

## ОТЗЫВ

Официального оппонента 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.

Рассмотренная работа Темникова М.Н. посвящена актуальной задаче получения ациклической формы полифенилсилсесквиоксана. Олиго- и полифенилсилсесквиоксаны постоянно привлекают внимание ученых прежде всего своими полезными свойствами, такими как высокая термическая стабильность, электростойкость, хорошая растворимость в органических растворителях. Не меньший интерес представляют и структурные формы молекул, которые образуют соединения этого класса в зависимости от условий их синтеза. Это, и уникальные лестничные полимеры высокой молекулярной массы, и олигомерные полиэдрические соединения. Помимо разработки способа новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксанов значительное внимание автор уделил исследованию и сравнению различных способов прямого синтеза алкоксисиланов. Эти исследования весьма необходимы в первую очередь с практической точки зрения, поскольку позволят перевести химию силиконов на бесхлорную платформу, полностью соответствующую современным принципам «зеленой химии»

Диссертация Темникова М.Н. построена по традиционной схеме - состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Общий объем диссертации 158 страниц.

Во введении автор обосновал актуальность темы диссертационного исследования, сформулировал цель и представил основные положения, которые выносятся на защиту. В целом, введение в полной мере решает задачу ознакомления с основными положениями, научной новизной полученных результатов и структурой работы.

Литературный обзор написан строго по теме диссертации и снабжает читателя необходимыми литературными данными по всем аспектам проведенного диссертантом исследования. Обзор состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен анализу проблем связанных с методами синтеза и исследованию свойств различных фенилсилсесквиоксановых полимеров. Автор приводит сведения об основных методах синтеза фенилсилсесквиоксанов различного строения. На основании рассмотренной литературы, Темников М.Н. делает вывод о том, что все полифенилсилсесквиоксаны, несмотря на сильную зависимость получаемой структуры от условий синтеза, имеют полициклическое строение. Этот факт делает получение ациклической формы полифенилсилсесквиоксана актуальной задачей, как с **фундаментальной**, так и **прикладной** точки зрения. Вторая часть обзора рассматривает существующие на сегодняшний день способы получения сверхразветвленных полисилоксанов, имеющих полностью ациклическое строение макромолекул. Из чего автор заключает, что наиболее перспективным методом получения ациклической формы силоксановых (в том числе и фенилсилсесквиоксановых) полимеров – является нейтрализация органодиалкоксисиланолята натрия уксусной кислотой. Третья и заключительная часть обзора посвящена проблеме бесхлорного синтеза основных кремнийорганических мономеров, необходимых, в частности, для получения полифенилсилсесквиоксанов. Автор заключает, что основой такого бесхлорного метода является прямой синтез алкоксисиланов. Несмотря на то, что данный метод известен уже почти 70 лет, он так и не получил серьезной реализации в промышленных масштабах. В качестве объяснения такого положения дел, Темников М.Н. приводит большое количество факторов, оказывающих влияние на процесс прямого синтеза. В результате это привело к противоречивым литературным данным, авторы которых получают схожие результаты, используя различные методы проведения прямого синтеза. Так в патентной литературе имеется много примеров, описывающих максимально приближенный к промышленности жидкофазный способ проведения процесса, в то время как подавляющее

большинство статей описывает более простой и не уступающий по своим характеристикам газофазный вариант прямого синтеза алкоксисиланов. Из анализа этих данных, Темников М.Н. делает вывод, что для однозначного определения наиболее перспективного метода, требуется проведение сравнительных экспериментов этих двух основных способов прямого синтеза между собой при прочих равных условиях. Кроме того, автор обращает внимание на отсутствие в литературе примеров воздействия УФ – излучения на рассматриваемую реакцию.

Обзор написан хорошим языком, информативен и достаточно аналитичен, что свидетельствует о **высокой эрудиции и научной подготовке автора**. В конце обзора дано заключение, которое обобщает все поставленные в работе проблемы и пути к их решению.

Основная часть диссертационной работы начинается с рассмотрения проблемы прямого синтеза алкоксисиланов. На основании поставленной в литературном обзоре задачи, были проведены сравнительные эксперименты различных методов прямого синтеза алкоксисиланов, в ходе которых было показано, что наиболее перспективным из них является газофазный способ. Большая производительность, простота аппаратного оформления, а также возможность модернизации реактора представляют главное преимущество такого метода синтеза. Введение в реактор небольших количеств алкилхлорида, позволяет кардинально менять селективность процесса. Воздействие УФ – излучения также оказывает сильное влияние на процесс прямого синтеза. Это находит отражение в изменении характера реакции. Она приобретает стационарный характер, что позволяет повысить производительность процесса и приводит к лучшим конверсиям спирта, а наличие метиленовых сигналов в спектрах ПМР говорит об активации радикальных процессов. Таким образом, данный раздел диссертационной работы вносит ценный **практический вклад** в понимание сильных и слабых сторон различных способов проведения прямого синтеза.

Полимерная часть работы начинается с рассмотрения двух возможных методов получения сверхразветвленного полифенилсилоксана. Помимо выбранного на основании литературных данных способа, основанного на реакции натровой соли фенилтриалкоксисилана с уксусной кислотой и дальнейшей гетерофункциональной конденсации, в работе используется реакция гидридной и алкокси – групп при атоме кремния в составе мономера АБ2 - типа, известная как реакция Пирса – Рубинштейна. Результат полученный таким способом представляет особенный интерес, так как синтезированный полимер имеет линейную структуру, а не сверхразветвленную, что было бы логичным в случае использования мономера АБ2 - типа. В случае же использования фенилдиэтоксисиланолята натрия были получены сверхразветвленные полимеры, имеющие значительное количество остаточных этокси-групп. Автором продемонстрировано влияние различных факторов, оказывающих влияние на образование ациклического полимера. Так полимер с большей молекулярной массой возможно получить при снижении температуры реакции и достаточно медленным введением уксусной кислоты. Эти данные хорошо согласуются с механизмом реакции, согласно которому конденсация образованной после нейтрализации силанольной группы возможна только с активированной алкокси- группой силанолята еще присутствующего в системе. При этом низкая температура и медленное введение нейтрализующего агента позволяют сохранять повышенное содержание активированных алкокси- групп, что и приводит к увеличению молекулярной массы.

Основное достоинство полученных сверхразветвленных фенилсилоксанов – возможность дальнейшего получения на их основе широкого ряда продуктов. Так, Темниковым М.Н. показано, что замещение периферийных алкокси- групп нефункциональными триорганосилильными блокирующими агентами позволяет получать сверхразветвленные фенилсилсесквиоксаны с заданными физическими свойствами. При этом свойства образующегося полимера напрямую зависят от типа органических заместителей при атоме кремния в триорганосилокси-группе. С другой стороны, при гидролитиче-

ской гетерофункциональной конденсации полифенил(алкокси)силоксана в уксусной кислоте с добавлением блокирующего агента на разных этапах синтеза, позволяет получить полициклические сферические частицы, называемые автором «наногелями», с фенилсилсесквиоксанным ядром и органической оболочкой, природа которой зависит от типа выбранного блокирующего агента. Само время конденсации в уксусной кислоте позволяет регулировать размер и плотность сшивки силсесквиоксанового ядра. Эффективность данного подхода продемонстрирована при сравнении сверхразветвленного и полициклических полифенилсилсесквиоксанов. Автором были исследованы такие физические показатели полученных полимеров, как вязкость и температура стеклования и установлена взаимосвязь структуры и свойств полученных объектов. Например, вязкость сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана и его температура стеклования ниже по сравнению с этим же параметрами для полициклического «наногеля» при одинаковых молекулярных массах полимеров обоих типов. При дальнейшем увеличении степени полимеризации «наногеля» наблюдается резкий скачок вязкости и температуры стеклования, что свидетельствует о более плотной молекулярной структуре полученных полимеров. Эти данные вносят ценный вклад в понимание взаимосвязи структуры – свойства, что делает их ценными с **теоретической** точки зрения.

Так как в качестве блокирующего агента возможно использовать и функциональные силаны, в первую очередь винильные, автором была использована возможность значительно расширить области их дальнейшего применения. С использованием реакции гидридного присоединения Темниковым М.Н. был получен ряд пленок с различным соотношением полидиметилсилоксана/винил-содержащего «наногеля», где последний выступал в качестве отверждающего агента. При этом изменение этого соотношения в пользу «наногеля» приводит к значительному повышению модуля Юнга, уменьшению деформации на разрыв и повышению показателя преломления. Особо нужно отметить полученный таким же образом материал с высоким

показателем преломления. Эти примеры демонстрируют **прикладную значимость** методов синтеза и полученных на их основе продуктов.

Последняя глава диссертации - экспериментальная часть - содержит описание методов анализа, перечень использованных соединений и литературных методик подготовки реагентов и синтеза субстратов. Синтетическая часть представлена подробными методиками синтеза всех, полученных в работе соединений, а также описаниями ЯМР-, ИК-спектров, результатов ГПХ, что свидетельствует о **высоком уровне исследований и надежности получаемых данных**.

Выполненная Темниковым М.Н. диссертационная работа, безусловно, имеет теоретическое и практическое значение, так как представляет собой целостное исследование по синтезу и изучению физико-химических свойств ациклических полифенилсилсесквиоксанов и широкого ряда их производных, в результате которого разработаны несложные и эффективные методы синтеза и получены новые соединения - ациклические и полициклические полифенилсилсесквиоксаны с различным типом терминальных групп. Полученные полимеры перспективны для дальнейшей модификации и использования в различных направлениях - в частности, для получения термостойких покрытий, теплоносителей, модификаторов в составе композиций холодного отверждения. Синтезированные полифенилсилсесквиоксаны могут служить наноразмерными наполнителями для получения новых композиционных материалов и т.п.

Научные результаты, полученные автором, представляют несомненный интерес для специалистов, работающих в области синтеза высокомолекулярных соединений и материаловедения. Они могут быть использованы при чтении курсов лекций студентам химических специальностей ВУЗов, а также в научных исследованиях, проводимых в ВУЗах и институтах Академии наук.

Автореферат диссертации изложен на 24 страницах, достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее:

1. В тексте встречаются опечатки, отсутствие пробелов между словами, несовпадение падежей, пропущенные буквы, отдельно написанные сложные слова и другие редакционные неточности.
2. На стр.69: во-первых, в табл.3 не указано время реакции в эксперименте с этанолом и Terminol 66; во-вторых, отсутствуют комментарии по поводу значительно меньшей реакционной способности этанола по сравнению с метанолом в данной реакции.
3. На стр.79 представлена схема для газофазного варианта проведения процесса прямого синтеза с использованием УФ-облучения. Не понятно, каким образом зона реакции нагревалась до 270°C.
4. После проведения сравнительных опытов различных вариантов прямого синтеза автор справедливо отдает предпочтение газофазному методу. Следует отметить, что автор проводил опыты в газофазном варианте, просто насыпая кремне-медную массу на пологую поверхность реактора. В таком исполнении реакция идет в основном только на поверхности раздела фаз, эффективность такого процесса мала. Может быть для более адекватной сравнительной оценки следовало бы провести опыты, продувая газ через псевдооживленный слой? Показатели процесса были бы значительно лучше.
5. Не понятно, почему автор отнес факт образования  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  к достоинствам газофазного метода прямого синтеза. Судя по представленной хроматограмме (стр.74) этот мономер образуется с выходом не более 5%, а его температура кипения находится как раз посередине между  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$  и  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ . Он будет лишь мешать выделению чистых три- и тетраметоксисиланов.
6. В качестве исходного мономера для синтеза сверхразветвленных полифенилсилсесквиоксанов, использовался фенилдипропоксисилан. Возможно

стоило бы прокомментировать выбор именно этого соединения вместо более логичных метокси- или этокси-силанов, использование которых возможно привело бы к получению не линейных, а сверхразветвленных полимеров.

7. На странице 119 в таблице 6 не приведена температура кристаллизации не отвержденного полидиметилсилоксана.

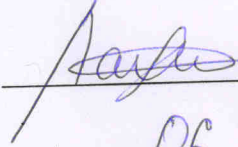
Указанные замечания не касаются существа работы, ни в коей мере не снижают ее высокую оценку, научную и практическую значимость. Темниковым М.Н. выполнена большая по объему работа, требующая экспериментального мастерства при синтезе и знаний для определения строения сложных молекул сверхразветвленных полимеров. Основные результаты работы опубликованы в 2-х статьях в рецензируемых журналах и доложены на 5 конференциях. Заявленная Темниковым М.Н. в его диссертационной работе научная новизна является обоснованным фактом, выводы достаточно четко сформулированы и строго доказаны, получены новые научные результаты, имеющие существенное значение для фундаментальной науки и практическую перспективность.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Темникова Максима Николаевича «Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов, объему выполненных исследований, уровню апробаций и публикаций основных положений в открытой печати полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), и паспорту заявленной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, а ее автор Темников Максим Николаевич заслуживает при-



суждения ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент  
доктор химических наук  
(специальность 02.00.08),  
начальник лаборатории  
германийорганических соединений  
Государственного научного центра  
Российской Федерации  
Акционерного общества  
«Государственного ордена  
Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательского института  
химии и технологии элементоорганических  
соединений» (ГНИИХТЭОС)  
105118, ш. Энтузиастов, 38, Москва, Россия

 Лахтин Валентин Георгиевич  
06.06.2017г

Подпись Лахтина В.Г. заверяю  
Ученый секретарь  
Государственного научного центра  
Российской Федерации  
Акционерного общества  
«Государственный ордена  
Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский институт  
химии и технологии элементоорганических  
соединений» (ГНИИХТЭОС)  
кандидат химических наук  
[www.eos.su](http://www.eos.su)



Сахаровская Г.Б.

Контактные данные:  
тел. 8(495)673-79-46  
Электронная почта: [vlachtin@rambler.ru](mailto:vlachtin@rambler.ru)