат 13 таблиц и 107 рисунков. Глава 1 представляет собой обширный литературный обзор по тематике, имеющей непосредственное отношение к выполненному автором исследованию. Подробно рассмотрены вопросы, связанные с самовосстановлением полимерных материалов. Глава написана хорошо и достаточно лаконично (несмотря на внушительные размеры).

Вторая глава – основная и содержит результаты, полученные автором и их обсуждение.

Из наиболее интересных результатов, изложенных в этой главе, отмечу следующие. Оптимизированы методы получения силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений железа, кобальта и никеля: сшитые ферроценилсодержащие полисилоксаны, у которых электроактивными центрами выступают боковые ферроценильные группы, и металлополимерные комплексы кобальта и никеля, у которых электроактивные центры являются межмолекулярными сшивками. Полученные в работе металлополимерные комплексы проявляют свойство автономного самовосстановления после причинённых механических повреждений и обладают хорошими прочностными характеристиками, что позволяет их использовать в виде самовосстанавливающихся антистатических покрытий. Продемонстрировано, что меняя структуру сшитого полимера, возможно создание материалов с заданными свойствами, меняя последние в широких пределах. В диссертационной работе детально исследованы механические, термические и электрофизические характеристики полученных полимерных материалов. Показано, что увеличение доли ферроценильных групп приводит к уменьшению доли сшивок в итоговом материале.

Для нанокомпозитов на основе сшитых ферроценилсодержащих полисилоксанов с многослойными углеродными нанотрубками найдена оптимальная концентрация нанотрубок в композите, которая составляет 5 мас.%, что обеспечивает хорошие прочностные и электропроводящие характеристики материала. Показано, что металлокомплексы с никелем стабильны при хранении на воздухе при комнатной температуре, что обеспечивает их потенциальное применение в качестве самовосстанавливающихся материалов и защитных покрытий по сравнению с металлополимерными комплексами кобальта и железа.

Третья экспериментальная глава содержит описание способов получения полимерных систем, а также методы их исследования. Глава содержит всю требуемую информацию, и позволяет судить об объёме и качестве проделанной диссертантом работы.

Диссертационная работа Дерябина Константина Валерьевича хорошо и грамотно написана и иллюстрирована. Выводы, сделанные по результатам диссертации, логично вытекают из текста, представленного в обсуждении. Основные результаты диссертации отражены в пяти работах автора, опубликованных в ведущих научных журналах.

Вместе с тем, при прочтении работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Глава 2 содержит подробное описание синтеза и полученных свойств различных полимерных материалов на основе полисилоксанов. Вместе с тем, я не обнаружил данных о молекулярных массах (степенях полимеризации) ферроценилсодержащих гребнеобразных полисилоксанов (до того, как были приготовлены сшитые материалы). Мне представляется эта характеристика очень важной, так как дает возможность понять с полимерами (или олигомерами) работает диссертант.
2. В той же главе автор приводит данные о том, что увеличение доли ферроценовых групп с 50% до 75 % не влияет на электропроводность полимерного материала. Но я не обнаружил в работе никакого (даже качественного) объяснения этого интересного феномена.
3. В обзорной главе практически отсутствует обсуждение электрофизических свойств полимеров, а также полисилоксанов с различными допантами. Автор лишь излагает схемы введения различных группировок, влияющих на электропроводность, в

полимерный материал. Вместе с тем, так как электрофизическим характеристикам уделяется заметная часть в работе, кратко обсудить основные моменты в обзорной главе представлялось бы весьма уместным. Это в полной мере относится и к композитам на основе высокомолекулярных соединений и наночастиц (нанотрубок углерода).

4. Оглавление (особенно вторая глава) содержит массу сокращений (аббревиатур). Да, они расшифрованы в разделе сокращений, но всё-таки в оглавлении диссертации сокращений лучше избегать. Это не сильно изменит объем диссертации, особенно учитывая что она изложена почти на 200 страницах. А вот удобство работы с текстом при отсутствии сокращений в оглавлении существенно возрастает.

Все сделанные выше замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, в которой решена важная задача – синтезированы и всесторонне исследованы полимерные электропроводящие системы на основе полисилоксанов, обладающие свойствами самовосстановления.

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

Доктор физ.-мат. наук,
Профессор, Профессор,
Санкт Петербургский
государственный университет

Дата 05.05.2022

Личную подпись
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова

Н.В. Цветков
Колес

05.05.2022



Цветков Н.В.