

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01) НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «25» июня 2026 г. № 4

О присуждении Калининой Александре Александровне, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной парадигмы производства силиконов» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 19 марта 2026 года, протокол № 2, диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Калинина Александра Александровна, 20 сентября 1986 года рождения, в 2009 г. соискатель окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова» с квалификацией «магистр». В 2012 г. соискатель окончила обучение в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН). Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Поликонденсация диорганодиалкоксисиланов в активной среде» по специальности 02.00.06. – «Высокомолекулярные соединения» соискатель защитила в 2013 году в диссертационном совете Д 002.085.01, созданном на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук. Степень кандидата химических наук получила в 2013 году. В настоящее время работает в должности старшего научного сотрудника, заведующего Лабораторией синтеза элементоорганических полимеров Отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 1 октября 2024 г., протокол № 7.

Научный консультант – Музафаров Азиз Мансурович, доктор химических наук, академик РАН, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Отдела синтетических полимеров и полимерных наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты:

Антипин Игорь Сергеевич

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор кафедры органической и медицинской химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань;

Бадамшина Эльмира Рашатовна

доктор химических наук, профессор, советник научного руководителя, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Московская обл., г. Черноголовка;

Исламова Регина Маратовна

доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, составленном д.х.н.,

ведущим научным сотрудником лаборатории «Спектральных и хроматографических исследований» ИНХС РАН, Костиной Юлией Вадимовной, и утвержденном директором ИНХС РАН, д.х.н., профессором, академиком РАН, Максимовым Антоном Львовичем, отмечает актуальность диссертационной работы Калининой Александры Александровны, посвященной гидролитической поликонденсации алкоксисиланов для производства силиконов без применения хлорсодержащих прекурсоров, которая определяется необходимостью создания эффективных, экологически более 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.

Результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие химии кремнийорганических соединений, в частности в создание бесхлорных методов синтеза силиконов, и разработку функциональных материалов на их основе, согласуясь с принципами «зеленой химии», что принципиально важно в рамках современной технологической химии и крупнотоннажном производстве. В работе были разработаны методы гомогенной гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в условиях активной среды, позволяющие получать широкий спектр кремнийорганических продуктов. При этом такие методы характеризуются более простыми и удобными условиями синтеза и принципиально более высокими выходами по сравнению с используемыми в промышленности. 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.

Автореферат адекватно и полно отражает основное содержание диссертации. Результаты работы 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 Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, 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 «AsK» и др.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Калининой А.А. «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной парадигмы производства силиконов» 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.

Соискатель Калинина Александра Александровна имеет 68 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 36 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 монографию, а также 12 патентов РФ. Основные результаты работы были представлены на 12 российских и международных конференциях различного уровня в виде устных и стендовых докладов.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Получение бензилметилалкоксисиланов и полибензилметил-
силоксановых полимеров на их основе / С. А. Миленин, **А. А. Калинина**, В. В. Городов [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2015. – Т.64, № 10. – С. 2498–2498. [Synthesis of alkoxybenzylmethyilsilanes and polybenzylmethyilsiloxane polymers on their basis / S. A. Milenin, **A. A. Kalinina**, V. V. Gorodov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, No. 10. – P. 2498–2504. – DOI 10.1007/s11172-015-1183-0]. WoS Q3, ВАК
2. Синтез фторсодержащих кремнийорганических сополимеров и их применение для получения стабильных гидрофобных покрытий на основе эпоксидной смолы / М. А. Солдатов, Н. А. Шереметьева, **А. А. Калинина** [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2014. – №1. – С. 267–272. [Synthesis of fluorine-containing organosilicon copolymers and their use for the preparation of stable hydrophobic coatings based on the epoxy binder / M. A. Soldatov, N. A. Sheremetéva, **A. A. Kalinina** [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – Vol. 63, No. 1. – P. 267–272. – DOI 10.1007/s11172-014-0422-0]. WoS Q3, ВАК
3. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium / **A. Kalinina**, N. Strizhiv, N. Vasilenko [et al.] // Silicon. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P. 95–106. –

4. Comb-Like Polymethylsiloxanes. Synthesis, Structure and Properties / M. A. Obrezkova, **A. A. Kalinina**, I. V. Pavlichenko [et al.] // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P. 177–189. – DOI 10.1007/s12633-014-9257-4. WoS Q3, BAK
5. Hydrolytic polycondensation of diethoxydimethylsilane in carbonic acid / **A. A. Kalinina**, M. N. Temnikov, A. M. Muzafarov [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, No. 8. – P. 5664–5666. – DOI 10.1039/c4ra13619e. WoS Q1, BAK
6. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением / **А. А. Калинина**, Д. Н. Холодков, И. Б. Мешков [и др.] // *Известия Академии наук, Серия химическая*. – 2016. — № 4. — С. 1104–1109. [**Kalinina**, **A. A.** Hydrolytic polycondensation of methylalkoxysilanes under pressure / **A. A. Kalinina**, D. N. Kholodkov, I. B. Meshkov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – Vol. 65, No. 4. – P. 1104–1109. – DOI 10.1007/s11172-016-1419-7]. WoS Q3, BAK
7. Синтез диметилциклосилоксанов в условиях активной среды / **А. А. Калинина**, Е. В. Талалаева, А. И. Демченко [и др.] // *Известия Академии наук, Серия химическая*. – 2016. – №4. – С. 1013–1019. [**Kalinina**, **A. A.** Synthesis of dimethylcyclsiloxanes in the active medium / **A. A. Kalinina**, E. V. Talalaeva, N. G. Vasilenko [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – Vol. 65, No. 4. – P. 1013–1019. – DOI 10.1007/s11172-016-1405-0]. WoS Q3, BAK
8. Некаталитическая гидролитическая поликонденсация диорганодилкоксисиланов под давлением / **А. А. Калинина**, А. С. Жильцов, М. А. Пигалева [и др.] // *Известия Академии наук, Серия химическая*. – 2017. – №2. – С. 355–361. [**Kalinina**, **A. A.** Non-catalytic hydrolytic polycondensation of dialkoxidiorganosilanes under elevated pressure / **A. A. Kalinina**, A. M. Muzafarov, A. S. Zhiltsov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – Vol. 66, No. 2. – P. 355–361. – DOI 10.1007/s11172-017-1740-9]. WoS Q3, BAK
9. Полидиметилсилоксановые покрытия с эффектом самозалечивания / К. М. Борисов, Е. С. Бокова, **А. А. Калинина** [и др.] // *Пластические массы*. – 2017. – № 11–12. – С. 43–48. RSCI, BAK
10. Исследование возможности получения товарных полиэтилсилоксановых

- жидкостей методом гидролитической поликонденсации смеси этилэтоксисиланов в активной среде безводной уксусной кислоты / В. В. Прохорцев, П. А. Стороженко, **А. А. Калинина** [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 2. – С. 15–21. RSCI, BAK
11. Iron-containing polymethylsilsesquioxane hydrogels as polymer bases for sorbents of hydrogen sulfide from environment / I. B. Meshkov, N. G. Mazhorova, **A. A. Kalinina** [et al.] // INEOS OPEN. – 2019. – Vol. 2, No. 4. – P. 140–144. – DOI 10.32931/io1920a. RSCI, BAK
12. Polyfunctional branched metallosiloxane oligomers and composites based on them / N. A. Tebeneva, I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina** [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 868. – P. 112–121. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.04.011. WoS Q2, BAK
13. Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: Fast, simple and ecologically safe synthesis in active media / F. V. Drozdov, A. L. Krapivko, **A. A. Kalinina** [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 921. – P. 121398. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2020.121398. WoS Q2, BAK
14. Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation / N. G. Yakhontov, O. B. Gorbatshevich, **A. A. Kalinina** [et al.] // Mendeleev Communications. – 2020. – Vol. 30, No. 3. – P. 336–338. – DOI 10.1016/j.mencom.2020.05.025. WoS Q2, BAK
15. 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. RSCI, BAK
16. Selective formation of 1,5-disodiumoxyhexamethyltrisiloxane in the reaction of dimethylsiloxanes and sodium hydroxide / E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, N. G. Vasilenko [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 906. – P. 121050. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2019.121050. WoS Q2, BAK
17. Amphiphilic molecular brushes with regular polydimethylsiloxane backbone and poly-2-isopropyl-2-oxazoline side chains. 1. Synthesis, characterization and conformation in solution / S. Rodchenko, A. Amirova, **A. A. Kalinina** [et al.] // European

- Polymer Journal. – 2020. – Vol. 140. – P. 110035. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2020.110035. WoS Q1, BAK
18. New principles of polymer composite preparation. Mq copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers / I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina**, V. V. Gorodov [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 17. – 2848 –DOI 10.3390/polym13172848. WoS Q1, BAK
19. M. Synthesis and properties of MQ resins with phenyl groups in monofunctional units / K. M. Borisov, **A. A. Kalinina**, G. V. Cherkaev [et al.] // Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32, No. 2. – P. 164-166. – DOI 10.1016/j.mencom.2022.03.003. WoS Q3, BAK
20. Гидролитическая поликонденсация метилдиэтоксисилана под давлением / **А. А. Калинина**, Т. А. Пряхина, Е. В. Талалаева [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71, № 8. – С. 1648-1655. [Hydrolytic polycondensation of diethoxymethylsilane under pressure / **A. A. Kalinina**, Т. А. Pryakhina, Е. V. Talalaeva [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – Vol. 71, No. 8. – P. 1648-1655. – DOI 10.1007/s11172-022-3574-3]. WoS Q3, BAK
21. Chemical Recycling of High-Molecular-Weight Organosilicon Compounds in Supercritical Fluids / I. V. Elmanovich, V. E. Sizov, **A. A. Kalinina** [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, No. 23. – P. 5170. – DOI 10.3390/polym14235170. WoS Q1, BAK
22. Synthesis of 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-7, 7-diorganocyclotetrasiloxanes and its copolymers / E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, E. V. Chernov [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, No. 1. – DOI 10.3390/polym14010028. WoS Q1, BAK
23. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V. Bakirov, S. V. Krashennnikov, **A. A. Kalinina** [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 1. – P. 48. – DOI 10.3390/polym15010048. WoS Q1, BAK
24. Synthesis of Multifunctional Oligomethylsilsesquioxanes by Catalyst-Free Hydrolytic Polycondensation of Methyltrimethoxysilane under Microwave Radiation / **A. A. Kalinina**, O. B. Gorbatshevich, N. G. Yakhontov [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 2. – P. 291. – DOI 10.3390/polym15020291. WoS Q1, BAK

25. Материалы и конструкции диэлектрических эластомерных актюаторов / И. В. Безсуднов, А. Г. Хмельницкая, **А. А. Калинина**, С. А. Пономаренко // Успехи химии. – 2023. – Т. 92, № 2. – RCR5070. – DOI 10.57634/RCR5070. [Bezsudnov, I. V. Dielectric elastomer actuators: Materials and design / Bezsudnov, I. V. E., Khmelnitskaia, A. G., **Kalinina, A. A.**, Ponomarenko, S. A. // Russ. Chem. Rev. – 2023. – V. 92. – Is. 2.] WoS Q1, BAK
26. Парадигма зеленой химии в современном органическом синтезе / С. Г. Злотин, К. С. Егорова, **А. А. Калинина** [и др.] // Успехи химии. – 2023. – Т. 92, № 12. – С. RCR5104. – DOI 10.59761/RCR5104. [Zlotin, S. G. The green chemistry paradigm in modern organic synthesis / S. G. Zlotin, K. S. Egorova, **A. A. Kalinina** // Russ. Chem. Rev. – 2023. – Vol. 92, No. 12. – P. RCR5104. – DOI 10.59761/RCR5104]. WoS Q1, BAK
27. Methyldiphenylsiloxane MQ Nanogels as Viscosity Regulators for Liquid Sealing Compositions / I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina**, N. G. Mazhorova [et al.] // INEOS OPEN. – 2023. – Vol. 6, No. 3. – P. 86–90. – DOI 10.32931/io2315a. УБС3, RSCI, BAK
28. Synthesis of Vinyl-Containing Polydimethylsiloxane in An Active Medium / A. G. Khmelnitskaia, **A. A. Kalinina**, I. B. Meshkov [et al.] // Polymers. – 2024. – Vol. 16, No. 2. – 257. – DOI 10.3390/polym16020257. WoS Q1, BAK
29. Synthesis of Cyclic Oligomethylphenylsiloxanes in an Active Medium / E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, A. M. Muzafarov // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 63–65. – DOI 10.32931/io2427a. УБС3, RSCI, BAK
30. Synthesis of Low-Molecular-Weight Oligodimethylsiloxanes in an Active Medium / A. A. Trishina, E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, A. M. Muzafarov // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 75-76. – DOI 10.32931/io2431a. УБС3, RSCI, BAK
31. Polymethylsilsesquioxane Oligomers as Ecologically Friendly Binding Agents for Particle Boards / E. A. Litvinov, D. M. Borisova, **A. A. Kalinina** [et al.] // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 42–43. – DOI 10.32931/io2419a. УБС3, RSCI, BAK
32. PDMS/MQ composites as promising materials for dielectric elastomer

- actuators / A. G. Khmelnitskaia, G. S. Ghazaryan, **A. A. Kalinina** [et al.] // ИНЭОС OPEN. – 2025. – Vol. 8, No. 4. – P. 184–187. – DOI 10.32931/io2570a. УБС2, RSCI, БAK
33. Evolution of Methylsilsesquioxane: From Hydrolytic Polycondensation Product to Xerogel / I. B. Meshkov, N. G. Mazhorova, **A. A. Kalinina** [et al.] // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 3. – P. 279. – DOI 10.3390/polym17030279. WoS Q1, БAK
34. Synthesis of Nonfunctional Zirconium Siloxanes and Their Use as Modifying Agents for Polymethylphenylsiloxane Oils / N. G. Mazhorova, A. N. Tarasenkov, **A. A. Kalinina** // ИНЭОС OPEN. – 2025. – V. 8, No. 4. – 188–192. – DOI 10.32931/io2567a УБС2, RSCI, БAK
35. Придание полиэфирсодержащим тканям гидрофобных свойств с использованием гидроксилсодержащих полиметилсилсесквиоксановых олигомеров / Н. П. Пророкова, Т. Ю. Кумеева, **А. А. Калинина** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2025. – №6. – 197–205. – DOI 10.47367/0021-3497_2025_6_197. Scopus, УБС 3, БAK
36. Synthesis of Vinyl-Containing MQ Copolymers in Active Medium / A. Khmelnitskaia, **A. Kalinina**, I. Meshkov [et al.] // Polymers. – 2026. – V. 18. – Is. 3. – 315. – DOI 10.3390/polym18030315. WoS Q1, БAK

Монография:

1. БЕСХЛОРНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ – ДОРОГА В БУДУЩЕЕ / А.А. Анисимов, А.В. Арзуманян, А.В. Быстрова, Н.Г. Василенко, М.О. Галлямов, Е.В. Егорова, А.Б. Зачернюк, **А.А. Калинина**, Ю.Н. Кононевич, В.М. Котов, И.Б. Мешков, С.А. Миленин, Ю.А. Молодцова, А.М. Музафаров, А.С. Тарасенков, М.Н. Темников, Д.И. Шрагин, И. В. Эльманович; под ред. А. М. Музафарова. – М. : «Перо», 2018. – 308 с. ISBN 978-5-00122-811-0

Патенты:

1. Пат. 2565674 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06. Полиметилбензилсилоксаны и способ их получения / Музафаров А. М., Миленин С. А., **Калинина А. А.**, Василенко Н. Г.— № 2014122008/04 ; заявл.

- 30.05.2014 ; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. — 11 с.
2. Пат. 2565671 Рос. Федерация, МПК C08G 77/24, C08G 77/06, C09D 183/08. Разветвленные фторсодержащие кремнийорганические сополимеры, способ их получения и гидрофобное полимерное покрытие на их основе / Музафаров А. М., Солдатов М. А., **Калинина А. А.**, Шереметьева Н. А., Демченко Н. В., Серенко О. А. — № 2014122010/04 ; заявл. 30.05.2014 ; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. — 11 с.
3. Пат. 2576311 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06. Способ получения полиорганосилоксанов / Музафаров А. М., **Калинина А. А.**, Темников М. Н., Эльманович И. В., Пигалёва М. А., Жильцов А. С., Галлямов М. О. — № 2014147095/04 ; заявл. 25.11.2014 ; опубл. 27.02.2016, Бюл. № 6. — 10 с.
4. Пат. 2601561 Рос. Федерация, МПК C08G 77/12. Способ получения полиметилгидросилоксанов / Музафаров А. М., Пряхина Т. А., **Калинина А. А.**, Котов В. М., Болдырев К. Л., Молодцова Ю. А., Эльманович И. В., Пигалёва М. А., Галлямов М. О. — № 2015153281/04 ; заявл. 11.12.2015 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. — 8 с.
5. Пат. 2615507 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов / **Калинина А. А.**, Холодков Д. Н., Мешков И. Б., Пигалева М. А., Эльманович И. В., Молодцова Ю. А., Галлямов М. О., Музафаров А. М. — № 2015153282 ; заявл. 11.12.2015 ; опубл. 05.04.2017, Бюл. № 10. — 7 с.
6. Пат. 2697476 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06, C08G 77/44. Способ получения гидроксилсодержащих полиметилсилоксанов / Музафаров А. М., **Калинина А. А.**, Поляков Г. В., Быстрова А. В., Щеголихина О. И. — № 2018147586 ; заявл. 29.12.2018 ; опубл. 14.08.2019, Бюл. № 23. — 7 с. ; заявка РСТ/RU2019/000867 от 29.11.2019.
7. Пат. 2712558 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, B82Y 40/00, C09K 3/10. Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана / Мешков И. Б., **Калинина А. А.**, Городов В. В., Музафаров А. М. — № 2019131557 ; заявл. 07.10.2019 ; опубл. 29.01.2020, Бюл. № 4. — 6 с.
8. Пат. 2659077 Рос. Федерация, МПК C08G 77/28. Способ получения гибких

- силоксановых аэрогелей / Музафаров А. М., Темников М. Н., Кононевич Ю. Н., **Калинина А. А.**, Мешков И. Б., Эльманович И. В., Галлямов М. О., Бузин М. И., Васильев В. Г., Никифорова Г. Г. — № 2017143635 ; заявл. 13.12.2017 ; опубл. 28.06.2018, Бюл. № 19. — 6 с.
9. Пат. 2766219 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, C07F 7/02, C07F 15/02. Композиции для получения кремнийорганических материалов с эффектом самозалечивания / Борисов К. М., Тарасенков А. Н., **Калинина А. А.**, Быстрова А. В., Меллер М., Музафаров А. М. — № 2020144113 ; заявл. 30.12.2020 ; опубл. 09.02.2022, Бюл. № 4. — 8 с.
10. Пат. 2791684 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06. Фенилсодержащие наногели и способ их получения / Музафаров А. М., Борисов К. М., Татаринова Е. А., **Калинина А. А.**, Василенко Н. Г., Быстрова А. В., Меллер М. — № 2021139967 ; заявл. 30.12.2021 ; опубл. 13.03.2023, Бюл. № 8. — 9 с.
11. Пат. 2797942 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов / Казакова В. В., Василенко Н. Г., **Калинина А. А.**, Яхонтов Н. Г., Горбацевич О. Б., Демченко Н. В., Музафаров А. М. — № 2022135307 ; заявл. 29.12.2022 ; опубл. 13.06.2023, Бюл. № 17. — 9 с.
12. Пат. 2854178 Рос. Федерация, МПК C09J 183/06, C09J 183/07, C08G 77/18, B27N 3/04. Органосилсесквиоксановое связующее для древесно-стружечных плит, способ его получения (варианты) и композиция для получения древесно-стружечных плит / **Калинина А. А.**, Литвинов Е. А., Борисова Д. М., Яхонтов Н. Г., Василенко Н. Г., Музафаров А. М. — № 2024137678; заявл. 15.12.2024; опубл. 29.12.2025, Бюл. № 1. — 21 с.

В диссертации Калининой Александры Александровны не содержатся сведения, представляющие государственную тайну, сведения, подлежащие засекречиванию, сведения, составляющие служебную или коммерческую тайну, препятствующие открытой публикации. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва.

1. Отзыв д.х.н., профессора, заведующего кафедрой органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского Федерального Университета Стоикова Ивана Ивановича и к.х.н., доцента кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского Федерального Университета, Шурпика Дмитрия Николаевича, положительный. Содержит следующие замечания и вопросы:
 - 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 α,ω -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?
2. Отзыв д.х.н., старшего научного сотрудника, ведущего научного сотрудника лаборатории «Специальных волокон и компонентов композиционных материалов» Государственного научного центра Российской Федерации Акционерное общество «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»),

Щербаковой Галины Игоревны, положительный, содержит следующие вопросы и замечания:

- 1) В тексте автореферата слишком много политических лозунгов, порой забываешь, что читаешь химическую работу;
 - 2) Каким образом состав летучих фракций определяли с помощью ЯМР-спектроскопии?
 - 3) В таблице 11 вводится понятие «относительная производительность», однако, пояснение по этой позиции отсутствует;
 - 4) В таблице 19 приведено не совсем корректное сравнение с ГКЖ-94М (старое название), в настоящее время по ГОСТ это «Жидкость 136-157М», состав которой значительно более однородный.
3. Отзыв д.х.н., профессора, заслуженного деятеля науки РФ, профессора кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева МИРЭА – Российского технологического университета, Грицковой Инессы Александровны и д.х.н., профессора, заслуженного деятеля науки РФ, профессора кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева МИРЭА – Российского технологического университета, Зубова Виталия Павловича, положительный. Содержит следующее замечание:
- 1) Из текста осталось не совсем ясно, существует ли принципиальная разница в стабильности олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов, полученных под давлением и под действием УЗ/СВЧ, при длительном хранении (более года)?
4. Отзыв д.х.н., профессора кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов РТУ МИРЭА, Кирилина Алексея Дмитриевича, положительный. Замечаний не содержит.

Выбор И.С. Антипина и Э.Р. Бадамшиной в качестве официальных оппонентов и выбор ведущей организации обусловлен компетентностью и наличием научных публикаций в области химии высокомолекулярных соединений. Выбор Р.М. Исламовой в качестве официального оппонента обусловлен её компетентностью и наличием научных публикаций в области

получения, модификации и исследования свойств кремнийорганических полимеров.

Диссертационная работа Калининой Александры Александровны посвящена разработке методов получения полиорганосилоксанов основных классов в качестве научной основы производства силиконов на платформе третьего технологического уклада – бесхлорной химии силиконов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны и научно обоснованы принципиально новые подходы к проведению гидролитической поликонденсации алкоксисиланов, реализуемые в гомофазных условиях активной среды, представляющие собой универсальную технологическую платформу, открывающую возможность для получения до 90% номенклатуры существующих кремнийорганических продуктов. Разработан процесс гомофазного синтеза основных типов кремнийорганических соединений: циклосилоксанов, линейных и разветвленных функциональных олигомеров методом гидролитической поликонденсации алкоксисиланов. Во всех случаях достигнута высокая селективность процессов и количественные выходы целевых продуктов (80–99 %). Доказано, что управление структурой формирующихся олигомеров и полимеров в гомофазных условиях позволяет в большинстве случаев достичь улучшения качества конечных продуктов по сравнению с традиционными гетерофазными методами. Возможность направленно регулировать молекулярно-массовое распределение, соотношение линейных и циклических фрагментов, а также тип функциональных групп открывает путь к созданию материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками. Разработаны методы некаталитической активации процессов гидролитической поликонденсации алкоксисиланов. Использование физических воздействий (УЗ, СВЧ, давление) и неорганических сред (угольная кислота, вода) позволило интенсифицировать известные процессы, а также получить олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны. Синтез подобных продуктов с высоким и контролируемым содержанием гидроксильных групп традиционными

каталитическими подходами невозможен из-за быстро протекающих в этих условиях конденсационных процессов, приводящих к образованию продуктов с высокой степенью поликонденсации, сопровождающихся гелеобразованием. Разработка методов стабилизации и направленного синтеза олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов имеет стратегическое значение. Высокая реакционная способность и уникальные свойства полученных соединений позволяют рассматривать их как основу для создания новых поколений связующих, пленкообразователей для водно-дисперсионных составов, реакционноспособных наногелей и функциональных наполнителей. Разработанные методы синтеза олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов позволяют предложить смещение приоритетов с традиционного производства мономеров структуры $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ в сторону увеличения объемов выпуска метилтриалкоксисиланов, которые могут стать ключевым исходным сырьем для получения широкого спектра продуктов на основе метилсилсесквиоксановых жидкостей. Это, в конечном итоге, способно изменить всю технологическую цепочку — от сырьевой базы до выпуска высокотехнологичных материалов с улучшенными и ранее недоступными свойствами.

Актуальная номенклатура промышленных кремнийорганических продуктов, включая герметики, силиконовые резины, связующие, жидкости, масла, основы смазок, была разработана с использованием органохлорсиланов в качестве исходных реагентов. При этом регулирование свойств получаемых материалов осуществлялось эмпирически и подразумевало использование каталитической перегруппировки, усреднения состава и оптимизации свойств по выходным характеристикам. В настоящее время активно развивается новая стратегия синтеза полиорганосилоксанов, основанная на принципах бесхлорной химии и заключающаяся в прямом синтезе алкоксисиланов и их переработка в кремнийорганические олигомеры и полимеры. Это позволит эффективно и целенаправленно управлять свойствами получаемых продуктов. Предложенные в работе новые подходы имеют широкую перспективу практического применения. Тем не менее их реализация требует проведения системных фундаментальных исследований для установления зависимостей

«структура-свойства» как для известных видов силиконов, так и для разрабатываемых принципиально новых структур. Таким образом, тематика диссертационной работы Калининой А.А., является безусловно актуальной.

Цель диссертационной работы Калининой А.А. заключается в разработке методов получения основных классов полиорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией органоалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды и в неорганических средах, в том числе с некаталитическими методами активации процессов, в качестве научной основы производства силиконов на платформе третьего технологического уклада – бесхлорной химии силиконов.

Научная новизна полученных результатов. Впервые в рамках концепции активной среды разработаны селективные методы синтеза в одной реакционной емкости (*«one-pot» методы*) циклосилоксанов, разветвленных и линейных полисилоксанов, кремнийорганических связующих, жидких каучуков, функциональных жидкостей, которые позволяют добиться количественных выходов, высокой воспроизводимости и дают возможность управлять свойствами продуктов посредством регулирования молекулярно-массовых характеристик без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки).

Впервые в рамках реализации подходов с некаталитическими методами интенсификации гидролитической поликонденсации алкоксисиланов разработаны методы получения полиметилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении, продемонстрированы перспективы их практического применения.

Впервые установлено, что гидролитическая поликонденсация метилдиэтоксисилана под давлением в воде в отсутствие каталитических добавок, а также в угольной кислоте являются перспективными методами для получения олигометилгидросилоксанов без потерь лабильных гидросилильных групп и, соответственно, без образования в цепях «дефектных» звеньев. При этом варьирование условий гидролитической поликонденсации позволяет

направить процесс в сторону преимущественного формирования линейных олигомеров.

Впервые продемонстрированы перспективы использования высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров в качестве гидрофобизаторов, пеногасителей, экологически безопасных связующих для древесно-стружечных плит.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что разработаны научные основы для создания методов направленного синтеза силиконов в рамках третьего технологического уклада – бесхлорной химии силиконов. Доказана перспективность концепции поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды, определены границы ее применимости для направленного получения основных типов кремнийорганических олигомеров: циклосилоксанов, линейных и разветвленных функциональных олигомеров и сополимеров сложного состава, методом гидролитической поликонденсации алкоксисиланов с количественным выходом целевых продуктов (80-99 %), не требующего дополнительной стадии выравнивания состава, что принципиально отличает их от аналогов, полученных на гидролитической поликонденсацией органохлорсиланов. Для решения проблемы интенсификации взаимодействия алкоксисиланов с водой предложено теоретическое обоснование возможности ускорения процесса, связанного с изменением структуры переходного состояния. С учетом результатов теоретического анализа разработаны методы получения метилсилоксановых функциональных олигомеров разветвленной и линейной структуры с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны методы селективного получения силоксанов циклического, линейного, разветвленного строения, сополимерных продуктов сложного состава, а также наногелей в режиме one-pot синтеза в гомофазных условиях активной среды. Разработанные подходы являются основой для создания технологий получения связующих, кремнийорганических жидкостей и низкомолекулярных каучуков с заданными молекулярными характеристиками. Разработаны методы получения

метилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров линейного и разветвленного строения с высоким содержанием функциональных групп, стабильных при хранении, и имеющих перспективу создания одностадийных и безотходных технологических процессов получения водно-дисперсионных составов с широким спектром практических применений и экологических связующих для древесно-стружечных плит и других материалов. Продемонстрированы перспективы практического использования синтезированных кремнийорганических олигомеров в качестве гидрофобизаторов, антиструктурирующих добавок, пеногасителей и связующих для древесно-стружечных плит.

Диссертация Калининой А.А. соответствует пунктам 2 и 8 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические.

Достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных физико-химических методов анализа. Сформулированные в диссертации научные положения и выводы подтверждаются высокой степенью соответствия данных, полученных в ходе теоретического анализа и экспериментальных исследований.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Скажите, пожалуйста, у ваших антиструктурирующих добавок стабильность связана с какой-то особой архитектурой по сравнению с прототипом?
2. Расскажите еще раз о преимуществах перехода на бесхлорные методы.
3. Гидролиз – это экзотермический процесс?
4. Какие времена характерны для этих реакций какие? Часы, минуты? И никогда не было попыток проследить кинетику этих процессов?
5. У Вас представлена скорость введения реагента и указана скорость 0,1 мл/мин. Вопрос такой, наверняка использовалась другая скорость введения, меньше, больше? Я так понимаю, на слайде она оптимальная? Как это достигалось? Как регулировали скорость? И что же происходит с процессом?

6. Скажите, пожалуйста, что Вы имеете в виду под наногелями, которые можно использовать как адгезивы, как наполнители и как жидкости? Наногели – это сплошная среда?
7. В докладе была информация, что используют также СВЧ и УЗ- излучения для активации. Как я понял, это влияет на ускорение процесса, да? Там быстрее конденсируется мономер. Имеет ли это какую-то дальнейшую физическую значимость? Вот эти методы, которые Вы использовали для активации. То есть, как Вы оцениваете, реально это будет востребовано с течением времени в промышленности? Либо это больше фундаментальные знания, которые Вы получили, они важны, но от практики они пока далековаты.
8. У меня вопрос по циклосилоксанам, в рамках Вашей концепции Вы показали то, что можете направленно синтезировать в Вашей конверсии циклосилоксан. А расскажите, пожалуйста, можно ли таким образом получать циклосилоксаны не симметрично, то есть с звеньями не одинаковыми или все-таки хлорсиланы здесь необходимы? Имеется в виду сополимерного состава.

Соискатель Калинина А.А. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Нет, архитектура та же самая, это короткоцепные линейные олигомеры, содержащие гидроксильные группы, которые нужны для создания антиструктурирующего эффекта при получении резиновых смесей и добавлении наполнителя. Дело в том, в наших условиях, когда мы получаем олигомеры в наших условиях, мы их синтезируем в неорганической среде без катализатора, поэтому эти продукты по определению остаются стабильными, в отличие от методов, которые используются для получения антиструктурирующих добавок гидролизом хлорсиланов. Там если даже пытаться проводить процесс с буфером в нейтральной среде, все равно очень сложно избавиться от остаточных количеств хлор-ионов.

2. Во-первых, все разработанные процессы, особенно на основе активной среды могут быть реализованы в варианте рецайклинга (рецикла), либо с переработкой отходов в товарный продукт. Это контролируемые методы, которые позволяют контролировать структуру образующихся продуктов, и, соответственно, эффективнее управлять свойствами.
3. Сам по себе гидролиз – эндотермический процесс, а экзотермический процесс в избытке воды в силу того, что выделяющийся хлороводород взаимодействует с водой.
4. Времена, характерные для этих реакций - мгновения. Кинетику хлорсилановых процессов достаточно сложно отследить. У нас нашими коллегами, нашими учеными Ивановым П.В. и Мажоровой Н.Г. были исследованы фазовые равновесия в этих системах и описаны процессы с точки зрения квазихимических равновесий.
5. Да, для этого мономера это оптимальная скорость. В лабораторных условиях скорость движения мономера регулируется с помощью шприцевого насоса-дозатора автоматически. Почему происходит такое управление процессом, почему происходит селективная направленность? Дело в том, что, когда мы добавляем мономер в кипящую уксусную кислоту, мы постоянно генерируем приток новых ацетоксисилильных групп в системе. Главным камнем преткновения в управлении структурой линейных и циклических процессов является термодинамическая предопределенность, склонность к циклообразованию короткоцепных линейных олигомеров. Если в процессе конденсации у нас образуются олигомеры с гидроксильными группами в том диапазоне молекулярных масс, для которых выгодно циклообразование, то по факту никакого управления не происходит. Как только мы переходим на добавление свежего притока ацетокси-групп в систему, мы помним, что последней стадией является образование силоксановой цепи путем гетерофункциональной конденсации, то, соответственно, приток ацетокси-групп позволяет направить процесс по пути межмолекулярной конденсации, а не внутри молекулярной циклизации, тем самым позволяет увеличить выход линейных олигомеров.

6. Наногели – это густосшитые полимерные системы наноразмеров. Соответственно, они растворимы в органических растворителях. При этом, регулируя соотношение монофункционального звена, который находится на поверхности, и тетрафункционального звена, то есть кремнеземного, мы можем регулировать размеры образующихся наногелей. Соответственно, чем больше Q- звена, тем больше размер наногелей. При таком изменении структуры меняются, соответственно, изменяются и их свойства. Наногели с низким соотношением Q-звена один к одному могут быть использованы в качестве жидкостей. Чуть больше – они содержат побольше остаточных функциональных групп, - в качестве адгезивов. А те наногели, которые содержат большее количество кремнеземного звена, уже могут быть использованы в качестве наполнителей. В качестве жидкости, это, наоборот, с низким содержанием Q-звеньев, один к одному. Активная среда в зависимости от того, как мы вводим реагенты, позволяет нам регулировать структуру даже в пределах одного состава, соответственно. Наногели – это молекулярный композит.
7. Что касается УЗ-излучения, то, в принципе, это метод, который позволяет нам при реализации его в реакторе непрерывного действия использовать на практике. То, что касается СВЧ-излучения, в данный момент мы, в принципе, то есть ну, и там, и там мы находимся еще, я бы так сказала, на самой начальной точке, когда мы только начинаем понимать и расширять ряд мономеров и ряд продуктов, для получения которых мы можем использовать эти методы. И на данный момент, с моей точки зрения, наибольшую технологическую перспективу из этих двух методов это именно УЗИ, в части метилдифункциональных мономеров.
8. Нет, то есть как... На самом деле мы то, что пробовали пока получать, это, естественно, образуется смесь циклосилоксанов. Мы можем гарантировать идентичность суммарного состава полученных циклов загруженным реагентам, но будет разница по размеру цикла. Селективность по размеру циклов с определенным соотношением звеньев в таких статистических

