

## 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.

Исследования в области синтеза полифенилсилсесквиоксанов, начатые в 60-х годах прошлого века сегодня получают новый мощный импульс, связанный с синтезом полиорганосилсесквиоксанов регулярного полициклического (лестничного и полиэдрического) строения, представляющих значительный теоретический и практический интерес. Однако синтез этих полимеров представляет значительные экспериментальные трудности и остается предметом лабораторных многостадийных исследований. Кроме того, часто такие полимеры из-за полициклической структуры плохо растворимы, высокоплавки и их трудно ввести в различные композиции. Автор диссертации задается вопросом – можно ли вообще получить полифенилсилсесквиоксан без циклических структурных фрагментов с так называемой «сверхразветвленной» структурой. Идеология научного исследования заключается в предположении автора, что новая высоко разветвленная структура макромолекул существенно улучшит физико-химические и эксплуатационные характеристики новых полимеров. Необычность данной работы заключается в том, что автор одновременно предпринимает попытку получения необходимого мономера – фенилтриалкоксисилана прямым синтезом из элементного кремния.

Таким образом, главная цель диссертационной работы – «Синтез и исследование свойств новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана – весьма актуальна, как с **теоретической**, так и **практической** точек зрения. Несомненно, что исследование и разработка методов прямого синтеза алкоксисиланов, позволяющая отказаться от традиционно используемых хлорсиланов, также очень актуальна, поскольку позволит перевести химию силиконов в категорию «зелёной» химии.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах и традиционно состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 179 литературных источников. Следует особо отметить прекрасное оформление работы. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа включает в себя три научных направления: прямой синтез алкоксисиланов, синтез сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана и его производных, синтез полифенилсилсесквиоксанных наночастиц и их применение.

В литературном обзоре проведено сравнение различных способов прямого синтеза алкоксисиланов и анализу факторов, влияющих на этот процесс. Значительная часть литературного обзора посвящена подробному



анализу методов синтеза разных классов фенилсилсесквиоксанов лестничного, полиэдрического, макроциклического и статистического строения. Эта часть литературного обзора хорошо изложена и является практически исчерпывающей. К чести диссертанта следует отметить, что в обзоре не забыты и работы отечественных ученых Андрианова К.А. и Цветкова В.Н. Как ни странно, но раздел литературного обзора посвященный центральной теме диссертации, а именно способам синтеза и методам установления структуры сверхразветвленных органосилсесквиоксанов является небольшим и не глубоким по их сравнительному анализу. Отчасти это может быть объясняется небольшим числом исследований в этой области, в которой еще не произошло окончательное становление номенклатуры, общих понятий и терминологии. Так в диссертации не приводятся такие понятия как ядро, плотность ядра, оболочка, количественная оценка соотношения ядро-оболочка, степень или плотность сшивки ядра, «молекула-частица», такие неудачные термины как «сверхразветвленность» и «наногель». В литературе описывается несколько методов оценки степени разветвленности полимера, но автор не поясняет выбор одного из них, применяемый в работе.

При рассмотрении путей синтеза сверхразветвленных олигомеров Темников М.Н. приходит к выводу, что наиболее подходящим и достаточно простым способом их получения может быть поликонденсация орстаноалкоксисиланола, который образуется *in situ* при нейтрализации соответствующего орстаноалкоксисиланолята натрия уксусной кислотой.

Обзор написан хорошим языком и полностью отражает ситуацию сложившуюся, на сегодняшний день, вокруг синтез различных полициклических форм полифенилсилсесквиоксанов, синтеза сверхразветвленных полисилоксанов и прямого синтеза алкоксисиланов. Выбранные для литературного обзора темы соответствуют основным направлениям, диссертационной работы.

Экспериментальная часть соответствует современным правилам оформления. Несомненным достоинством работы является применение современных методов физико-химического анализа: ЯМР-<sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии, ГПХ, ДСК и ГЖХ, термогравиметрического анализа и других методов.

В главе «Обсуждение результатов» представлены результаты исследований диссертанта и их обсуждение.

Исходя из противоречивости литературных данных, Темников М.Н. делает вывод о необходимости проведения сравнительных экспериментов в рамках одной работы, которые позволили бы корректно выявить сильные и слабые стороны различных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов. Автор отдает предпочтение газофазному методу, как более производительного, технологически более простого и открывающего возможность синтеза алкилсодержащих алкоксисиланов. В этой части работы несомненной новизной является использование УФ-излучения, позволяющее проводить процесс в стационарном режиме. И хотя в рамках данной диссертации автору не удалось получить фенилтриалкоксисилан из элементного кремния, но он справедливо заключает, что прямой синтез алкоксисиланов открывает новый максимально экономически и экологически



выгодный путь по сравнению с существующими на сегодняшний день хлорными производствами мономеров.

Следующий раздел главы «Обсуждение результатов» описывает исследования, проведенные автором по синтезу ациклического полифенилсилсесквиоксана. В ходе реализации данной задачи, им были рассмотрены два различных способа. Первый способ основан на гетерофункциональной конденсации фенилдиэтоксисиланола, получающегося *in situ* при нейтрализации соответствующего фенилдиэтоксисиланолята натрия уксусной кислотой. Автором получены данные о влиянии скорости ввода уксусной кислоты к фенилдиэтоксисиланолюта натрия и температуры, которые хорошо согласуются с исследованиями в области гетерофункциональной поликонденсации профессора Соколова Л.Б и их математическим описанием, сделанным профессором Кучановым С.И.

Следует отметить, что схема образования фенилдиэтоксисиланола и его реакции с фенилдиэтоксисиланолятом натрия (рис. 57, стр. 87) является некорректной. Кроме того, известно из литературы, что в «алкоксильных» системах скорость гомоконденсации сопоставима или немного выше скорости гетероконденсации. В работе показано, что такая схема приводит к получению сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана, строение которого подтверждается комплексом физико-химических методов анализа. При этом надо отметить, что спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  показывают сигналы не только концевых и разветвляющих звеньев, но и сигналы (69-79 ppm), которые можно отнести к атомам кремния циклических фрагментов. Косвенным подтверждением этого является невысокое значение коэффициента разветвленности –  $DB=0.5$ . Темников М.Н. в ходе обсуждения результатов исследования оперирует понятием «условие Флори», имея в виду, что максимальная степень ветвления возможна только для мономеров типа  $AB_2$  и  $AB_3$  и др., где возможно взаимодействие только  $A+B$ . При этом упускается из виду, что, как и для общего случая линейной и трехмерной поликонденсации Флори не постулирует, а делает допущение об отсутствии процесса циклизации в системе. Однако, как известно, олигоорганосилоксаны, в отличие от большинства органических полимеров легко подвергаются циклизации, начиная с три- и тетраилоксанов. На этом же этапе роста цепи происходят первые конкурирующие процессы разветвления, причем из немногочисленных данных известно, что серединные функциональные группы менее активны, чем концевые. Также следует отметить, что образующийся «*in situ*» фенилдиэтоксисиланол как и не отвечает случаю Флори, так и имеет гидроксильную группу, участвующую в гомоконденсации. С этой точки зрения выбранная автором реакционная пара  $\text{SiOH} - \text{SiONa}$  формально не отличается от «забракованных» пар  $\text{SiOH} - \text{SiCl}$ ,  $\text{SiOH} - \text{SiOAlk}$ , а также  $\text{SiOH} - \text{SiOCOCH}_3$ .

Таким образом, случай пары  $\text{SiOH} - \text{SiONa}$ , исследуемой в настоящей диссертации, является значительно сложнее случая, рассматриваемого Флори. Поставленную задачу синтеза сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана можно признать выполненной. Для практического по-



строения идеальной ациклической (по сути дендритной) формы полифенилсилсесквиоксана понадобится еще много усилий, времени и надежд.

Для получения сверхразветвленного ПФС по второму методу, в качестве исходного мономера, использовался фенилдипропоксисилан. Его конденсация по реакции Пирса – Рубинштейна должна была приводить к получению целевого продукта. Однако, несмотря на то, что этот мономер удовлетворяет условию Флори для синтеза сверхразветвленного полимера, исследование продуктов реакции показало, что в результате ее происходит образование линейного! полифенилалкоксисилоксана, который также является перспективным соединением, как для самостоятельного использования, так и для дальнейшей модификации.

На следующем этапе работы сверхразветвленные полифенилсилсесквиоксаны были модифицированы как посредством замещения функциональных концевых групп, так и путем внутримолекулярной циклизации. Первый путь позволяет получать сверхразветвленные полифенилсилсесквиоксаны с различными концевыми группами. В работе показано, что тип таких групп в значительной степени оказывает влияние на свойства образующихся полимеров. Второй способ позволяет получать полициклические полифенилсилсесквиоксаны нано-частицы с регулируемым соотношением ядра и оболочки. Автор использует разработанную ранее для таких объектов методику, основанную на проведении реакции конденсации в уксусной кислоте с последующим добавлением блокирующего агента. Время конденсации в уксусной кислоте до добавления блокирующего агента определяет плотность и размер ядра полифенилсилсесквиоксаны.

В заключительном разделе диссертации были исследованы свойства полученных полициклических нано-частиц различного размера и нефункционального сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана. Проведенные реологические исследования показали, что вязкость и энергия активации вязкого течения данных объектов в значительной мере зависят от плотности сшивки ядра. Так сверхразветвленный полифенилсилсесквиоксан имел наименьшую вязкость, а при переходе от наночастиц с молекулярной массой 1400 к 2900 происходит многократное увеличение рассматриваемых параметров. Подобное изменение свойств наблюдалось и при исследовании теплофизических свойств полученных соединений. Так, температура стеклования сверхразветвленных полифенилсилсесквиоксанов имеет значение – 34 °С, тогда как для полициклической нано-частицы наибольшей молекулярной массы она равна 107 °С. В тоже время существенного увеличения термостойкости полимера не наблюдается. Увеличение показателя преломления и модуля Юнга в исследуемых пленках обусловлено наличием фенильных групп.

Таким образом, в результате данных исследований автором впервые продемонстрирована взаимосвязь структура – свойств для ациклических и полициклических полифенилсилсесквиоксанов, что имеет, в первую очередь, **теоретическое значение.**

В заключительной части диссертационной работы Темниковым М.Н., был получен ряд пленок на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и нано-



частиц с диметилвинилсилильной оболочкой, благодаря которой можно успешно проводить реакцию гидросилилирования с концевыми Si-H группами полидиметилсилоксана. Автором было показано, что механические свойства полученных пленок зависели от содержания полициклического полифенилсилсесквиоксана относительно ПДМС. С увеличением содержания полифенилсилсесквиоксана, в значительной степени возрастала разрывная прочность материала. Примечательно и то, что все пленки полностью прозрачны, несмотря на значительную массовую долю полифенилсилсесквиоксана в композиции. Помимо разрывной прочности с увеличением содержания полифенилсилсесквиоксана повышался и показатель преломления. Максимальное значение этого параметра удалось достичь для композиции, полученной из полифенилсилсесквиоксана с метилфенильным сополимером. Полученные автором материалы могут быть перспективны для применения в электронных и других светотехнических устройствах, что, несомненно, важно с **практической** точки зрения.

Отмечая научную и практическую значимость работы следует коротко резюмировать некоторые недостатки, связанные как с написанием работы, так и с трактовкой полученных данных. К ним относятся следующие:

1. В диссертации не приводятся пояснения к используемым терминам и понятиям. Автор использует ошибочное понятие селективности.
2. При анализе спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  автор не делает попытки даже на основании литературных данных более точного отнесения сигналов спектра. Не приводит и не обсуждает различные методы оценки степени разветвленности.
3. По мнению рецензента, представлена на рис. 57 стр. 87 некорректная схема образования полифенилсилсесквиоксана.
4. Из материалов диссертации следует слишком упрощенное толкование трехмерной поликонденсации мономера типа АВ2 по Флори, что обусловило ряд неточностей в обсуждении результатов исследования.
5. В диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения.

Отмеченные недостатки не касаются существа работы, и не снижают ее высокую оценку, научную и практическую значимость.

Основные результаты работы опубликованы в 2-х статьях в рецензируемых журналах (из них 1 статья в отечественном и 1 в зарубежном химическом журнале, рекомендованных ВАК), и доложены на 5 конференциях.

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

Официальный оппонент  Иванов Павел Владимирович

профессор кафедры  
химии и технологии  
элементоорганических соединений  
имени К.А. Андрианова  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
"Московский технологический университет"  
Доктор химических наук  
(специальность 05.17.04  
- Технология продуктов тяжелого  
(или основного) органического синтеза),

06.06.17

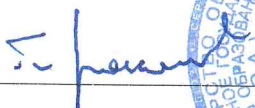
Контактные данные:

119435, ЦФО, г. Москва, улица Малая Пироговская, д. 1,

Телефон: 8(495)246-46-70

Электронная почта: [ivanov-p-v@yandex.ru](mailto:ivanov-p-v@yandex.ru)

Подпись Иванова П.В. заверяю  
Первый проректор  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
"Московский технологический университет"



Н.И. Прокопов

[www.mirea.ru](http://www.mirea.ru)

