

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук,
академик



В.И. Бухтияров

2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт Катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Темникова Максима Николаевича «Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Жизнь современного человека немислима без использования различных материалов, основу значительной части которых составляют полимеры. В этой связи идет постоянный поиск новых подходов к получению полимеров и их модификаций. Один из таких подходов базируется на использовании структурных элементов известных полимеров для создания их новых архитектурных форм, к каковым относятся молекулярные щетки, лестничные полимеры, дендримеры, многолучевые звезды и сверхразветвленные полимеры (СРП). Указанные материалы имеют одинаковый химический состав, совпадающий с химическим составом линейных полимеров, но принципиально различаются свойствами. Новые архитектурные формы полимеров позволили по-новому взглянуть на такие хорошо известные объекты как полиэтиленгликоли, полиизоцианаты, полиарилены и др. И в этой связи, безусловно, интересными объектами являются сверхразветвленные органосилсесквиоксаны. Следует отметить, что полиорганосилоксаны, к которым относятся органосилсесквиоксаны, благодаря сочетанию качеств, присущих одновременно органическим и неорганическим полимерам, нашли широкое применение в промышленности и быту.

Среди органосилсесквиоксанов особый интерес представляют фенилсилсесквиоксаны. Благодаря присутствию фенильного заместителя у атома кремния у таких полимеров появляется повышенная термо- и термоокислительная стабильность, устойчивость к радиации и дугообразованию, высокий показатель преломления. Кроме того, фенилсилсесквиоксаны склонны к образованию регулярных полициклических структур, что открывает дополнительные возможности варьирования конечных свойств материалов. Следует ожидать, что расширение ряда сверхразветвленных полиорганосилсесквиоксанов за счет введения в него фенилзамещенных структур позволит придать полимерным системам известного состава новые свойства путем изменения отдельных физико-химических параметров. Помимо прикладных аспектов, решение такой задачи имеет важную фундаментальную составляющую, поскольку позволит оценить различия между ациклическими и полициклическими формами полифенилсилсесквиоксана и, следовательно, внести вклад в решение задачи структура – свойства для этой группы объектов.

На решение указанных выше проблем направлена диссертационная работа М.Н. Темникова, основная часть которой посвящена получению сверхразветвленной формы полифенилсилсесквиоксана и его производных. Кроме этого, в работе было проведено сравнение различных методов осуществления прямого синтеза тетраалкоксисилана, который является основой бесхлорной мономерной платформы для получения полисилоксанов, в том числе и полифенилсилсесквиоксана. Отдельная часть работы связана с проблемами прямого синтеза других алкоксисиланов. Такой метод получения кремнийорганических мономеров представляет огромный интерес, т.к. позволяет перевести химию силиконов на бесхлорную экологически безопасную основу. Принимая во внимание вышесказанное, следует заключить, что диссертационная работа М.Н. Темникова связана с решением целого ряда актуальных проблем полимерных материалов на основе кремнийорганических соединений.

Исходя из актуальности проблем была сформулирована цель работы М.Н. Темникова, состоявшая в синтезе и исследовании свойств сверхразвет-

вленного полифенилсилсесквиоксана на базе бесхлорной мономерной платформы. Для достижения поставленной цели М.Н. Темникову потребовалось решить следующие задачи: 1) разработать оптимальный вариант осуществления прямого синтеза алкоксисиланов на основе сравнительного анализа известных подходов; 2) изучить пути синтеза ациклического полифенилсилсесквиоксана и выбрать наиболее эффективного среди них; 3) получить полициклические наночастицы на основе сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана с регулируемым соотношением ядро/оболочка и возможностью модификации периферийного слоя; 4) исследовать свойств полученных объектов, а также иллюстрация возможного практического применения.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего ссылки на 179 литературных источников.

Во введении автором представлены основные предпосылки из которых вытекает цель работы и обозначены основные этапы ее достижения.

Литературный обзор включает в себя три основные части. В первой части проведен анализ литературы, посвященной полифенилсилсесквиоксанам. Из нее следует, что основным методом синтеза этих соединений является гидролитическая поликонденсация соответствующего трихлор- или триалкоксифенилсилана. При этом образуются преимущественно полициклические структуры. Из чего делается вывод об актуальности получения полностью ациклического полифенилсилсесквиоксана. Таким требованиям отвечают полисилоксановые сверхразветвленные полимеры, получению которых посвящена вторая часть литературного обзора. На основании рассмотренных литературных данных, более предпочтительным оказывается подход подразумевающий нейтрализацию алкоксисиланолята натрия уксусной кислотой. Третья часть литературного обзора посвящена современному положению дел в области прямого синтеза алкоксисиланов, где продемонстрирована сложность ситуации, сложившейся вокруг этого метода. Большая часть патентной

литературы описывает жидкофазный вариант проведения прямого синтеза. В тоже время, авторы публикаций в реферируемых журналах используют в своей работе реактор газофазного типа.

В главе «Обсуждение результатов» автором описаны результаты сравнительных исследований методов проведения прямого синтеза алкоксисиланов. Например, соискателем было показано, что газофазный вариант оказывается предпочтительней по сравнению с жидкофазным за счет большей интенсивности процесса, а также более простого аппаратного оформления. Кроме того, М.Н. Темниковым была впервые продемонстрирована возможность управления прямым синтезом с помощью УФ-излучения. В отличие от обычного газофазного варианта, процесс, осуществляемый под воздействием УФ-излучения, имеет стационарный характер. Еще одной отличительной чертой такого варианта проведения прямого синтеза является появление в спектрах ЯМР высокомолекулярных соединений, выделенных из контактной массы после опытов, сигналов метиленовых групп, что свидетельствует о значительном вкладе радикальных процессов.

Далее в работе продемонстрированы два разных подхода к получению сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана. Первый основан на нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия уксусной кислотой. Полученный таким способом силанол затем реагирует с этокси- группами еще не прореагировавшего силанолята. Целевой полифенилэтоксисилоксан имеет ациклическую структуру, что было доказано с помощью комплекса аналитических методов. Второй способ заключается в самоконденсации фенилдипропоксисилана по реакции Пирса – Рубинштейна. Такой способ также приводит к получению ациклического полифенилсилсесквиоксана, однако, в этом случае образуется линейный полимер. Данный результат не типичен для реакций мономеров с функциональностью больше двух, что делает его ценным с теоретической точки зрения.

На примере полученных по первому способу полифенилалкоксисилоксанов продемонстрирована возможность их дальнейшей модификации как путем замещения периферийных алкокси- групп различными нефункциональными силанами, так и с помощью их внутримолекулярной

циклизации. В первом случае природа нефункционального силана оказывает значительное влияние на температуру стеклования и термическую стабильность продукта. Во втором случае главным фактором, определяющим физические характеристики полифенилсилсесквиоксана, является время конденсации в уксусной кислоте. При этом удастся получить полимеры с различной плотностью и размерами полициклического ядра.

Ценным вкладом в изучение зависимости структура – свойства представляются результаты сравнения полициклических и сверхразветвленных фенилсилсесквиоксанов. В работе автором показано, что степень сшивки ядра определяет такие показатели как вязкость и температура стеклования. При этом при переходе от сверхразветвленных к полициклическим полимерам эти показатели резко меняются при незначительном изменении других молекулярных параметров.

На примере полученных в работе функциональных полифенилсилсесквиоксанов продемонстрирована возможность использования их в качестве отверждающих агентов в композициях с полидиметилсилоксанами. Свойства полученных таким образом материалов заметно изменялись с увеличением содержания полифенилсилсесквиоксана. Так модуль Юнга возрастал в 60 раз, а показатель преломления, полученного на основе полициклического фенилсилсесквиоксана и метилфенилсилоксанового сополимера, имел впечатляющее значение.

В экспериментальной части работы описаны использованные синтетические подходы и методы исследования полученных соединений, а также материалов на их основе. Приведены методики синтеза всех полученных в работе соединений.

Выводы полностью соответствуют поставленным в диссертационной работе целям и задачам, и отражают основные полученные М.Н. Темниковым результаты исследования.

Основное содержание работы достаточно полно отражено в статьях рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК, и тезисах докладов на научных конференциях различного уровня.

Автореферат и опубликованные работы адекватно отражают основное

содержание диссертации.

Прямой синтез алкоксисиланов имеет большое значение, как основа бесхлорного промышленного производства силиконов. В этой связи, сравнительное исследование способов проведения данного процесса, выполненное в диссертационной работе Темникова М.Н. вносит ценное, с практической точки зрения, понимание сильных и слабых сторон того или иного метода. Возможность практического применения показана на примере использования полициклических функциональных полифенилсилескквиоксанов в качестве отверждающих агентов в составе композиций с полидиметилсилксаном и метилфенилсилоксановом сополимере. Полученные материалы обладают высоким модулем Юнга и высоким показателем преломления.

Результаты диссертационной работы Темникова М.Н. могут быть рекомендованы для использования в ОАО ГНИИХТЭОС, ФГУП ВИАМ, ФГБУН ИХФ, ФГБОУВО МГУ, ФГБОУВО МИТХТ, ФГБОУВО МХТИ, а также других организациях работающих в области термостойких покрытий и композиционных материалов.

На наш взгляд работа свободна от принципиальных недостатков, однако имеется ряд замечаний и пожеланий:

- 1) При обсуждении процессов прямого синтеза автором приведены зависимости концентрации продуктов от времени. Вместе с тем, много дополнительной информации, свидетельствующей о динамике протекающих процессов, можно было бы получить рассчитав зависимость степени конверсии кремния от времени.
- 2) При исследовании прямого синтеза алкоксисиланов под воздействием УФ-излучения автором никак не объясняется факт того, что процесс приобретает стационарный характер.
- 3) Одним из факторов, оказывающих влияние на молекулярный вес сверхразветвленного полифенил(алкокси)силоксана является скорость введения уксусной кислоты на стадии нейтрализации исходного фенилдиэтоксисиланолята натрия. Тем не менее, в работе не приведены спектроскопические исследования полученных при разной скорости введения кислоты продуктов, которые позволили бы оценить

- их степень разветвленности.
- 4) На странице 109 говорится, что спектр ^1H ЯМР подтверждает сверхразветвленную структуру полученного полифенилсилсесквиоксана. Однако необходимые комментарии, объясняющие это утверждение, отсутствуют.
 - 5) В работе получен ряд пленок на основе полидиметилсилоксана и фенилсилсесквиоксанового наногеля. Последний использовался в качестве отверждающего агента, при этом его содержание влияло на механические свойства полученной композиции. Интересно было бы сравнить между собой пленки вулканизованные сверхразветвленным полифенилсилсесквиоксаном с винильными концевыми группами и полициклического наногеля.
 - 6) К сожалению, тексты диссертации и автореферата содержат пропуски запятых и опечатки.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Полученные автором результаты и выводы по диссертационной работе показывают, что проблемы, сформулированные в ходе проведенных научных исследований, полностью и успешно решены. Мы с большой долей уверенности предполагаем, что результаты синтетических исследований и проанализированные в работе литературные данные будут востребованы в дальнейшем.

Достоверность полученных результатов определяется высоким научно-методическим уровнем проведенных исследований, использованием широкого набора современных физико-химических методов исследования структуры и свойств получаемых продуктов.

Диссертация М.Н. Темникова является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных им систематических исследований получен целый ряд новых и важных результатов в области полимерных материалов на основе кремнийорганических соединений.

По актуальности решаемых проблем, достоверности, научной и

практической значимости результатов, представленная Темниковым Максимом Николаевичем диссертация «Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (г. Москва), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и положениям паспорта специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, а ее автор Темников Максим Николаевич заслуживает присуждение искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Отзыв на диссертационную работу рассмотрен и утвержден на семинаре лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений ИК СО РАН (Протокол № 9 от 18 мая 2017 года).

доктор химических наук (02.00.08),
профессор РАН,
заведующий лабораторией каталитических
процессов синтеза элементоорганических
соединений ФГБУН Института катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. академика
Лаврентьева, д. 5;
Тел. +7(383)330 82 69
Электронная почта: bic@catalysis.ru
<http://catalysis.ru>

Тел. +7(383)326 96 74
Электронная почта: adonin@catalysis.ru

Подпись Адонина Николая Юрьевича **удостоверено:**
Ученый секретарь ИК СО РАН, доктор химических наук,
профессор РАН

Николай Юрьевич Адонин



Д.В. Козлов