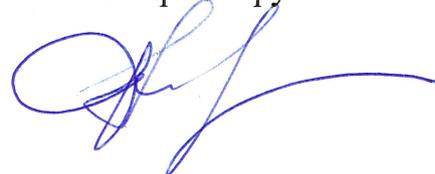


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Агеенков Александр Дмитриевич**

**Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны  
и покрытия на их основе**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

**Научный руководитель:**

**Солдатов Михаил Александрович**

кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

**Официальные оппоненты:**

**Кузнецов Александр Алексеевич**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией №3 Термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

**Анисимов Антон Александрович**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией №304 Кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита состоится «11» сентября 2025 года в 15:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте [https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета РХТУ.2.6.05,  
доктор химических наук, доцент



Биличенко Ю. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Введение в молекулы кремнийорганических соединений новых функциональных заместителей при атоме кремния является перспективной задачей как в области химии полимеров, так и в области материаловедения. Решение данной задачи позволит расширить границы применения их в качестве удобных строительных блоков при молекулярном проектировании новых соединений, а также получать на их основе новые полимерные материалы с заданными функциональными свойствами. Так, введение в структуру полимеров фрагментов эвгенола может способствовать получению материалов, обладающих рядом ценных свойств, таких как стойкость к распространению макро- и микроорганизмов, антикоррозийная стойкость, огнезащитные свойства и др. В случае кремнийорганических соединений функционализация эвгенолом может быть осуществлена с помощью реакций гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна. Кроме того, в последнее десятилетие набирает популярность функционализация кремнийорганических соединений по реакции гидротитирования, которая является простым и эффективным способом введения в их структуру непредельных соединений синтетического и природного происхождения. Особый научный интерес представляет исследование особенностей синтеза как функционализированного эвгенолом мономера, так и полимеров на его основе. При этом следует учитывать то, что органический заместитель при атоме кремния, равно как и условия поликонденсации органотриалкоксисиланов, оказывают значительное влияние на состав, строение и свойства получаемых олигоорганосилесквioxанов. Изучение данного влияния представляет как теоретический, так и практический интерес с точки зрения дальнейшего управления структурой полимеров и, как следствие, свойствами конечных полимерных материалов.

Полученные функционализированные эвгенолом кремнийорганические полимеры могут найти применение как самостоятельные пленкообразующие материалы при создании адгезионных покрытий специального назначения, так и в составе полимерных композиций с другими органическими полимерами, в частности эпоксидными. Полученные результаты открывают новые перспективы в области применения кремнийорганических полимеров в качестве функциональных полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Степень разработанности темы.** Ранее в ряде работ было продемонстрировано влияние условий поликонденсации, длины и объема органических заместителей при атоме кремния на особенности синтеза, строения и свойств олигоорганосилесквioxанов. Помимо этого, были отражены условия вторичной функционализации эвгенолом линейных кремнийорганических соединений по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна.

Исследованы также и особенности получения композиций на основе функционализированных эвгенолом линейных полиорганосилоксанов и эпоксидных смол.

**Объектами** настоящего исследования являются функционализация 3-меркаптопропилтриметоксисилана эвгенолом по реакции гидротииолирования, синтез олигоорганосилсесквиоксанов на основе вторично функционализированного мономера по реакциям гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации, и их использование в качестве пленкообразователей для формирования функциональных покрытий.

**Целью** работы является синтез новых функционализированных эвгенолом олигоорганосилсесквиоксанов для формирования функциональных покрытий на их основе. Для реализации этой цели в рамках работы решались следующие основные **задачи**:

- синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилана по реакции гидротииолирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом;
- синтез олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилсесквиоксанов на основе синтезированного мономера методами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации;
- выявление особенностей влияния нового органического заместителя при атоме кремния и условий синтеза на строение и свойства образующихся олигосилсесквиоксанов;
- исследование совместимости синтезированных олигоорганосилсесквиоксанов с эпоксидной смолой и выявление условий формирования сетчатых структур;
- получение и исследование свойств покрытий на основе синтезированных олигоорганосилсесквиоксанов и их композиций с эпоксидной смолой.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в следующем:

- по реакции УФ-инициированного гидротииолирования впервые синтезирован и охарактеризован мономер S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилан;
- на основе синтезированного мономера способами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации впервые синтезированы и охарактеризованы олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилсесквиоксаны;
- изучено влияние органического заместителя при атоме кремния в S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилане и условий его поликонденсации на строение и свойства образующихся олигосилсесквиоксанов;
- На основе синтезированных олигомеров впервые получены и охарактеризованы ненаполненные гибридные эпоксикремнийорганические композиции и покрытия.

**Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации** обуславливается расширением номенклатуры функционализированных органотриалкоксисиланов за счет получения нового ранее не охарактеризованного S-[(п-

гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилана, представляющего собой молекулярный спейсер  $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ , связывающий между собой триметоксисилильный фрагмент молекулы  $(\text{MeO})_3\text{Si}-$  и п-гидрокси-м-метоксифенильный фрагмент молекулы  $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OMe})$ . В структуру синтезированного органотриалкоксисилана включены четыре  $-\text{OMe}$  группы и одна  $-\text{OH}$  группа, что потенциально позволяет использовать его в качестве удобного строительного блока, например, в реакциях дегидросочетания, о-деметилирования, о-глицидирования, аллилирования, алкоксилирования, гидроксиэтилирования, ацилирования для дальнейшей функционализации, или в реакциях поликонденсации. Также теоретическая и практическая значимость работы обуславливается получением новых, ранее не описанных и не охарактеризованных олигосилсесквиоксанов, которые могут быть использованы в качестве гомоолигомеров или в смеси олигомеров для получения функциональных полимерных композиционных материалов. Установлены особенности влияния нового органического заместителя при атоме кремния на строение, состав и свойства формируемых олигосилсесквиоксанов. Практическая значимость также обуславливается получением новых эпоксикремнийорганических композиций для высокотемпературного отверждения, и стойких к коррозии покрытий.

**Методология и методы исследования, степень достоверности результатов.** В работе использованы следующие основные методы исследования: Спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ИК-Фурье спектроскопия, ГХ-МС, MALDI-TOF масс-спектрометрия, ГПХ, ДСК, ТГА, интерферометрия оптического клина, СЭМ, потенциодинамические исследования коррозионной стойкости, а также стандартизированные методики исследования адгезионных покрытий.

**Положения, выносимые на защиту:**

- гидратирующее эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом;
- синтез олигосилсесквиоксанов с новым функционализированным эвгенолом органическим заместителем при атоме кремния;
- особенности влияния органического заместителя на состав и строение образующихся при поликонденсации олигосилсесквиоксанов;
- получение эпоксикремнийорганических композиций, особенности формирования покрытий на их основе, и их функциональные свойства.

**Личный вклад автора.** Автором выполнен анализ научной литературы, осуществлены синтез и исследование всех соединений, получены эпоксикремнийорганические композиции и покрытия на их основе, проведены обработка и анализ полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены на Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Россия, Москва, 1-3 июля 2024 г.), XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Россия, Самара,

9-14 сентября 2024 г.), IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Россия, Казань, 23-26 сентября 2024 г.), VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» СУПРАЗ 2023 (Россия, Туапсе, 25-29 сентября 2023 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Россия, Москва, 10-21 апреля 2023 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 3 статьи, рецензируемые в международных базах Web of Science, Scopus. Отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе с международным участием, по которым опубликованы сборники тезисов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа общим объемом 163 страницы состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 13 таблиц, 46 рисунков и 32 схемы. Список литературы включает 249 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, а также сформулирована ее цель и задачи.

**В литературном обзоре**, включающем четыре раздела, проанализированы научно-технические источники по реакционной способности и способам функционализации эвгенола, синтезу и свойствам эвгенолзамещенных кремнийорганических соединений, особенностям синтеза олигосилесквиоксанов и совместимости кремнийорганических и эпоксидных олигомеров.

**В экспериментальной части** приведены характеристики исходных веществ, описаны методики вторичной функционализации 3-меркаптопропилтриметоксисилана по реакции гидротииолирования, синтеза олигосилесквиоксанов на его основе по реакциям гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации. Представлены методики получения эпоксикремнийорганических композиций, и покрытий на их основе. Описаны использованные в работе методология и методы исследования.

**В обсуждении результатов** выявлены оптимальные условия гидротииолирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом, показаны особенности состава, строения и свойств формируемых при гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации эвгенолсодержащих олигосилесквиоксанов, показана возможность направленного регулирования свойств эпоксикремнийорганических органорастворимых композиций и покрытий на их основе за счет регулирования содержания компонентов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1 Синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилана

На первом этапе для получения S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]-меркаптопропилтриметоксисилана по реакции свободнорадикального гидротиилирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (3-МПТМС) были выбраны два инициатора, термоинициатор азобисизобутиронитрил (АИБН) 1 мол.% и фотоинициатор 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (НМРР) 1 мол.%, позволяющие проводить синтез при повышенной температуре и при воздействии УФ-излучения при комнатной температуре соответственно (схема 1). Важно отметить, что в обоих случаях использовались эквимольные количества эвгенола и 3-МПТМС, и длительность синтезов составляла 48 часов вне зависимости от способа инициирования.

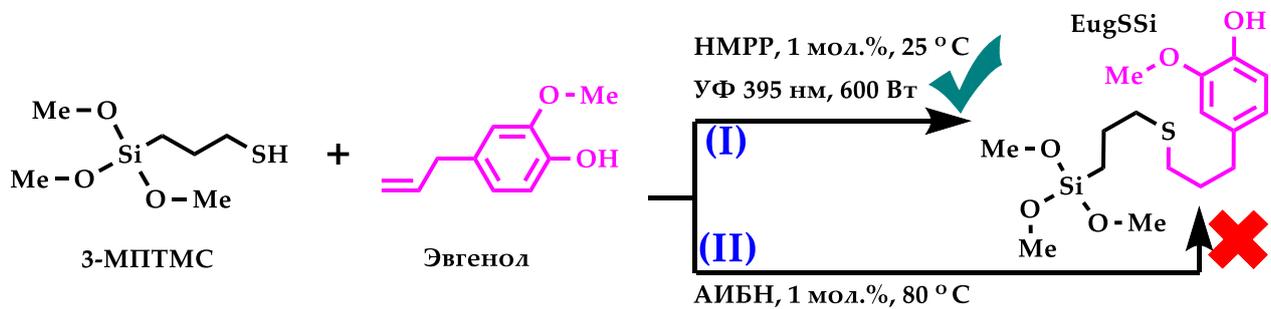


Схема 1 – Гидротиилирование эвгенола 3-МПТМС

#### 1.1 Фотоиницированное гидротиилирование

Полнота протекания реакции по ходу синтеза I определялась при помощи ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 1) по изменению степени конверсии эвгенола, определенной как изменение интегральных интенсивностей полос поглощения двойных связей на характеристических частотах  $1638\text{ см}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ),  $997\text{ см}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ),  $914\text{ см}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ) относительно внутреннего стандарта ( $\text{C}=\text{C}$ ) в бензольном кольце при  $1605\text{ см}^{-1}$ .

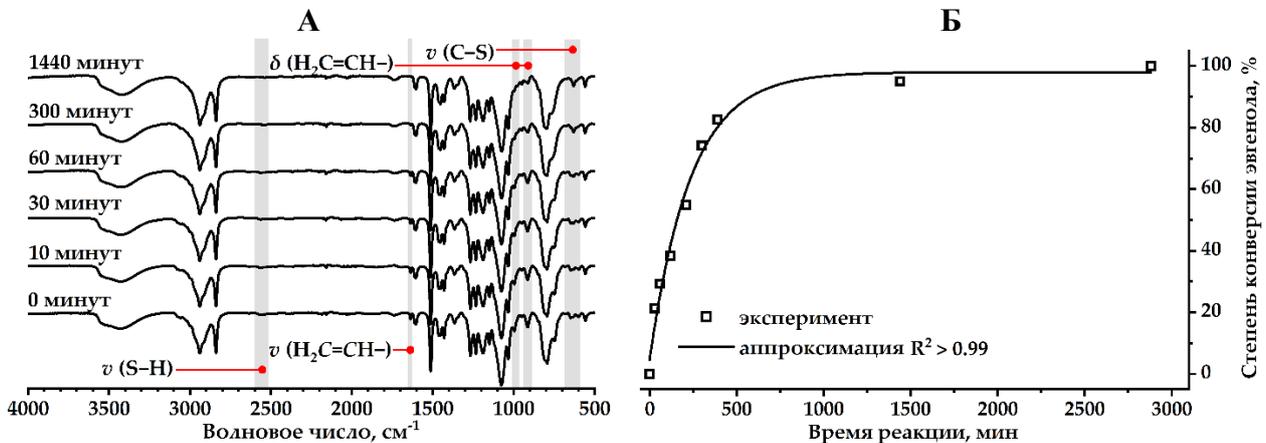


Рисунок 1 – Спектры ИК реакционной смеси в различные промежутки времени (А) и изменение степени конверсии эвгенола (Б)

Из рисунка 1 видно, что завершение реакции достигалось после 24 часов синтеза. Структура и состав синтезированного аддукта были подтверждены спектроскопией ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  (рисунок 2) и газовой хромато-масс-спектрометрией (рисунок 3).

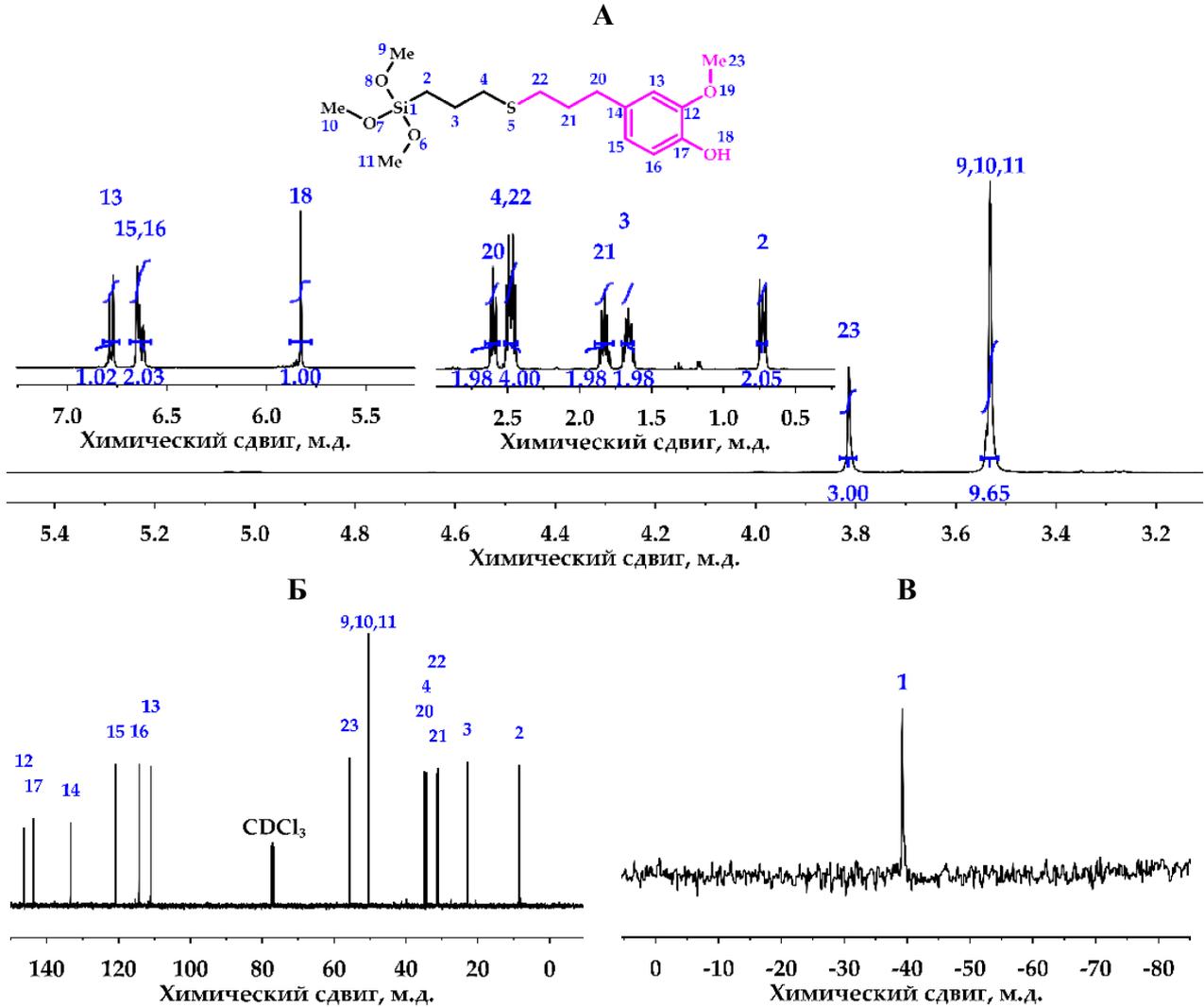


Рисунок 2 – Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  (А),  $^{13}\text{C}$  (Б) и  $^{29}\text{Si}$  (В) аддукта I

На  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре регистрировался сигнал (dt) при 2.53-2.43 м.д., соответствующий сульфидной группе EugSSi.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр содержал синглетные сигналы сульфидной группы при 34.87 и 34.34 м.д. Для  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектра наблюдался синглетный сигнал при -39.24 м.д., что говорит о том, что в ходе синтеза не протекали побочные реакции гидролиза и конденсации  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп атмосферной влагой.

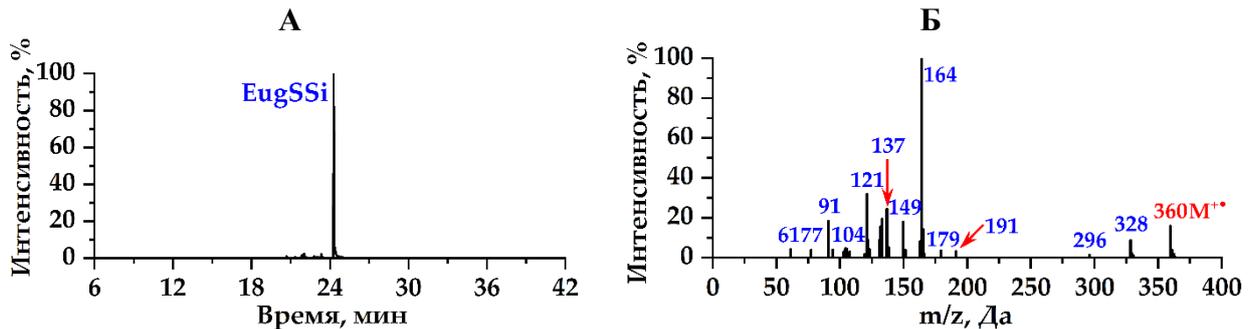


Рисунок 3 – Результаты ГХ-МС мономера EugSSi, хроматограмма (А) и масс-спектр (Б)

Результаты ГХ-МС показали, что синтезированный аддукт являлся целевым мономером EugSSi с чистотой более 98 %. Совокупность полученных данных подтверждают региоселективный характер протекания реакции гидротиирования.

Синтезированный мономер EugSSi представлял собой бледно-желтую маслянистую жидкость со слабым запахом, хорошо растворимую в ацетоне, циклогексаноне, этаноле, хлороформе, и не растворимую в толуоле, ксилоле, гексане, этиленгликоле и четыреххлористом углероде.

## 1.2 Термоиницированное гидротиирование

Результаты гидротиирования **II** с использованием термоинициатора АИБН демонстрировали как отсутствие формирования ковалентной связи между аллильной группой эвгенола и тиольной группой 3-МПТМС, так и отсутствие расходования функциональных групп (рисунок 4). Основное предположение поведения системы таким образом было связано с различием механизмов образования и реакционной способности радикалов, генерируемых НМРР под действием УФ-излучения и АИБН при нагревании.

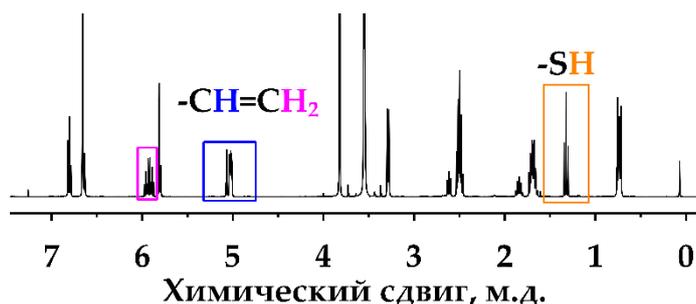


Рисунок 4 – Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР реакционной смеси **II** после синтеза в течение 48 часов

Для проверки выдвинутой гипотезы было произведено блокирование  $-\text{OH}$  и  $-\text{OMe}$  групп эвгенола триэтилсиланом по реакции Пирса-Рубинштейна, катализируемой трис-(пентафторфенил)бораном (BCF), после которой была проведена реакция гидротиирования с АИБН (схема 2).

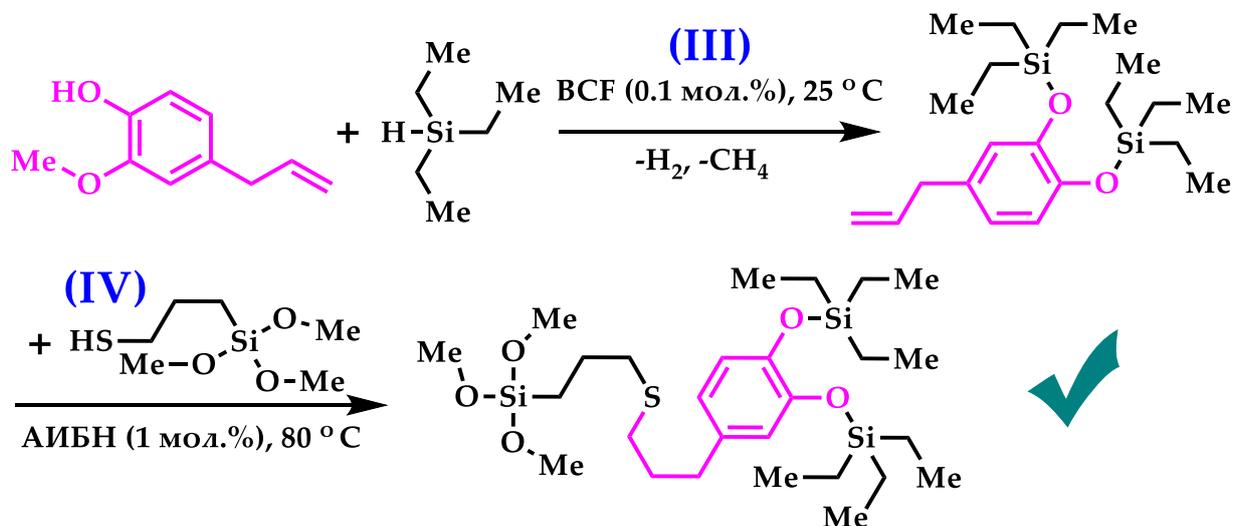


Схема 2 – Реакция Пирса-Рубинштейна эвгенола с  $\text{Et}_3\text{SiH}$  **III** с последующим гидротиированием блокированного продукта 3-МПТМС **IV**



## 2.1 Гидролитическая поликонденсация

Для начала реакция ГПК EugSSi проводилась технологическим способом, широко применяемым в промышленности для поликонденсации алкоксисиланов, с использованием в качестве растворителей толуола и н-бутанола, и HCl в качестве катализатора ( $\text{pH} < 7$ ) при температуре 5-10 °C (синтез «0»). Синтез «0» вели при постоянном избытке воды в течение 4 часов. Следует отметить, что реакционная смесь на протяжении всего синтеза оставалась в виде не разделяющейся эмульсии, поскольку толуол не образовывал взаиморастворимую фазу ни с одним из компонентов реакционной смеси, что приводило к гетерогенности. Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР представлены на рисунке 6.

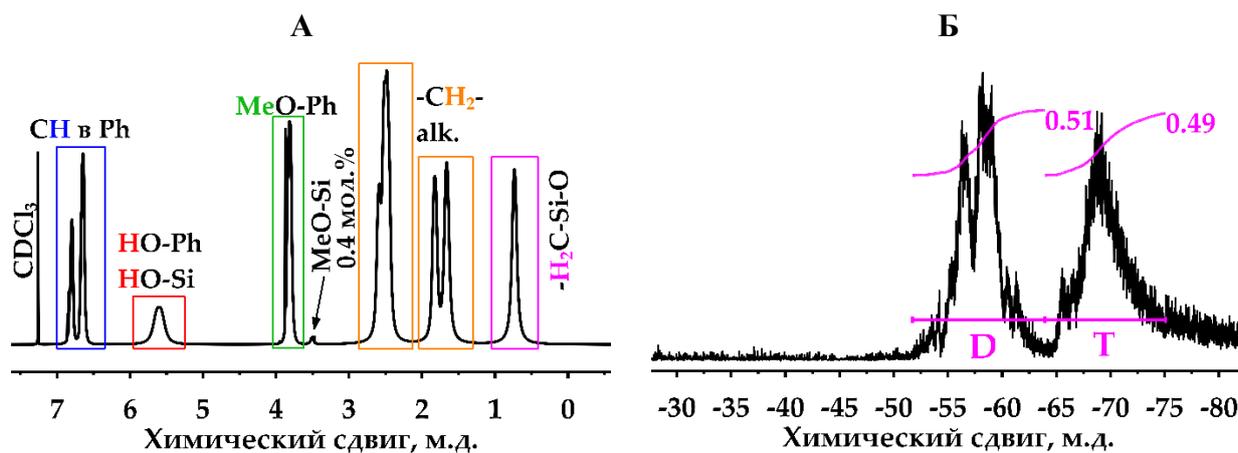


Рисунок 6 – Спектры ЯМР олигомера «0» на ядрах  $^1\text{H}$  (А) и  $^{29}\text{Si}$  (Б)

Несмотря на гетерогенный характер протекания реакций гидролиза и конденсации, содержание остаточных  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп в олигомере не превышало 0.4 мол. %, и «М» звенья не обнаруживались вовсе. При этом содержание «D» и «Т» структурных единиц было приближено к эквимольному (51 и 49 мол. % соответственно,  $\alpha = 2.49$ ). На кривой ГПХ (рисунок 7) фиксировались две фракции, основная ф1 (98.7%):  $M_n = 4.6$  кДа,  $M_w = 7.3$  кДа,  $\text{PDI} = 1.6$ ; и низкомолекулярная ф2: (1.3%)  $M_n = 0.53$  кДа,  $M_w = 0.53$  кДа,  $\text{PDI} = 1.0$ .

Далее ГПК EugSSi осуществлялась в гомогенных условиях при температуре 60 °C и постоянном избытке воды с использованием в качестве растворителя циклогексанона, растворяющего EugSSi и ЭОСС и частично растворяющего воду. Синтезы проводили в течение 24 часов как без использования катализатора  $\text{pH} \sim 7$  (синтез VII), так и с использованием в качестве катализатора соляной кислоты  $\text{pH} < 7$  (синтез VI) или водного раствора аммиака  $\text{pH} > 7$  (синтез V). На рисунке 8 представлены  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектры синтезированных ЭОСС, а их характеристики приведены в таблице 1.

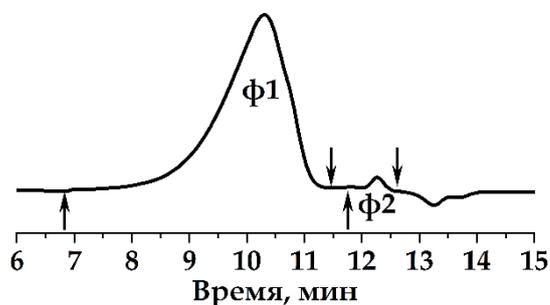
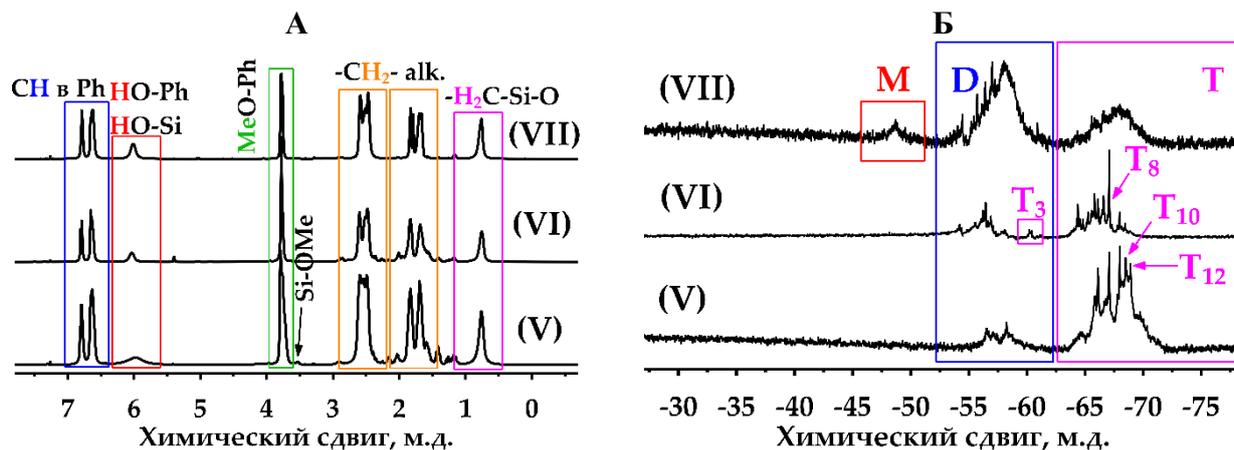


Рисунок 7 – Кривая ГПХ олигомера «0»

Таблица 1 – Характеристики олигомеров, полученных ГПК EugSSi с различным рН среды

Синтез	$\alpha$	Расчетное содержание структурных единиц ЭОСС, мол.% ( $^{29}\text{Si}$ ЯМР)			Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ)		
		M	D	T	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	PDI
V	2.94	нет	6	94	$\phi_1$ : 4.8, $\phi_2$ : 2.0	$\phi_1$ : 5.8, $\phi_2$ : 2.0	$\phi_1$ : 1.2, $\phi_2$ : 1.0
VI	2.66	нет	34	66	$\phi_1$ : 2.1	$\phi_1$ : 2.5	$\phi_1$ : 1.2
VII	2.25	1	73	26	$\phi_1$ : 2.6	$\phi_1$ : 6.1	$\phi_1$ : 2.3

Рисунок 8 – Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  (А) и  $^{29}\text{Si}$  (Б) олигомеров V-VII

Практически количественная конденсация ( $\alpha=2.94$ ) олигомеров достигалась в условиях синтеза V, поскольку  $\text{NH}_4\text{OH}$  катализировал как реакцию гидролиза, так и конденсации. В этих условиях на  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектре формировались сигналы при  $-67.10$  м.д.,  $-68.00$  м.д.,  $-68.51$  м.д., характерные для каркасных  $T_8$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{12}$  структур. Замена катализатора на кислотный в синтезе VI приводила к снижению доли «Т» фрагментов (66 мол.%) и степени конденсации ( $\alpha=2.66$ ) олигомеров. Наиболее интенсивный сигнал фиксировался для каркасов  $T_8$  при  $-67.10$  м.д. Более того, наблюдалась характерная циклизация с образованием термодинамически менее выгодных фрагментов  $T_3$ . После синтеза VII в отсутствие катализатора доля «Т» звеньев в олигомере не превышала 26 мол. %, и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектр содержал характерный для димеров и тримеров сигнал в области «М».

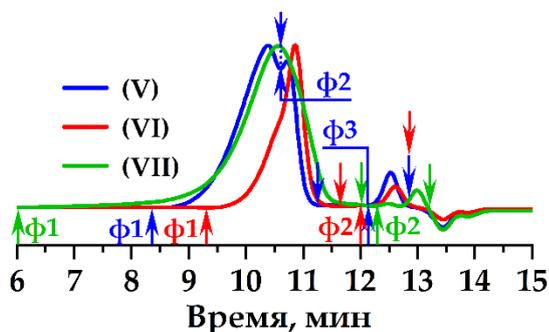


Рисунок 9 – Кривые ГПХ олигомеров V-VII

При анализе результатов ГПХ (рисунок 9) обнаруживались два основных пика на кривой для олигомера V, по-видимому, характеризующие структуры лестничного типа  $\phi_1$  (71 %) и каркасные структуры  $\phi_2$  (24 %). Кривая ГПХ олигомера VI отличалась одной основной фракцией  $\phi_1$  (93%) с довольно узким PDI. Одна основная фракция  $\phi_1$  (98 %) наблюдалась и для олигомера VII при протекании медленного гидролиза и конденсации. Доля низкомолекулярной

фракции, характеризующей димеры, тримеры и циклические структуры для всех олигомеров V-VII не превышала 7 %.

Анализ спектров MALDI-TOF (рисунок 10) позволил установить состав и молекулярное строение синтезированных ЭОСС. Видно, что минимальный набор молекул олигомера V, включал в себя по крайней мере 8 атомов кремния, и характеризовался каркасными T<sub>8</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>12</sub> структурами, и T<sub>6</sub>D<sub>4</sub>, T<sub>8</sub>D<sub>3</sub> структурами лестничного типа. В состав олигомера VI были включены структуры с 6÷9 атомами кремния, характеризующиеся открытыми каркасами T<sub>4</sub>D<sub>2</sub>, T<sub>6</sub>D, T<sub>8</sub>D, T<sub>6</sub>D<sub>2</sub> и каркасом T<sub>8</sub>. В результате синтеза олигомера VII формировался гомологичный ряд T<sub>4</sub>D<sub>p</sub><sup>OH</sup> (p=3÷6), а также цикл D<sub>4</sub> и T<sub>2</sub>D<sub>4</sub>.

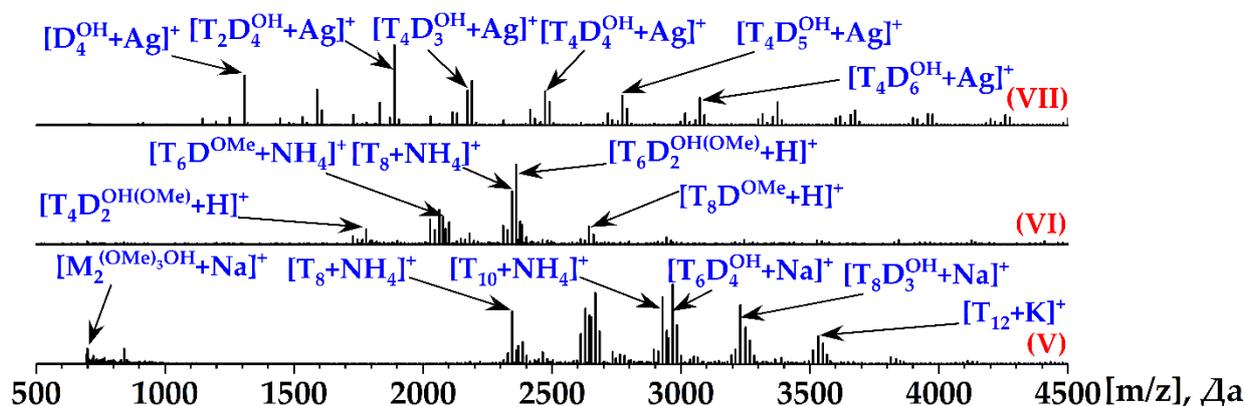


Рисунок 10 – MALDI-TOF масс-спектры олигомеров V-VII

Таким образом было показано, что ГПК EugSSi приводит к образованию олигомеров широкого состава. Важную роль играет pH среды, в которой происходит синтез. Так при проведении ГПК EugSSi при pH~7 архитектура олигомеров характеризуется структурами вида T<sub>m</sub>D<sub>p</sub> (m = 2÷4, p = 3÷6). Использование кислотного катализатора (pH<7) в значительной степени ускоряет гидролиз EugSSi и способствует формированию открытых и закрытых каркасных структур. Проведение синтеза с катализатором основного типа (pH>7) позволяет достичь практически количественной конденсации (α=2.94), а строение и состав олигомера характеризуются каркасными и лестничными структурами.

## 2.2 Ацидогидролитическая поликонденсация

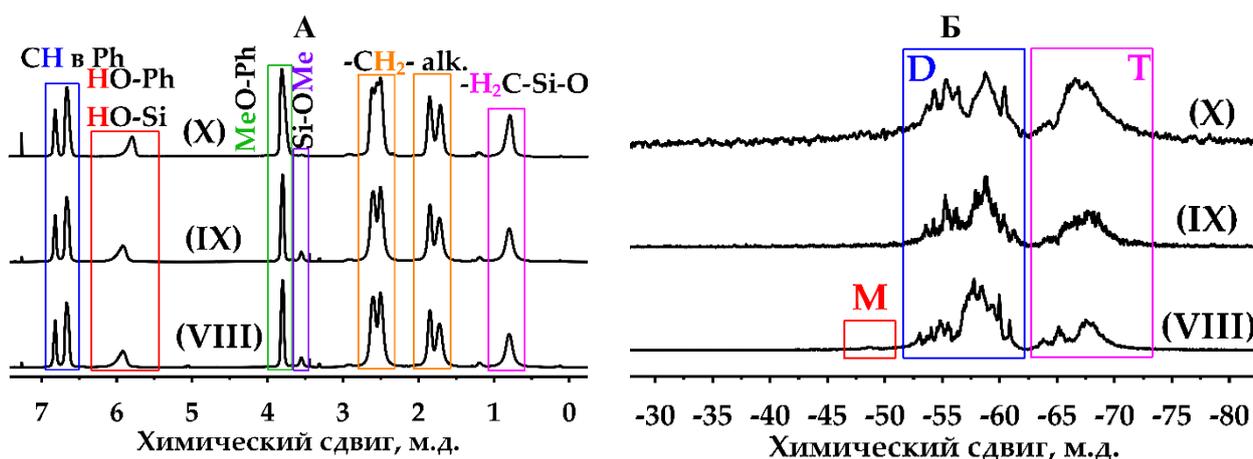
АГПК мономера EugSSi проводили в гомогенных условиях с использованием уксусной кислоты, которая одновременно являлась катализатором, реагентом и активной средой. При проведении АГПК исследовали влияние соотношения EugSSi÷AcOH (синтезы VIII-X), времени проведения реакции (синтезы X-XIII) и температуры реакции (синтезы X и XIV) на строение и состав олигомеров. Характеристики синтезированных олигомеров приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики олигомеров, полученных АГПК EugSSi

Синтез	$\alpha$	Расчетное содержание фрагментов ЭОСС, мол.% ( $^{29}\text{Si}$ ЯМР)			Расчетное содержание Si–OMe, мол.% ( $^1\text{H}$ ЯМР)	Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ)		
		M	D	T		$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	PDI
VIII	2.29	1	69	30	1.6	3.8	10.7	2.8
IX	2.35	нет	65	35	1.5	3.7	15.3	4.1
X	2.44	нет	56	44	0.3	3.7	6.3	1.7
XI	2.18	12	58	30	5.1	3.6	7.0	1.9
XII	2.23	8	61	31	2.4	3.6	7.0	1.9
XIII	2.45	нет	55	45	1.5	4.2	8.9	2.1
XIV	2.79	нет	21	79	нет	$\phi_1$ : 18 $\phi_2$ : 3.8	$\phi_1$ : 19.8 $\phi_2$ : 10.4	1.1 2.7

### 2.2.1 Влияние соотношения исходных реагентов в реакции АГПК

В качестве модельных были выбраны три соотношения EugSSi÷AcOH, равные 1÷4.5 (синтез VIII), 1÷6 (синтез IX) и 1÷9 (синтез X) соответственно. Синтезы проводили в изотермических условиях при температуре 117 °С, соответствующей температуре кипения AcOH, продолжительностью 48 часов. Спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР представлены на рисунке 11.

Рисунок 11 – Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  (А) и  $^{29}\text{Si}$  (Б) олигомеров VIII-X

Было показано, что количественный гидролиз  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп (<0.3 мол.%) реализуется только для олигомера X. При увеличении соотношения EugSSi÷AcOH степень конденсации  $\alpha$  возрастала, однако доля «Т» звеньев не превышала 44 мол.%. При этом мономер EugSSi расходовался количественно, как и во всех случаях ГПК, что позволило отнести сигналы  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп к олигомерным структурам.

На кривых ГПХ (рисунок 12 «А») для всех олигомеров VIII–X регистрировалась одна доминирующая фракция ( $\phi_1$ ), тогда как содержание низкомолекулярной фракции ( $\phi_2$ ) не превышало 5%.

Из результатов MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 12 «Б») следует, что синтезированные олигомеры характеризуются структурами с 4-10 атомами кремния с распределением по массам между 1.0÷3.1 кДа.

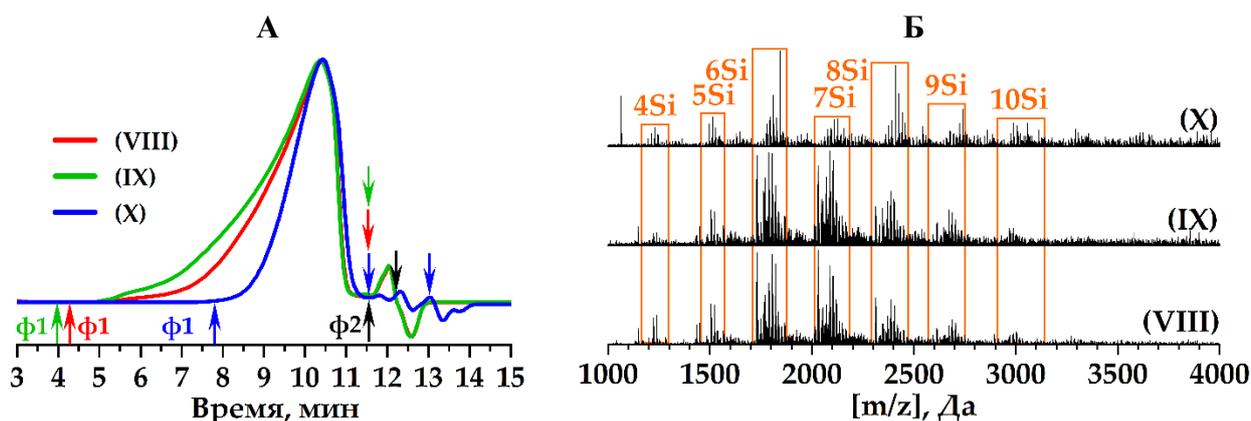


Рисунок 12 – Кривые ГПХ (А) и MALDI-TOF масс-спектры (Б) олигомеров VIII-X

Существенных различий в структуре скелетов олигомеров VIII–X выявлено не было: во всех случаях преобладали короткие лестнично-подобные структуры  $T_2D_4$ ,  $T_4D_3$ , а также открытые каркасы  $T_4D_2$  и  $T_6D$ . Сигналы, соответствующие лестничным структурам  $T_4D_4$ , наблюдались исключительно для олигомера X.

### 2.2.2 Влияние продолжительности реакции АГПК

Для оценки влияния продолжительности реакции АГПК на состав и структуру олигомеров синтеза проводили в течение 6 ч (XI), 12 ч (XII), 24 ч (XIII) при постоянных температуре (117 °C) и соотношении исходных реагентов ( $EugSSi \div AcOH = 1 \div 9$ ). Синтез X в эквивалентных условиях продолжительностью 48 часов был описан в предыдущем разделе. Спектры  $^1H$  и  $^{29}Si$  ЯМР представлены на рисунке 13.

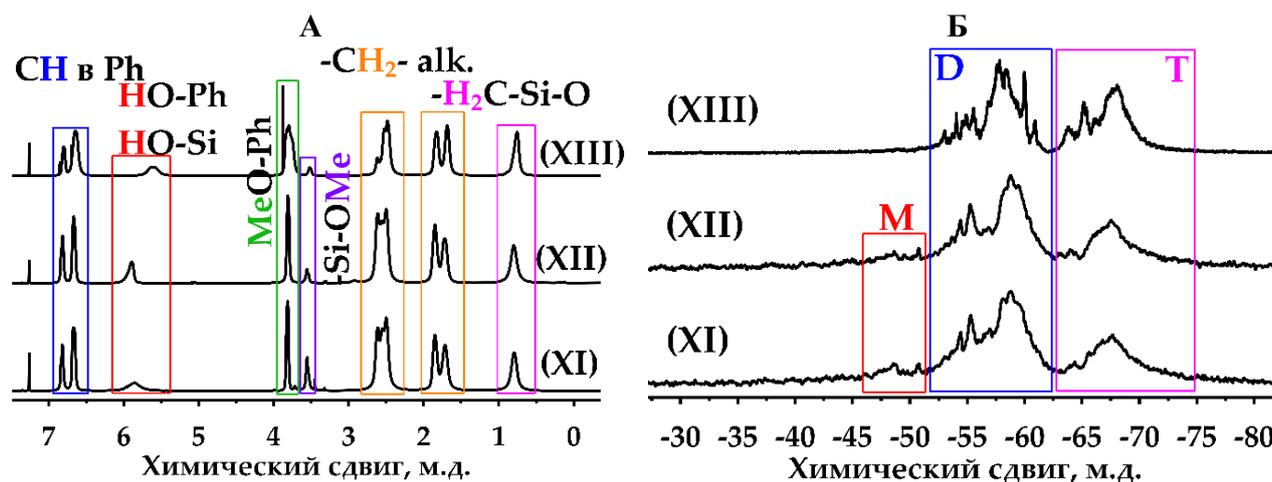


Рисунок 13 – Спектры ЯМР на ядрах  $^1H$  (А) и  $^{29}Si$  (Б) олигомеров XI-XIII

Из ЯМР спектров следует, что содержание  $\equiv Si-O-Me$  групп снижается при увеличении продолжительности синтеза с 5.1 мол. % в XI до 0.3 мол. % в X. Заметно, что увеличение продолжительности синтеза от 6 ч XI до 12 ч XII, равно как и от 24 ч XIII до 48 ч X практически не приводило к структурным изменениям. При этом прослеживалось, что вода

генерировалась и расходовалась на гидролиз  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп. Это, в свою очередь, позволяет утверждать, что для рассматриваемой модельной системы именно конденсация протекала в квазистационарном режиме, что было вызвано стерическими затруднениями из-за объемного органического заместителя при атоме кремния. При переходе от 12 ч **XII** к 24 ч **XIII** структурные единицы **M** уже не обнаруживались.

Характер кривых ГПХ (рисунок 14 «А»), молекулярные массы и PDI олигомеров **XI-XIII** были сопоставимы с олигомером **X**. Доля низкомолекулярной фракции не превышала 2.5 %. При анализе MALDI-TOF масс-спектров (рисунок 14 «Б») было обнаружено, что олигомеры **XI-XIII** характеризовались структурами с 3-7 атомами кремния, и состав был сопоставим с олигомером **X**.

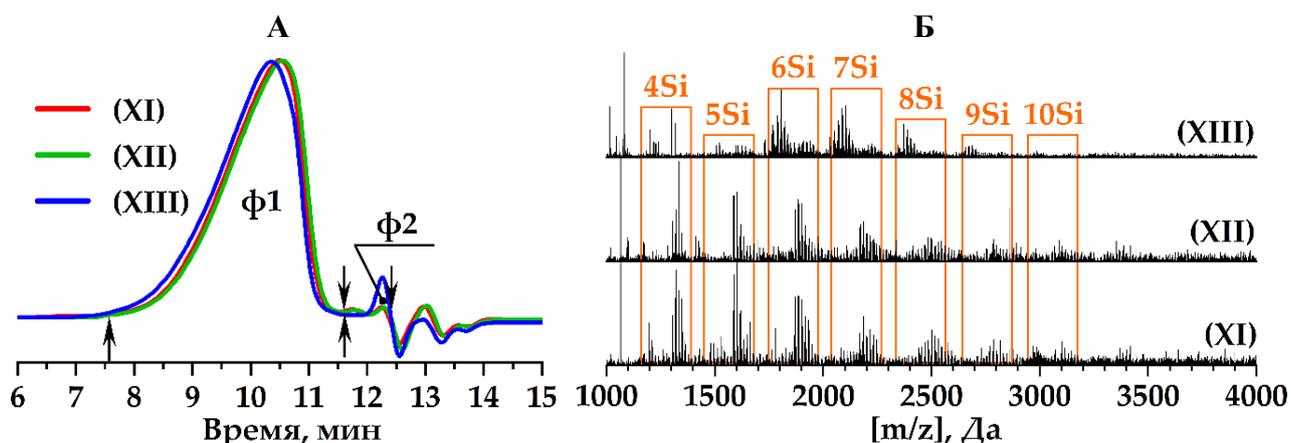


Рисунок 14 – Кривые ГПХ (А) и MALDI-TOF масс-спектры (Б) олигомеров **XI-XIII**

Для олигомеров **XI-XIII** наблюдались интенсивные сигналы тримеров MDM, которые являются строительными блоками для формирования более высокомолекулярных структур. Также олигомеры **XI, XII** характеризовались циклическими  $\text{D}_4$ , бициклическими  $\text{T}_2\text{D}_3$ ,  $\text{T}_2\text{D}_5$ , открытыми каркасными  $\text{T}_4\text{D}_2$  структурами и  $\text{T}_2\text{D}_4$  структурами лестничного типа с различным окружением атомов кремния. Увеличение продолжительности синтеза до 24 ч **XIII** приводило в основном к гидролизу  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп в  $\text{T}_2\text{D}_4$ ,  $\text{T}_2\text{D}_5$  и  $\text{T}_4\text{D}_3$  структурах.

### 2.2.3 Влияние температуры реакции АГПК

Поскольку ранее было показано, что модельная система не испытывает видимых затруднений в генерировании воды, а состав и архитектура олигомеров в большей степени определяются стерическим фактором, была снижена температура реакции АГПК до 95 °C на заключительном этапе синтетического раздела работы. Синтез **XIV** проводили с учетом ранее полученных результатов исследований при соотношении  $\text{EugSSi}:\text{AcOH} = 1:9$  в изотермических условиях при 95 °C продолжительностью 48 ч. Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР представлены на рисунке 15.

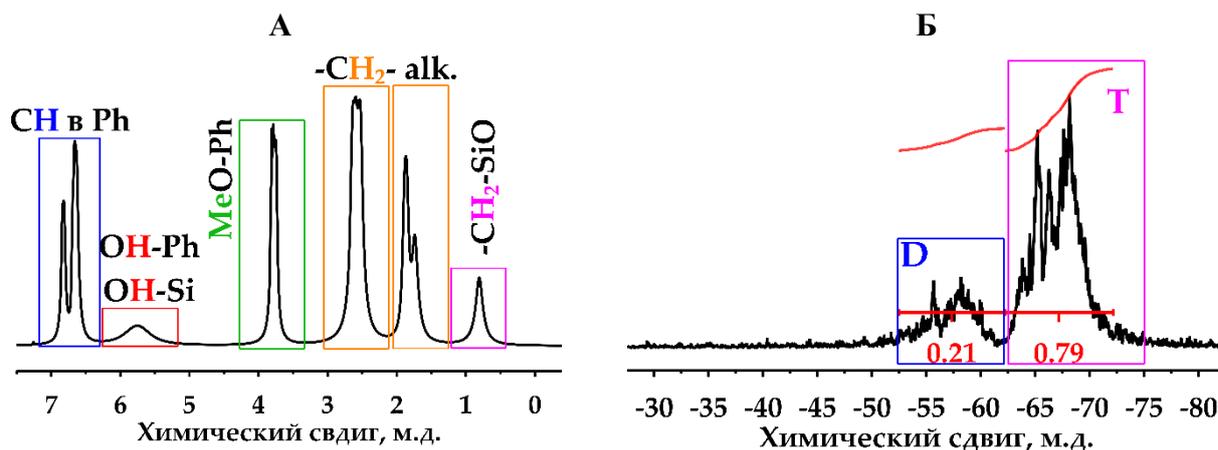


Рисунок 15 – Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  (А) и  $^{29}\text{Si}$  (Б) олигомера XIV

На ЯМР-спектрах олигомера обнаруживалось не только количественное расходование  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  групп, но и значительное возрастание степени конденсации ( $\alpha=2.79$ ), и соответственно «Т» фрагментов (79 мол. %).

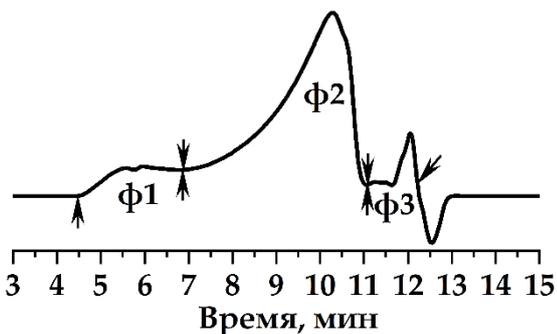


Рисунок 16 – Кривая ГПХ олигомера XIV

структур  $\text{T}_4\text{D}_3$ ,  $\text{T}_4\text{D}_4$ ,  $\text{T}_6\text{D}_4$  лестничного типа.

При этом на кривой ГПХ (рисунок 16) фиксировались две основные фракции: ф1 (13%):  $M_n = 18$  кДа,  $M_w = 19.8$  кДа,  $\text{PDI} = 1.1$ ; ф2 (85%):  $M_n = 3.8$  кДа,  $M_w = 10.4$  кДа,  $\text{PDI} = 2.7$ . При анализе масс-спектра MALDI-TOF (рисунок 17) наблюдалось и изменение архитектуры олигомеров, выраженное формированием сигналов открытых каркасов  $\text{T}_6\text{D}_2^{\text{OH}}$  и  $\text{T}_6\text{D}^{\text{OH}}$  и

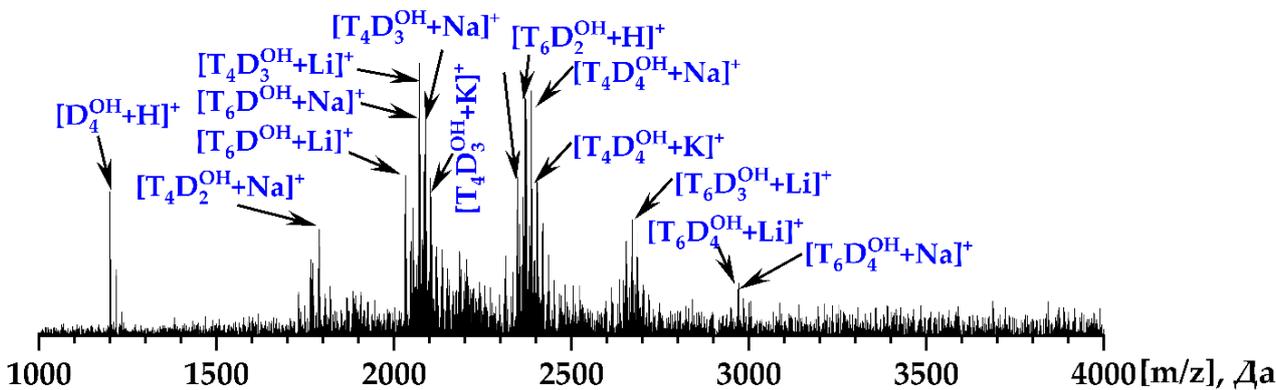


Рисунок 17 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера XIV

Таким образом было показано, что снижение температуры реакции АГПК EugSSi позволяет получать более высокомолекулярные структуры, преимущественно открытого каркасного и лестнично-подобного строения. Предположительно это достигалось за счет

пространственной стабилизации органических заместителей при атоме кремния водородными связями, которые менее склонны к диссоциации в мягких условиях. Однако стоит также учитывать и тот факт, что при температуре кипения вероятны высокие концентрации выделяющегося при ацетоксилировании метанола в паровой фазе, что может приводить к нежелательному смещению равновесия в реакции этерификации в сторону исходных компонентов.

### 2.3 Термический анализ синтезированных олигомеров

На рисунке 18 представлены данные исследований олигомеров методами ДСК и ТГА.

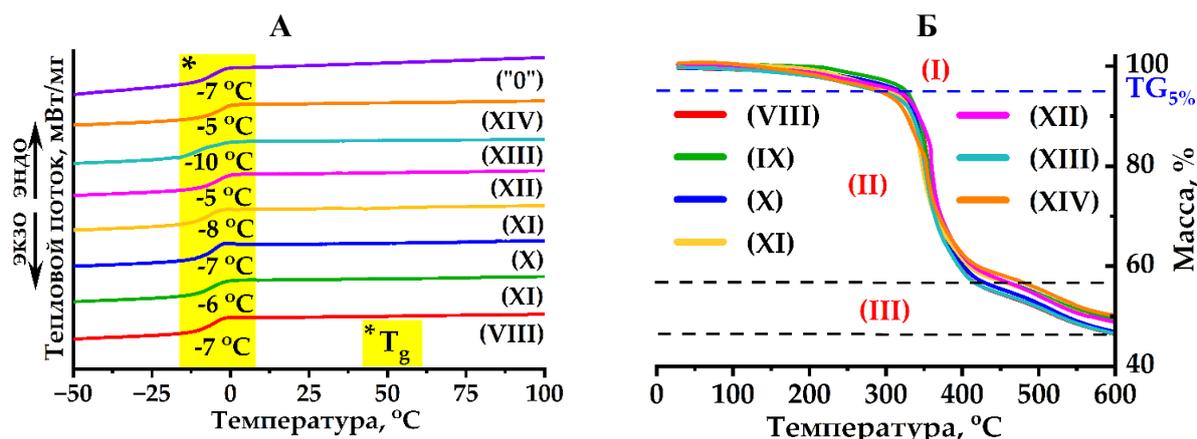


Рисунок 18 – Кривые ДСК (А) и ТГ (Б) синтезированных олигомеров

Синтезированные олигомеры отличались высокоэластическим состоянием при комнатной температуре ( $T_g = -5 \div -10$  °C). При анализе ТГ было установлено, что термостойкость синтезированных олигомеров ( $293 \div 327$  °C) сопоставима с олигосилсесквиоксанами с высшими алкильными заместителями  $C_{12} \div C_{18}$  (в соответствии с литературными данными), а разложение происходило в три стадии. Анализ пиролизных газов показал, что на первой стадии выделялись  $H_2O$  ( $m/z = 18$  Да) и  $MeOH$  ( $m/z = 32$  Да), что вероятно было связано с конденсационными процессами. Далее происходило разложение органического заместителя до  $CH_4$  ( $m/z = 16$  Да),  $H_2S$  ( $m/z = 34$  Да),  $H_2O$  и последующая карбонизация на третьей стадии.

## 3 Получение и свойства гибридных эвгенолсодержащих эпоксикремнийорганических композиций и покрытий на их основе

### 3.1 Исследование фазового состава композиций

С целью изучения возможности использования синтезированных соединений в качестве пленкообразователей в композиции с эпоксидными олигомерами была исследована их совместимость. В качестве модельной системы использовался синтезированный олигомер XIV и эпоксидная смола ЭД-20. Определение фазового состава проводили методом интерферометрии оптического клина (рисунок 19). Анализ интерференционных картин позволил установить, что модельная система состояла из трех компонентов.

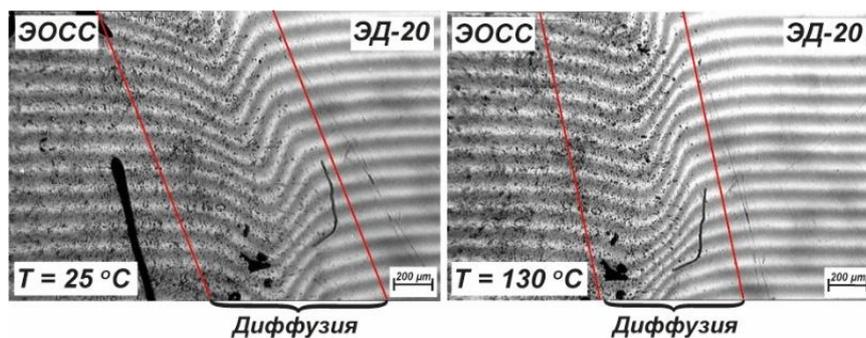


Рисунок 19 –  
Интерферограммы  
диффузионной зоны  
бинарной смеси  
ЭОСС-**XIV**÷ЭД-20  
при T=25°C и T=130 °C

Два компонента являлись полностью взаиморастворимыми олигомерами ЭОСС-**XIV** и ЭД-20 при температурах 25÷130 °C во всем градиенте концентраций, а третий характеризовался равномерными флуктуациями плотности в ЭОСС-**XIV** в виде отдельной фазы, что позволило классифицировать его как микрогелики (фазовый распад ЭОСС-**XIV**).

### 3.2 Исследование температурных переходов композиций

Экспериментальные данные результатов ДСК представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Экспериментальные данные ДСК композиций ЭОСС-**XIV**÷ЭД-20 (10 К/мин, N<sub>2</sub>)

Композиция ЭОСС÷ЭД-20, мас.%	Температура стеклования T <sub>g</sub> , °C		Температура диссоциации водородных связей T <sub>d(H...Y)</sub> , °C	Экстремум температуры сшивки T <sub>c</sub> , °C
	до сшивки	после сшивки		
( <b>XIV</b> ) 100÷0	-11	-5	нет	нет
( <b>XV</b> ) 90÷10	-12	18	95	185
( <b>XVI</b> ) 80÷20	-8	25	95	188
( <b>XVII</b> ) 70÷30	-17	34	93	191
( <b>XVIII</b> ) 60÷40	-22	71	94	202
( <b>XIX</b> ) 50÷50	-15	70	90	203
( <b>XX</b> ) 30÷70	-17	60	нет	200

Из результатов следует, что при смешении олигомеров формировались водородные связи, диссоциировавшие при нагревании выше 90 °C. При дальнейшем увеличении температуры протекала реакция между олигомерами, тепловой эффект которой увеличивался при увеличении концентрации ЭД-20 вплоть до 40 мас.%, что косвенно показывало увеличение условной плотности сшивок. Аналогичным образом изменялась и температура стеклования сшитых композиций, демонстрируя аддитивность жесткости сегментов олигомерных цепей различной природы. Учитывая данные ИК-Фурье спектроскопии, предполагалось, что реакция сшивки протекала между фенольными гидроксильными группами эвгенолсодержащих заместителей ЭОСС и эпоксидными циклами ЭД-20 аналогично известным эпоксифенольным композициям (схема 4). Установлено, что концентрации ЭД-20 в композициях более 40 мас.% оказывают пластифицирующий эффект, снижая температуры стеклования сшитых образцов.

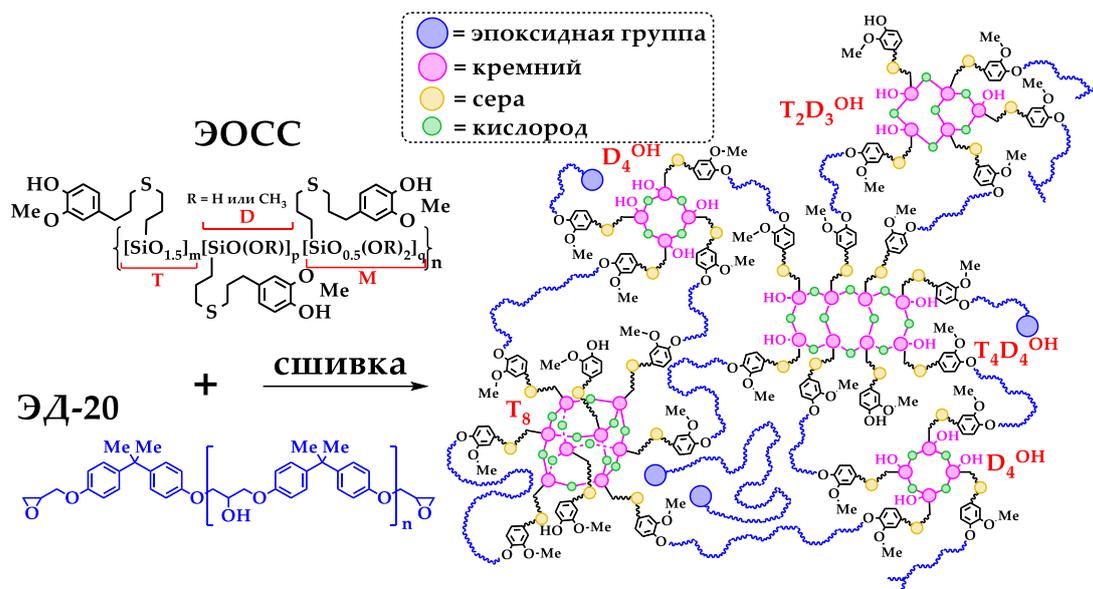


Схема 4 – Предполагаемая реакция сшивки ЭОСС и ЭД-20

Кроме этого, было обнаружено, что сшивка олигомеров протекала и при отсутствии нагревания. При этом на ИК-Фурье спектрах, также как и при высокотемпературном отверждении, наблюдалось расхождение эпоксидных групп. Учитывая отсутствие условий для диссоциации водородных связей, это позволило предположить двойной механизм формирования сетчатых структур с образованием топологических узлов за счет не диссоциирующих водородных связей и реакционных узлов олигомеров.

### 3.3 Морфология поверхности эпоксикремнийорганических покрытий

Анализ микрофотографий СЭМ и элементного картирования продемонстрировал однородное пространственное распределение атомов кремния и серы на поверхности исследуемых покрытий (рисунок 20). Наблюдаемая гомогенность элементного состава на микроуровне свидетельствовала об отсутствии фазовой сегрегации в процессе отверждения соолигомеров. Полученные данные соотносились с результатами ранее проведенных исследований методом оптической интерферометрии, подтверждая формирование монолитной структуры покрытия без признаков макро- и микрогетерогенности как на поверхности, так и в объеме, за исключением микрогеликов, наблюдаемых для всех исследованных образцов в виде включений до 7 мкм.

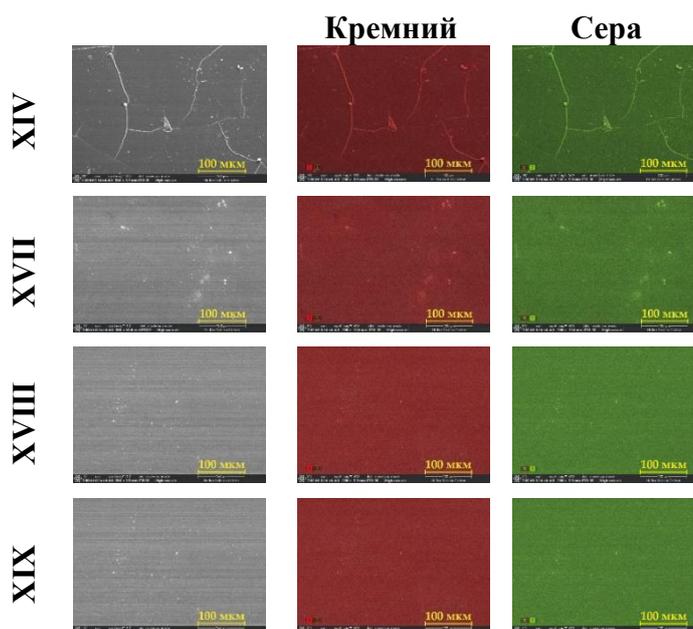


Рисунок 20 – Микрофотографии СЭМ поверхности покрытий с картированием

Также было установлено, что основной вклад в свободную энергию поверхности покрытий  $29.2 \div 29.6$  мДж/см<sup>2</sup> вносит дисперсионная составляющая, а покрытия характеризуются пограничной гидрофобностью (контактный угол  $82 \div 96^\circ$ ).

### 3.4 Эксплуатационные характеристики покрытий

Эксплуатационные характеристики адгезионных покрытий определяли в соответствии с стандартизированными методиками испытаний (таблица 4).

Таблица 4 – Эксплуатационные характеристики покрытий ЭОСС-ХIV÷ЭД-20 (10÷14 мкм)

Композиция ЭОСС÷ЭД-20	Гель-фракция, %	Адгезия, балл			Эластичность при изгибе, мм	Твердость, отн. ед., (маятник А)
		Сталь 08пс	Силикатное стекло	Белая жесь		
100÷0	100	0	0	2	1	0.17
90÷10	98	0	0	0	1	0.19
80÷20	97	0	0	0	1	0.45
70÷30	96	0	0	0	1	0.86
60÷40	93	0	0	0	1	0.90
50÷50	79	0	0	0	1	0.77
30÷70	61	1	0	1	1	0.28

### 3.5 Исследование коррозионного поведения покрытий

Для изучения коррозионного поведения покрытия на стали 08пс были исследованы методом потенциодинамической поляризации в 3.5 мас.% растворе NaCl при  $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ . В качестве сравнительных использовали образцы стальных подложек 08пс, а также стальные подложки 08пс с лаковым покрытием КО-08 (раствор ПФСС в толуоле). Поляризационные профили показаны на рисунке 20. Электрохимические параметры приведены в таблице 5.

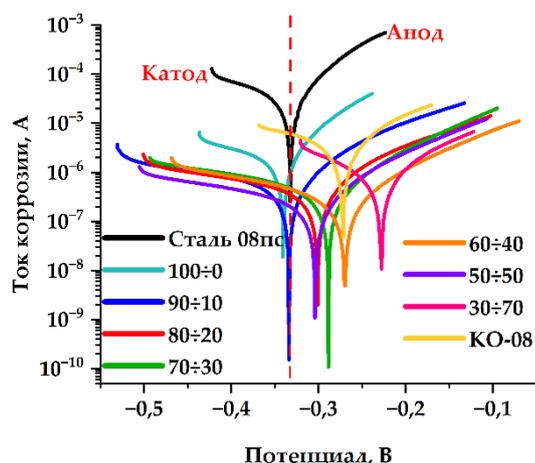


Рисунок 20 – Диаграммы Тафеля

Таблица 5 – Электрохимические параметры образцов

Соотношение ЭОСС÷ЭД20 в покрытии	$i_{\text{corr}}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$E_{\text{corr}}$ , В	$\Omega$ , Ом	ГПКор, мм/год	IE, %
Сталь 08пс	59.4	-0.333	573	1.38	–
100÷0	15.4	-0.341	9101	0.36	74.0
90÷10	9.22	-0.330	41460	0.094	84.5
80÷20	3.16	-0.301	60759	0.032	94.7
70÷30	0.72	-0.289	67143	0.0074	98.8
<b>60÷40</b>	<b>0.48</b>	<b>-0.270</b>	<b>100270</b>	<b>0.0049</b>	<b>99.2</b>
50÷50	0.61	-0.304	101690	0.0062	99.0
30÷70	1.66	-0.237	27738	0.039	97.2
КО-08	58.1	-0.272	7175	1.35	2.2

Анализ данных позволяет заключить, что все покрытия, демонстрировали смешанный тип ингибирования (как катодных, так и анодных реакций) коррозионных процессов с анодным доминированием. Использование покрытий на основе ЭОСС-ХIV÷ЭД-20 для защиты стали 08пс позволяло снизить глубинный показатель коррозии в 3.5-281 раз в зависимости от соотношения компонентов с эффективностью 74–99 % относительно стали 08пс.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие **выводы**:

1. Реакцией гидротииолирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом впервые синтезирован и охарактеризован мономер S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилан. Установлены оптимальные условия его синтеза, заключающиеся в проведении реакции под действием УФ-излучения с использованием фотоинициаторов. Было показано, что количественная конверсия эвгенола достигается после 24 часов протекания УФ-инициированной реакции гидротииолирования.

2. На основе полученного мономера впервые синтезированы и охарактеризованы олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилсесквиоксаны. Показано, что такие условия как метод поликонденсации, рН среды, концентрация мономера, температура и продолжительность реакции синтеза оказывают существенное влияние на состав и архитектуру образующихся олигомеров, что согласуется с общими представлениями о влиянии указанных условий на особенности синтеза широкой номенклатуры олигосилсесквиоксанов. Установлено, что при гидролитической поликонденсации с кислотностью среды  $\text{pH} > 7$  в основном формируются структуры лестничного и каркасного типов; с  $\text{pH} < 7$  формируются преимущественно каркасные структуры; в отсутствие катализатора  $\text{pH} \sim 7$  образуются обогащенные силанольными группами структуры гомологичного ряда  $T_mD_p$  ( $m = 2 \div 4$ ,  $p = 3 \div 6$ ). Выявлено, что при проведении ацидогидролитической поликонденсации в большей степени на строение и степень конденсации оказывает влияние температура протекания реакции, снижение которой со  $117^\circ\text{C}$  до  $95^\circ\text{C}$  приводит к формированию более высокомолекулярных соединений. Выдвинуто предположение о значительном влиянии водородных связей на пространственную стабилизацию объемных эвгенолсодержащих заместителей при атоме кремния, способствующих протеканию реакции конденсации.

3. Впервые получены и охарактеризованы композиции и покрытия на основе синтезированного олигомера и эпоксидной смолы ЭД-20. Установлена молекулярная совместимость олигомеров как при смешении, так и в сформированных покрытиях во всем концентрационном диапазоне. Выявлено, что основной вклад в свободную энергию поверхности покрытий  $29.2 \div 29.6$  мДж/см<sup>2</sup> вносит дисперсионная составляющая, а покрытия характеризуются пограничной гидрофобностью (контактный угол  $82 \div 96^\circ$ ). Показана возможность отверждения полученных эпоксикремнийорганических покрытий как высокотемпературным способом в диапазоне температур от  $150$  до  $205^\circ\text{C}$ , так и без нагревания, предположительно, с формированием физической сетки.

4. Варьирование концентрации олигомеров в эпоксикремнийорганических композициях позволяет управлять эксплуатационными и антикоррозийными свойствами покрытий. Выявлена способность полученных покрытий олигосилсесквиоксанов к ингибированию коррозионных процессов смешанного типа с анодным доминированием. Показано, что использование покрытий на основе композиций с ЭД-20 с концентрацией олигосилсесквиоксана 60 мас.% позволяет эффективно снизить глубинный показатель коррозии более чем в 280 раз по сравнению с незащищенной сталью.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. **Ageenkov A.D.** Synthesis of Novel Eugenol-Containing Polysilsesquioxanes with a Flexible Spacer and Their Use for Functional Anticorrosive Coatings / **A.D. Ageenkov**, I.M. Rozhkov, M.S. Piskarev, M.A. Soldatov // *ChemistrySelect*. – 2024. – Vol. 9, № 37. – e202401623. (**Web of Science, Scopus**).
2. **Ageenkov A.D.** The Influence of Conditions of Polycondensation in Acid Medium on the Structure of Oligosilsesquioxanes with a Novel Eugenol-Containing Substituent / **A.D. Ageenkov**, N.S. Bredov, A.A. Shcherbina [et al.] // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, № 20. – P. 2951. (**Web of Science, Scopus**).
3. **Ageenkov A.D.** Compatibility and Thermal Transitions of Novel Eugenol-Containing Epoxy-Organosilicon Composites / **A.D. Ageenkov**, N.Y. Budylin, A.A. Shcherbina, M.A. Soldatov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2025. – Vol. 74, № 2. – P. 554-557. (**Web of Science, Scopus**).
4. **Агеенков А.Д.** Модифицированные эвгенолом серосодержащие кремнийорганические олигомеры и покрытия на их основе / **А.Д. Агеенков**, А.А. Щербина, М.А. Солдатов // *Полимеры – 2024: Сборник тезисов Девятой Всероссийская Каргинской конференции*, Москва, 01 – 03 июля 2024 года. – Москва: ООО «Месол», – С. 475.
5. **Агеенков А. Д.** Особенности формирования олигосилсесквиоксанов с новым эвгенолсодержащим заместителем / **А.Д. Агеенков**, А.А. Щербина, М.А. Солдатов // *Олигомеры-2024: сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров*, Самара, 09 – 14 сентября 2024 года. – Черноголовка: ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 2024. – С. 26.
6. **Агеенков А. Д.** Эпоксикремнийорганические покрытия на основе олигосилсесквиоксана с новым эвгенолсодержащим заместителем / **А.Д. Агеенков**, А.А. Щербина, М.А. Солдатов // *Актуальные проблемы науки о полимерах: Материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов*, Казань, 23 – 26 сентября 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 481-483.
7. **Консурова С.А.** Получение ковалентно-привитых олигоорганосилоксановых слоёв на поверхности полимерных покрытий / **С.А. Консурова**, **А.Д. Агеенков**, М.А. Солдатов // *Супрамолекулярные системы на поверхности раздела. Стратегическая сессия по повышению квалификации управленческой команды и профессорско-преподавательского состава Передовой инженерной школы Химического инжиниринга и машиностроения: Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции*, Туапсе, 25 – 29 сентября 2023 года / Под редакцией О. А. Райтмана, Д. Н. Тюрина. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2023. – С. 34.
8. **Консурова С.А.** Формирование привитых полиорганосилоксановых слоёв на поверхности фенолформальдегидных покрытий / **С.А. Консурова**, **А.Д. Агеенков** // *Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023»* / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2023. ISBN 978-5-317-06952-0.