

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
Калининой Александры Александровны
«ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЛКОКСИСИЛАНОВ –
ОСНОВА БЕСХЛОРНОЙ ПАРАДИГМЫ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОНОВ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Калининой А.А. направлена на разработку методов получения широкого круга олиго- и полисилоксанов с помощью гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов в качестве альтернативы существующим синтетическим подходам, основанным на использовании органохлорсиланов. Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку оптимизация синтетической стратегии и развитие подходов «зеленой химии» являются одними из ключевых составляющих для развития современного полимерного материаловедения, в частности, получения широко востребованных на практике полисилоксанов или силиконов.

Целью и основными задачами исследования является разработка направленных подходов гидролитической поликонденсации для получения ряда циклических, линейных и разветвленных олиго- и полисилоксанов с заданным составом и молекулярно-массовыми характеристиками, а также анализ и прогнозирование перспектив практического применения разработанных методов синтеза и полученных функциональных кремнийорганических соединений (олигомеров, каучуков, связующих, а также MQ-сополимеров).

Диссертационная работа изложена на 246 страницах и состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы (373 наименования) и приложения (Протокол механических испытаний силиконовой резины с экспериментальным составом от АО «МедСил»). Диссертация включает 63 рисунка и 45 таблиц.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель, основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ современного состояния в области гидролитической поликонденсации.

Во второй главе описана поликонденсация диметилдиэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты для получения силоксанов линейной и циклической структуры, проанализировано влияние различных условий на селективность процесса, таких как температура процесса, соотношение и порядок введения реагентов, добавление катализатора. Приведены данные по поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях для синтеза полиметилсилсесквиоксановых связующих, сополимеров сложного состава, содержащих звенья разной функциональности и с различной природой заместителей у атома кремния, MQ-смол.

В третьей главе представлены результаты исследования гидролитической

поликонденсации алкоксисиланов в угольной кислоте под давлением, позволяющей получать различные по структуре олигомеры. Приведены данные гидролитической поликонденсации метилтриметоксисилана под воздействием УЗ- и СВЧ-воздействий.

В четвертой главе автором была проведена оценка перспектив практического применения полученных в диссертационной работе олиго- и полисилоксанов, а именно в качестве гидрофобизаторов для текстиля, пеногасителей и связующих для ДСтП.

В пятой главе (экспериментальная часть) автор описывает все реагенты и материалы, методики синтеза олиго-и полисилоксанов, а также используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, такие как ЯМР и ИК-спектроскопия, гель-проникающая и газожидкостная хроматография, вискозиметрия, исследование краевого угла смачивания и др.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке i) «one-pot» методов гидролитической поликонденсации алкоксисиланов для получения циклосилоксанов, разветвленных и линейных полисилоксанов, кремнийорганических связующих, жидких каучуков, функциональных жидкостей, позволяющие добиться количественных выходов, высокой селективности и контроля молекулярно-массовых характеристик получаемых продуктов без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки); ii) методов получения полиметилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении; iii) методов гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана под давлением в угольной кислоте для получения олигометилгидросилоксанов, при этом варьирование условий процесса позволяет направить реакцию в сторону преимущественного формирования линейных олигомеров.

Практическая значимость – автором получены кремнийорганические материалы, которые перспективны в качестве гидрофобизаторов, пеногасителей, связующих для древесно-стружечных плит и др.

Сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

- 1) В главе «1.2 Поликонденсация алкоксисиланов в присутствии *карбоновых кислот*» обозначена только уксусная кислота, автор в диссертации на стр. 29 и в автореферате на стр. 9 пишет: «И только подробное изучение механизма взаимодействия алкоксисилана и избытка безводной карбоновой кислоты, прежде всего уксусной, проведенное в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН под руководством академика А.М. Музафарова, позволило доказать, что вода и сложный эфир образуются в результате этерификации спирта, выделившегося при ацидолизе алкоксисилана, уксусной кислотой и описать суммарный механизм процесса...».

Следовало обосновать выбор и привести сравнительные данные для других карбоновых кислот.

На рисунке 6 (стр. 29) следовало привести механизм поликонденсации

алкоксисиланов, а не общую схему реакции.

- 2) В главе «2.1.3 Методы регулирования молекулярной массы линейных α,ω -дигидроксиолигодиорганосилоксанов» на стр. 73 указано: «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. Более успешным было использование в качестве катализатора гомоконденсации ацетата калия».

В диссертации отсутствует аргументация выбора катализаторов. Кроме того, автор не приводит и не обсуждает механизм действия фторида цезия и ацетата калия (на основании, например, литературных данных).

- 3) В главе «2.2.1 Методы синтеза полиметилсилсесквиоксановых связующих» на стр. 87 «Определение характеристической вязкости полученных образцов позволяет охарактеризовать структуру образовавшихся полиметилсилсесквиоксанов как *наногелевую*, что выражается в низком значении характеристической вязкости (0.098 дл/г) даже в случае образца с высокой молекулярной массой (Таблица 21, №1, $M_n=26000$, $M_w=176000$), сопоставимых по своим значениям с модельными образцами полиметилсилсесквиоксановых наногелей, полученных поликонденсацией сверхразветвленного полиметилэтоксисилоксана в уксусной кислоте (0,090 дл/г, $M_n=20700$, $M_w=236700$) [240].»

По мнению оппонента, охарактеризовать «*наногелевую*» структуру с помощью одной характеристической вязкости невозможно. В тексте диссертации отсутствуют какие-либо пояснения, почему автор делает вывод об образовании наноструктур. Какие наночастицы образуются и какой у них размер. При этом автор ссылается на работу Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // INEOS OPEN. – 2020. – Vol. 3, No. 4. – P. 118-132. – DOI 10.32931/io2022r, в которой есть данные AFM, SAXS и динамического светорассеяния, однако, эти методы не представлены в диссертационном исследовании. Отсутствует также анализ степени сшивки получаемых гелевых структур.

- 4) В главе «2.2.2 Методы синтеза полимеров сложного состава» на стр. 90 автор пишет про оптически прозрачные компаунды: «Зачастую такие составы и продукты на их основе должны отвечать целому ряду различных требований, выполнение которых в рамках традиционных хлорных подходов, да еще и в одну стадию – *невыполнимая задача*. Во-первых, необходимо обеспечить количественное соответствие функциональных винильных- и гидридных групп для дальнейшего отверждения компаунда по реакции гидросилилирования, во-вторых, обеспечение необходимой вязкости системы в отсутствие растворителей, в-третьих, соответствие требуемому значению показателя преломления, твердости, гибкости и эластичности отвержденного продукта, что достигается различными приемами, приводящими к противоположному результату».

По мнению оппонента, данное утверждение не совсем корректно, поскольку в

настоящее время существуют и широко распространены высококачественные прозрачные компаунды от различных мировых производителей, которые получают с помощью «традиционных хлорных» методов. Например, Sylgard 184 от Dow Corning, который часто используют в оптоэлектронике, и многие другие компаунды.

- 5) В главе «2.2.3 Методы синтеза MQ-наногелей» на стр. 94 обозначено: «ГПК алкоксисиланов в условиях активной среды оказалась эффективным методом получения метильных MQ-сополимеров различного состава и структуры [260]. Исследование их фракционного состава и свойств позволили доказать наногелевую структуру MQ-сополимеров, представляющую собой *наноразмерные густо-сшитые фрагменты*, ограниченные триметилсилильными группами и рассмотреть их как молекулярный композит, состоящий из отдельных компонентов, различающихся молекулярно-массовыми параметрами и значением температуры стеклования, играющих роль полимерной матрицы ($T_{ст}=100-150^{\circ}\text{C}$), пластификатора ($T_{ст}<0^{\circ}\text{C}$) и наноразмерного наполнителя ($T_{ст}>300^{\circ}\text{C}$) (Рисунок 38) [262]».

Аналогично вопросу 3, в тексте диссертации отсутствуют доказательства «наноразмерной» и «густо-сшитой» структуры изученных объектов.

На стр. 98 указано: «При этом варьируя соотношение М/Q, возможно как формирование очень мелких *глобулярных* макромолекул, характеризующихся низким значением температуры стеклования, так и образование гораздо более крупных коллоидных частиц...». В связи с этим вопрос, как оценивали глобулярную форму и размеры макромолекул?

- 6) В главе «2.2.3 Методы синтеза MQ-наногелей» на стр. 99 автор пишет: «Введение фенильных заместителей в состав MQ-сополимеров позволяет придать им совместимость с полимерными матрицами на основе ароматических органических полимеров и, таким образом, дает возможность создания новых *термостойких* композиционных материалов».

При этом в диссертации нет никаких данных термогравиметрии. Кроме того, в таблице 26 «Таблица 26 – Характеристики синтезированных MQ наногелей» указана температура деструкции, но не приведено её значение.

- 7) В таблице 11 (стр. 56) следовало указать не «медленное введение», а конкретное значение скорости подачи мономера в реакционную смесь. По всей видимости, это должно быть одно из значений, представленный в таблице 3 (0.05, 0.1 или 0.2 мл/мин).

В таблице 19 (стр. 72) «Условия доконденсации линейных олигомеров и характеристика продуктов» не указан один из ключевых параметров, а именно время, за которое проводили «доконденсацию».

Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, а больше имеют дискуссионный характер.

Основные результаты и выводы диссертации основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Автореферат диссертации отражает основное содержание работы. Материалы

диссертации опубликованы в 36 статьях, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных WoS, Scopus и Белый список, а также в 12 патентах РФ и монографии. Работа прошла апробацию на восьми на международных и всероссийских научных конференциях.

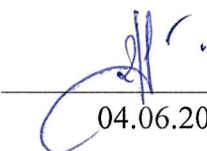
Диссертационная работа Калининой А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения п. 2 «Синтез олигомеров, в т. ч. специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности», п. 2 «Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Считаю, что диссертационная работа по актуальности выбранного направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов, полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Калинина Александра Александровна, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Доктор химических наук (02.00.06. Высокомолекулярные соединения)
Профессор по специальности (1.4.7. Высокомолекулярные соединения)

Исламова Регина Маратовна


04.06.2026

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,
Институт химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
<https://spbu.ru/>
Тел.: +7(812)3241270 доб. 5867, e-mail: r.islamova@spbu.ru

