

## Отзыв

на автореферат диссертации Калининой Александры Александровны «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной парадигмы производства силиконов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертационная работа Калининой А.А. посвящена решению актуальной проблемы современной химии и технологии полимеров – созданию научных основ производства силиконов нового поколения, основанного на отказе от хлорсиланов и переходе к бесхлорным методам с использованием алкоксисиланов. Разрабатываемая парадигма, имеет не только фундаментальное, но и ярко выраженное прикладное значение, особенно в свете требований «зеленой химии» и импортозамещения.

**Актуальность темы** диссертационной работы не вызывает сомнений. Традиционный путь получения силиконов через гидролиз органохлорсиланов связан с образованием больших количеств солянокислых отходов, необходимостью использования коррозионностойкого оборудования и плохой воспроизводимостью структуры продуктов. Переход на алкоксисиланы в сочетании с разработанными автором методами активной среды и некаталитической активации позволяет решить эти проблемы и выйти на принципиально новый уровень управления структурой и свойствами конечных полимеров.

**Научная новизна и значимость результатов** представленной работы не вызывают сомнений. Автором предложена и экспериментально обоснована концепция «активной среды» (избыток уксусной кислоты) как универсального инструмента для направленного синтеза цикло-, линейных и разветвленных полисилоксанов. Впервые разработаны «one-pot» методы получения широкого спектра кремнийорганических продуктов (олигомеров, связующих, наногелей, MQ-сополимеров) с выходами близкими к количественным (80–99%) и исключающие стадию каталитической перегруппировки. Также продемонстрирована возможность проведения гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в угольной кислоте, под давлением, а также под действием УЗ и СВЧ-излучения без катализаторов, что позволило получить стабильные при хранении гидроксилированные метилсилсесквиоксанные олигомеры, недостижимые традиционными методами. Установлены ключевые факторы, управляющие соотношением линейных и циклических кремнийсодержащих продуктов (скорость генерации воды, порядок введения

реагентов, природа катализатора), что имеет фундаментальное значение для химии поликонденсационных процессов.

**Практическая значимость** работы чрезвычайно высока. Разработанные синтетические методы легли в основу технологий получения антиструктурирующих добавок для силиконовых резин, гидрофобизирующих жидкостей для текстиля (с краевым углом смачивания  $>120^\circ$ ), эффективных пеногасителей (эффективность 94%) и т.д. Получены 12 патентов РФ, что подтверждает промышленную применимость результатов.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов (ГЖХ, ГПХ, ЯМР, ИК-спектроскопия), хорошей воспроизводимостью результатов. Основные результаты опубликованы в 36 статьях в рецензируемых журналах (Web of Science, Scopus, RSCI) и представлены на авторитетных международных конференциях.

**При прочтении автореферата возникло несколько замечаний и вопросов:**

1. В работе большое внимание уделяется пространственной структуре и зависимости «структура-свойство» синтезированных полимерных матриц. Из текста не совсем ясно, каковы пределы регулирования молекулярной массы для линейных  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигосилоксанов, получаемых методом медленного введения мономера. Указано, что  $M_n$  составляет 800–1700 а.е.м., но что ограничивает дальнейший рост на этой стадии – равновесие или кинетические факторы?
2. В разделе о получении MQ-наногелей (стр. 25-26) хотелось бы уточнить, как введение фенильных групп влияет на растворимость и совместимость этих наногелей с полидиметилсилоксановыми матрицами по сравнению с метильными аналогами?
3. На стр. 38-39 при описании ДСтП указано, что механические свойства уступают коммерческим плитам (предел прочности на изгиб 5,7 МПа против 16,9 МПа). Каковы, по мнению автора, основные направления дальнейшей оптимизации – модификация связующего, режимы прессования или введение наполнителей, для достижения характеристик, близким к коммерческим аналогам?

Однако указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки работы.


**Заключение.** Диссертационная работа Калининой Александры Александровны «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа

бесхлорной парадигмы производства силиконов» является завершенным научным исследованием, содержащим решение крупной научной проблемы – создания нового бесхлорного направления в химии и технологии силиконов. По объему, научной новизне, теоретической и практической значимости работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к докторским диссертациям. Ее автор, Калинина Александра Александровна, безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Заведующий кафедрой органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, д.х.н., профессор

 Стойков И.И.

Доцент кафедры органической и медицинской химии КФУ Химического института им. А. М. Бутлерова, к. х. н., доцент

 Шурпик Д.Н.

27 апреля 2025 г.

Почтовый адрес: 420008, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 29/1  
Телефон : +7 (843) 233-74-63. Адрес электронной почты: DNShurpik@mail.ru  
Казанский Федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова



Подпись Д.Н. Шурпика и И.И. Стойкова заверяю:

