



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Ордена Трудового Красного Знамени
**Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)**

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

08.06.2026 № 12103-65/2171-102/47

на № 12114-02.6215/63 от 05.03.2026

Председателю диссертационного
совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01)
при ФГБУН Институте синтетических
полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова РАН
д.х.н., чл.-корр. РАН
Озерину Александру Никифоровичу

Отзыв ведущей организации

Уважаемый Александр Никифорович!

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН направляет отзыв ведущей организации по диссертационной работе 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.

Приложение на 6 л. в 2 экз.

Директор
академик РАН


 А.Л. Максимов

Исп. Гасанова Л.Г.
(495) 954-42-75

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
имени А.В. Топчиева
Российской академии наук
д.х.н., академик РАН А.Л. Максимов



подпись
2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) 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 А.А. посвящена гидролитической поликонденсации алкоксисиланов для производства силиконов без применения хлорсодержащих прекурсоров. Работа направлена на разработку новых подходов к синтезу кремнийорганических олигомеров и полимеров заданной структуры, изучение закономерностей их образования в различных реакционных средах, а также на оценку возможностей практического применения получаемых продуктов.

Кремнийорганические соединения занимают особое место в современной химии высокомолекулярных соединений благодаря сочетанию высокой термической и химической стойкости, эластичности и широкой области применения (масла, герметики, силиконовые резины и др.). В этой связи особый интерес представляет развитие зеленых, в т.ч. бесхлорных, методов их получения, позволяющих отказаться от использования хлорсиланов и связанных с ними технологических и экологических ограничений. Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде открывает возможности для селективного и контролируемого синтеза линейных, циклических и разветвленных

кремнийорганических структур, а также функциональных олигомеров и наноструктурированных материалов.

Актуальность исследования не вызывает сомнений и определяется необходимостью создания эффективных, экологически безопасных и технологически удобных методов получения силиконов, обладающих заданной структурой и свойствами. Разработка таких подходов имеет существенное значение как для фундаментальной химии кремнийорганических соединений, так и для создания материалов прикладного назначения.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в различных условиях и в разработке на этой основе новых методов синтеза кремнийорганических соединений заданной архитектуры. Впервые разработаны «one-pot»-методы получения полиметилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп. Разработаны методы регулирования молекулярной массы линейных α,ω -дигидроксиолигодиорганосилоксанов. Получены новые полиметилсилсесквиоксановые связующие, сополимеры сложного состава и MQ-наногели, а также продемонстрированы возможности их целенаправленного синтеза в неорганических средах под давлением и при воздействии ультразвука или микроволн. Кроме того, в работе получены новые сведения о влиянии состава реакционной среды, соотношения реагентов, температуры, порядка введения компонентов и добавок катализаторов на селективность и направление процессов гидролитической поликонденсации. Эти результаты имеют принципиальное значение для понимания механизмов формирования кремнийорганических структур и управления их архитектурой.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о закономерностях поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных и неорганических средах, а также в выявлении условий, обеспечивающих селективное образование продуктов различного строения. Практическая значимость определяется возможностью использования разработанных методов для получения функциональных кремнийорганических олигомеров, наногелей, гидрофобизирующих жидкостей, пеногасителей и связующих для древесно-стружечных плит. Полученные материалы могут найти применение в различных отраслях химической технологии и материаловедения.

Диссертационная работа Калининой А.А. состоит из введения, основной части, включающей пять разделов, заключения, выводов, списка сокращений, списка литературы, списка публикаций. Работа изложена на 246 страницах печатного текста, содержит 63 рисунка, 45 таблиц и 373 ссылки на источники литературы.

Введение обосновывает актуальность выбранной темы, формулирует цель и задачи исследования, а также раскрывает его научную новизну и практическую значимость.

Первый раздел посвящен парадигме «зеленой химии» в химии силиконов и современному состоянию исследований в области гидролитической поликонденсации функциональных силанов. В нем рассмотрены подходы к поликонденсации алкоксисиланов в присутствии карбоновых кислот, что создает необходимую теоретическую базу для последующего анализа экспериментальных результатов. Во втором разделе подробно изложены результаты по гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды – методу получения олигомеров и полимеров заданной структуры. Рассмотрены способы селективного синтеза линейных и циклических диорганосилоксанов, регулирования молекулярной массы олигомеров, а также методы получения полиметилсилсесквиоксановых связующих, полимеров сложного состава и MQ-наногелей. Третий раздел посвящен гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в неорганических средах и возможностям управления структурой образующихся продуктов. В нем представлены подходы к получению линейных олигомеров, гидрофункциональных метилсилоксановых олигомеров и высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп. Четвертый раздел раскрывает практическое применение функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры. Автором показано, что синтезированные соединения могут использоваться в качестве антиструктурирующих добавок, гидрофобизирующих жидкостей, пеногасителей и связующих для древесно-стружечных плит.

Экспериментальная часть содержит сведения о материалах, оборудовании, методах исследования и детально описывает все использованные экспериментальные методики. При выполнении работы автором применен широкий спектр современных физико-химических методов анализа, включая ЯМР-спектроскопию, ИК-спектроскопию, гелпроникающую хроматографию, масс-спектрометрию и другие методы.

Выводы, сформулированные в диссертационной работе, в полной мере соответствуют полученным результатам, логично вытекают из них и убедительно подтверждают основные положения, выносимые на защиту.

В рамках работы разработаны новые эффективные методы получения силиконовых продуктов сложной архитектуры с высокими выходами и селективностями. Так, были разработаны гомофазный метод синтеза циклосилоксанов, линейных и разветвленных олигомеров, «one-pot»-методы получения разветвленных кремнийорганических связующих и метилфенилсилоксановых наногелей с управляемыми свойствами и выходами, близкими к количественным. В случае «one-pot» синтезов органоциклосилоксанов посредством введения сульфокатионита в качестве катализатора удалось существенно сократить время проведения процесса и повысить селективность образования циклов требуемого размера. Была продемонстрирована возможность получать линейные олигомеры с узким молекулярно-массовым распределением, при этом последующая их термическая конденсация позволяет существенно

увеличить их молекулярную массу до необходимых величин. Более того, в работе исследован синтез многокомпонентных полиметил(фенил)(винил)(гидро)силоксановых олигомеров (с возможностью достаточно точно регулировать их состав), получены метилсилсесквиоксановые олигомеры с высоким содержанием ОН-групп. В работе получен важный, с точки зрения технологии производства полиалкоксисиланов, результат: была показана эффективность УЗ- и СВЧ-активации для гидролитической поликонденсации алкоксисиланов – такая активация позволяет провести полную конверсию мономера всего за 10 минут без использования дополнительных реагентов или растворителей. Так же на основе полученных олигомеров были созданы добавки, обладающие антиструктурирующими и гидрофобизирующими свойствами.

Таким образом, результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие химии кремнийорганических соединений, в особенности – в создание бесхлорных методов синтеза силиконов и разработку функциональных материалов на их основе, при этом согласуясь с принципами «зеленой химии», что принципиально важно в рамках современной технологической химии и крупнотоннажном производстве. В работе разработаны методы гомогенной гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в условиях активной среды, позволяющие получать широкий спектр существующих кремнийорганических продуктов. При этом такие методы характеризуются более простыми и удобными условиями синтеза и принципиально более высокими выходами по сравнению с используемыми в промышленности. А за счет управления структурой в большинстве случаев удалось достичь и повышения качества получаемых продуктов. Разработанные автором методы некаталитической активации процессов гидролитической поликонденсации алкоксисиланов позволили получить принципиально новые продукты, такие, как олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны. Синтез подобных структур классическими способами либо почти невозможен, либо очень сложен. Это открывает новые возможности и направления применения силиконов.

Аннотация адекватно и полно отражает основное содержание диссертации. Результаты работы были представлены на авторитетных научных форумах, опубликованы в 36 научных статьях и ряде патентов, что свидетельствует о высокой степени апробации и научной зрелости исследования. Результаты, представленные в диссертации, могут быть рекомендованы для использования в ИНЭОС РАН, ИНХС РАН, МГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также в других научных и промышленных организациях, занимающихся разработкой кремнийорганических материалов и технологий их получения.

Несмотря на безусловно положительную оценку работы Калининой А.А., по диссертации имеется ряд несущественных замечаний и вопросов:

1. Насколько воспроизводимы результаты селективного получения линейных и циклических продуктов при изменении масштаба реакции?
2. Возможно ли с помощью описанных методов получение более высокомолекулярных силиконовых продуктов? В некоторых случаях (например, раздел 2.2.2) употребляется термин «полимеры», однако молекулярные массы образцов находятся в районе 1000. Желательно было бы ввести расшифровку обозначений L_n и D_n . Что означают приведенные в таблицах параметры « M_p » и « M_n », это пиковые молекулярные массы?
3. Какая роль фторида цезия и ацетата калия в качестве катализаторов доконденсации линейных олигомеров (Табл. 19)?
4. В тексте не было отчетливо прояснено, как именно рассчитывалась средняя функциональность систем (Табл. 25).
5. Автор не всегда придерживается единого стиля оформления текста – так, например, разделитель десятичной дроби обозначается как точкой, так и запятой, даже в рамках одной таблицы. В тексте встречаются некоторые опечатки и неточности – например, «органохлорсисиланов» (с. 22), в таблице 19 ацетат калия ошибочно записан, как «AcK» и др.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Калининой А.А. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором разработаны ключевые положения, обосновывающие гидролитическую поликонденсацию органоалкоксисиланов как научную основу бесхлорной парадигмы производства силиконов и как универсальный «зеленый» подход к направленному синтезу полиорганосилоксанов заданного состава, строения и молекулярно-массовых характеристик. Совокупность этих положений можно квалифицировать как значительное научное достижение в области химии высокомолекулярных соединений и кремнийорганических полимеров. В работе также изложены новые научно-обоснованные методологические решения для прогностической оценки влияния условий гидролитической поликонденсации на структуру, функциональность и свойства образующихся кремнийорганических олигомеров и полимеров, что создает основу для разработки селективных one-pot методов получения циклосилоксанов, линейных и разветвленных полисилоксанов, силоксановых связующих, жидких каучуков, функциональных жидкостей и метилсилсесквиоксановых олигомеров с заданными характеристиками.

Автором проделана значительная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации и глубоких знаний в области химии кремнийорганических соединений и полимеров. В результате работы разработаны эффективные синтетические подходы к получению серии функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров с заданной архитектурой, изучены

закономерности их формирования в различных реакционных средах и условия направленного управления структурой продуктов. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Разработанные синтетические подходы открывают новые возможности для создания функциональных силиконовых материалов.

Диссертационная работа Калининой А.А. «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной парадигмы производства силиконов» имеет целостный характер, по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полностью отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Калинина Александра Александровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

Диссертационная работа Калининой А.А. и отзыв рассмотрены и утверждены на заседании секции Высокомолекулярные соединения при Ученом Совете ИНХС РАН, протокол №8 от 01 июня 2026 г.

Отзыв подготовил:

Ведущий научный сотрудник лаборатории «Спектральных и хроматографических исследований», доктор химических наук (специальность 02.00.06, Высокомолекулярные соединения), доцент Костина Юлия Вадимовна.

 / Костина Юлия Вадимовна /

Тел: +7 (495) 954-42-75

дата: 08.06.2026

Email: julia@ips.ac.ru

Подпись в.н.с. д.х.н. доц. Костиной Ю.В. заверяю

Заместитель директора



К.И. Дементьев

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел. +7(495) 955-42-01

E-mail: director@ips.ac.ru