

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.085.01. на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

дата защиты 22.06.2017 г протокол № 8

О присуждении Темникову Максиму Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация в виде рукописи на тему «Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите «11» апреля 2017 года, протокол № 5, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт 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, Темников Максим Николаевич, 1988 г.р., в 2012 г окончил Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений». С 2012 по 2016 год обучался в аспирантуре ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, в настоящее время работает в ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, акад. РАН **Музафаров Азиз Мансурович**, директор ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

### **Официальные оппоненты:**

**Лахтин Валентин Георгиевич**, доктор химических наук, Акционерное общество «Государственный орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Лаборатория германийорганических соединений, начальник лаборатории;

**Иванов Павел Вадимович**, доктор химических наук, ФГБОУВО

"Московский технологический университет", профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова дали положительные отзывы о диссертации.

**Ведущая организация** ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск (заключение составлено доктором химических наук, профессором РАН, заведующим Лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений ИК СО РАН Адониным Николаем Юрьевичем и утверждено директором ИК СО РАН академиком РАН Бухтияровым Валерием Ивановичем) в своем положительном заключении указала, что диссертационная работа является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных систематических исследований получен целый ряд новых и важных результатов в области полимерных материалов на основе кремнийорганических соединений.

В отзыве также содержится ряд замечаний:

- 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) Также 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  $^1\text{H}$  ЯМР подтверждает сверхразветвленную структуру полученного полифенилсил-сесквиоксана. 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 не лишены пропусков запятых и опечаток.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

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.

**На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва:**

1. Отзыв старшего научного сотрудника лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, к.х.н. Е.Ю. Ладиловой полностью положительный;

2. Отзыв директора представительства ООО «Аналит Продактс» в г. Москва, к.х.н. Н.А. Новожиловой положительный со следующими замечаниями:

- 1) При оценке корреляции между свойствами полимерных объектов и их молекулярной массы приводятся значения последней, полученные при помощи метода относительной гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов. Стоит отметить, что поведение полистирола в растворе, предположительно, сильно отличается от поведения исследуемых объектов. Было бы интересно привести данные о скорректированных значениях молекулярных масс (например, с привлечением метода универсальной калибровки) хотя бы для небольшой выборки.
- 2) В Таблице 1 приведено сравнение методов проведения прямого синтеза; при этом количественные параметры охарактеризованы общими качественными терминами. Возможно, стоило привести хотя бы условные диапазоны значений данных параметров.

3. Отзыв к.х.н., младшего научного сотрудника лаборатории каталитической полимеризации на твердых поверхностях Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова. Е.Е. Старчак полностью положительный;

4. Отзыв д.х.н., главного научного сотрудника Института органической и физической химии имени Арбузова Казанского научного центра РАН, Д.Г. Яхварова, положительный со следующими замечаниями:

в диссертации есть орфографические ошибки и опечатки и не везде приводятся расшифровки используемых сокращений.

**Наиболее значимые работы по теме диссертации:**

1. Temnikov, Maksim N., Zhiltsov, Andrey S., Kotov, Valery M., Krylova, Irina V., Egorov, Mikhail P., Muzafarov, Aziz M. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes, // *Silicon*, 2015, 7, 69-78
2. Temnikov, Maxim N., Buzin, Mikhail I., Demchenko, Nina V., Cherkaev, Georgii V., Vasilenko, Nataliya G., Muzafarov, Aziz M., Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties, // *Mendeleev Communications*, 2016, 26, 121-123

Диссертационная работа является логическим продолжением и развитием

работ, проводимых в течение ряда лет в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН по тематике синтеза и исследования свойств сверхразветвленных органосилсесквиоксанов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и достижениями соответствующих ученых в области синтеза и исследования свойств органосилоксановых полимеров и кремнийорганических мономеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены существенные результаты, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

1. **Впервые** проведено сравнительное исследование различных способов проведения прямого синтеза тетраметокси-, этоксисиланов. Показано, что наиболее перспективным вариантом проведения процесса является газофазный метод синтеза в проточном реакторе. Продемонстрирована эффективность использования УФ – излучения в данном процессе.
2. **Впервые синтезированы и охарактеризованы** полифенил(этокси)силоксановые олигомеры ациклической сверхразветвленной структуры. Показано, что среди факторов, определяющих молекулярную массу поли(этокси)фенилсесквиоксанов наиболее эффективным является снижение температуры реакции до 0 °С и медленное введение уксусной кислоты в реакционную зону.
3. **Обнаружена** специфическая селективность в реакции Пирса - Рубинштайна на основе фенилдипропоксисилана. Несмотря на то, что этот мономер имеет структуру АВ<sub>2</sub> и формально соответствует условию Флори для синтеза сверхразветвленных систем, в результате реакции впервые получены линейные полифенил(пропокси)силоксаны
4. **Синтезирован и охарактеризован** ряд функциональных и нефункциональных производных как ациклического строения, так и наногелей с плотным полициклическим ядром в рамках концепции «макромолекула-частица». При этом, изменяя природу периферийных групп или плотности сшивки ядра, можно регулировать такие физические свойства как температура стеклования (-58°С - 104°С), энергия активации вязкого течения (50 - 195 кДж/моль) полученных продуктов в широких пределах.
5. **Показано**, что полифенилсилоксановые наногели с винильными группами в составе макромолекул могут быть использованы в качестве сшивающих агентов в составе полимерных композиций на основе диметилсилоксановых и метилфенилсилоксановых олигомеров. Использование нового сшивающего агента приводит к повышению физико-механических свойств и показателей преломления прозрачных силоксановых композиций, перспективных для применения в

светотехнических устройствах.

**Теоретическая значимость работы** заключается в определении взаимосвязи «структура-свойства» для ациклических и полициклических полифенилсилсесквиоксанов. В работе показано, что при незначительном различии в химическом составе резко изменяются такие физические свойства как вязкость, температура стеклования, энергия активации вязкого течения полученных соединений. Такое положение дел связано с изменением структуры при переходе от сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана к плотносшитым наногелям. Предлагаемая в данной работе схема получения ациклических и полициклических фенилсилсесквиоксанов позволит получать материалы с регулируемыми физико-химическими свойствами.

**Практическое значение** работы заключается в разработке наиболее перспективного, экологически чистого, основанного на концепции бесхлорной технологии, метода получения исходных кремнийорганических мономеров. Также практическая значимость полученных соискателем результатов заключается в том, что на основе синтезированных соединений изготовлены прозрачные пленки с регулируемыми физико-механическими характеристиками, а также высоким показателем преломления, что делает их перспективными для использования в светотехнических устройствах.

**Оценка достоверности результатов** выявила, что исследование выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Результаты исследования получены с помощью современных физико-химических методов исследования и являются полностью достоверными.

**Личный вклад соискателя** заключается в постановке цели и задач исследования, разработке подходов к их решению, непосредственном проведении экспериментов по синтезу мономеров и полимеров, а также анализе и обобщении полученных результатов, их оформлении в виде научных публикаций и докладов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и взаимосвязи выводов.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что 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.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» 14, «против» - нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель  
диссертационного совета  
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН

Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Бешенко Марина Александровна

