

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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 Александры Александровны посвящена решению крупной научно-технической проблемы – созданию научных основ третьего технологического уклада в производстве силиконов, а именно бесхлорной методологии синтеза полиорганосилоксанов, базирующейся на гидролитической поликонденсации алкоксисиланов. Актуальность данного исследования обусловлена фундаментальным противоречием между широким практическим применением силиконов от бытовых герметиков до авиакосмических смазок и компонентов микроэлектроники и несовершенством традиционных методов их получения, основанных на гидролизе органохлосиланов и включающих дополнительные стадии каталитической перегруппировки и усреднения состава для получения продуктов с требуемыми свойствами. Данная проблема приобретает особую остроту в контексте значительной зависимости отечественной промышленности от импорта как силиконовых продуктов, так и исходного сырья для их производства.

В ходе систематически проведенного исследования в рамках концепции поликонденсации алкоксисиланов в активной среде были теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены «one-pot» методы направленного получения основных типов силоксановых продуктов, позволяющие добиться количественных выходов, высокой воспроизводимости и управления свойствами продуктов путем регулирования молекулярно-массовых характеристик без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки); установлены ключевые факторы управления структурой

образующихся продуктов; развиты представления о стабилизации силанольных групп и возможности постконденсации до высокомолекулярных полимеров. Реализация этой части исследования позволила создать научные основы для бесхлорного синтеза циклосилоксанов разветвленных и линейных полисилоксанов, кремнийорганических связующих, жидких каучуков, функциональных жидкостей. Наряду с этим циклосилоксаны являются исходными реагентами полимеризационных процессов получения силоксанов различного строения и назначения. В диссертации показано, что предложенные методы применимы для широкого круга мономеров – диметил-, метилфенил-, метилбензил-, диэтилдиалкоксисиланов, а также метилтри- и тетраэтоксисиланов. Это создаёт обобщённую теоретическую платформу для синтеза любых типов силиконовых олигомеров и полимеров с регулируемыми характеристиками.

Впервые проведенные исследования в области разработки некаталитических подходов к интенсификации взаимодействия алкоксисиланов с водой привели к созданию не только новых контролируемых методов получения силоксановых олигомеров различного строения, но и получению по сути нового представителя силиконовых олигомеров – олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов – разветвленных функциональных олигомеров с высоким (от 10 до 27 мас.%) содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении, синтез которых традиционными методами невозможен.

В совокупности полученные результаты вносят фундаментальный вклад в химию элементоорганических полимеров и высокомолекулярных соединений и создают базу для дальнейшего развития бесхлорных технологий получения силиконов.

Результаты исследования имеют большое практическое значение. Помимо созданных селективных бесхлорных методов синтеза в активной среде связующих, жидкостей и низкомолекулярных каучуков с заданными молекулярными характеристиками, некаталитические методы активации гидролитической поликонденсации алкоксисиланов обеспечивают возможность создания одностадийных безотходных процессов получения водно-дисперсионных составов, в том числе экологичных связующих для древесностружечных плит, гидрофобизаторов, антиструктурирующих добавок, пеногасителей.

Объём диссертации составляет 246 страниц, включая 63 рисунка, 45 таблиц и список литературы из 373 наименований. Структура работы является традиционной и включает введение, основную часть, включающую пять основных глав, в том числе и экспериментальную часть, заключение, выводы, перечень публикаций автора по теме диссертации, общий список цитируемой литературы и приложения.

В первой главе автор подвергает критическому анализу существующие методы получения силиконов, основанные на гидролизе органохлорсиланов, и обуславливает переход на исследование выбранных подходов: гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в активной среде уксусной кислоты и в неорганических средах с некаталитическими методами активации процессов. Автор чётко разделяет два варианта процесса в активной среде: 1) с избытком безводной уксусной кислоты и 2) с каталитическими добавками, что имеет принципиальное значение для дальнейшего управления структурой продуктов. Главы 2 и 3 содержат результаты исследования выбранных подходов к проведению гидролитической поликонденсации алкоксисиланов. На примере диметилдиэтоксисилана **систематически исследованы** все ключевые параметры процесса в активной среде (температура, соотношение реагентов, порядок введения, добавки воды/спирта, катализаторы). На примере получения

связующих и сополимеров сложного состава продемонстрирована универсальность и гибкость исследуемого подхода в сопоставлении с традиционным, основанным на органохлорсиланах. В главе 3 показана принципиальная возможность использования физических методов активации для управления структурой продуктов при некаталитической гидролитической поликонденсации алкоксисиланов.

В главе 4 представлены результаты практического применения олигомеров и полимеров, полученных в ходе исследования, в сопоставлении с коммерческими аналогами.

Экспериментальная глава 5 включает в себя описание объектов исследования, методик их приготовления и методов исследования.

Методология работы заключалась в подборе условий гидролитической поликонденсации (ГПК) алкоксисиланов, позволяющих управлять составом и структурой целевых продуктов, а значит, и их свойствами. Состав и строение полученных соединений анализировали методами ГЖХ, ГПХ, ЯМР и ИК-спектроскопии, что дало возможность установить корреляции между условиями проведения процесса и структурой полученных соединений. Для предотвращения побочных процессов при анализе и оценки содержания гидроксильных групп использовали блокирование, не нарушающее структуру образцов. Эффективность блокирования подтверждали ИК-спектроскопией (отсутствие полос ОН-групп), а отсутствие побочных реакций - идентичностью хроматограмм (ГПХ или ГЖХ) до и после блокирования. Летучие фракции продуктов после разгонки изучали методами ГЖХ, ГХ-МС и ЯМР, нелетучие - методами ГПХ и ЯМР.

Применение комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа и систематический характер исследования в совокупности с теоретическим анализом проблемы обуславливают высокую

степень обоснованности научных положений и выводов, представленных в диссертации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 36 рецензируемых статьях в журналах, индексируемых в WoS, Scopus, RSCI, а также представлены на восьми российских и международных конференциях. Получено 12 патентов РФ на методы синтеза и составы. Такая широкая апробация свидетельствует о признании научным сообществом и дополнительно обосновывает достоверность выводов. Работа отличается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, внутренней логикой, последовательностью изложения и убедительной аргументацией.

В качестве замечаний и вопросов следует отметить следующие.

1. Основное замечание – отсутствие в диссертационной работе результатов исследования кинетики многочисленных изученных и разработанных процессов. Все-таки кинетические исследования являются инструментом, позволяющим осознанно управлять реакциями, подбирать их оптимальные условия без проведения многих экспериментов, включая подбор каталитических систем. Другими словами, исследования кинетики позволяют предсказывать и управлять химическими процессами — от лабораторного синтеза до промышленного производства.

Так, например, именно ввиду отсутствия кинетических данных приведенное на стр. 97 объяснение формирования систем «ядро-оболочка»: «По сути, происходит кинетически контролируемое формирование систем «ядро-оболочка», достигаемое за счет экранирования объемными фенильными заместителями реакционноспособных гидроксильных групп от межмолекулярной конденсации, а также за счет выравнивания реакционной способности тетраэтоксисилана и монофункциональных фенилэтоксисиланов в условиях активной среды» голословно, поскольку не подтверждено результатами кинетических исследований.

2. Приведенная на рис. 13 схема поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде вызывает вопрос. Непонятно, почему при взаимодействии диметилдиэтоксисилана с избытком уксусной кислоты (уравнение 1) замещается только одна этокси-группа. По-видимому, статистически должна образовываться смесь моно- и дизамещенных продуктов. Или есть какой-то эффект замещения? Объяснений нет. Такой же вопрос вызывает реакция 3 на схеме 19.
3. Представляется некорректным использование термина «деполимеризация» в предложении «Введение фторида цезия оказалось эффективным, однако наряду с ростом молекулярной массы олигомеров увеличивалась и доля циклосилоксанов (Таблица 19, №5–6,), что свидетельствовало о протекании деполимеризации полимерной цепи с образованием циклических компонентов». Правильнее в этом случае говорить о деструкции цепи с образованием циклических продуктов.
4. Мелкие замечания:
 - а). В таблице 12 перепутаны значения L_n и D_n , особенно несоответствие в соотношении этих значений наблюдаются для образца №1.
 - б). Непонятно, какая молекулярная масса образцов приведена в таблице 21 – средневесовая или среднечисленная, нет индекса полидисперсности.
 - в). Приведенные на стр. 87 молекулярно-массовые характеристики образца № 1 (Таблица 21, №1, $M_n=26000$, $M_w=176000$) не совпадают с таковыми, приведенными в этой таблице.
 - г). В экспериментальной части на стр. 152 в описании методики блокирования ошибочно указан диметилхлорсилан вместо диметилвинилхлорсилана.
 - д). В ряде таблиц в экспериментальной части, например 42-44, не приведены результаты анализа продуктов, указанные в названиях таблиц.

Следует отметить, что высказанные замечания не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация Калининой Александры Александровны «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной парадигмы производства силиконов» по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Работа соответствует критериям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 01 января 2025 г.), а ее автор, Калинина Александра Александровна, – заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Бадамшина Эльмира Рашатовна  «29» мая 2026 г.
доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения),
профессор, советник научного руководителя, главный научный сотрудник ФИЦ
ПХФ и МХ РАН, тел.: +7 496 522-44-84, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432, Московская обл., г. о. Черноголовка, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1. Тел.: +7 (49652) 244-74, +(495) 993-57-07, e-mail: director@icp.ac.ru, сайт организации: <https://icp-ras.ru/>.

Подпись Э.Р. Бадамшиной заверяю:

Ученый секретарь

ФИЦ ПХФ и МХ РАН,

доктор химических наук

