

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(МИНОБРНАУКИ РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ им. Н.С. ЕНИКОЛОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСПМ РАН)

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70
Тел./факс: (495) 335-91-00
Факс: (495) 718-34-04
e-mail: dir@ispm.ru
ИНН 7728021249 ОГРН 1037739764171 ОКПО 02699257

№ 12114-02.2115/234

на № _____

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Агеенкова Александра Дмитриевича на тему:
«Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны и покрытия на их основе»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Научный интерес к функциональным кремнийорганическим полимерам, в частности к олигоорганосилсесквиоксанам, вполне естественен и связан с уникальными физико-химическими характеристиками материалов на их основе, которые обусловлены широкими возможностями комбинирования силоксановых связей и органических заместителей при атоме кремния, и большим архитектурным разнообразием получаемых продуктов. Это в значительной степени определяет области практических применений кремнийорганических полимеров в различных областях науки и техники в качестве матриц, нанонаполнителей, мембран, адгезионных покрытий и др.

Известно, что эвгенол является носителем ряда ценных свойств, среди которых отмечаются антиоксидантная и противомикробная активности, противокоррозионные и негорючие свойства. Однако использование его в качестве структурного модификатора кремнийорганических пленкообразующих материалов к настоящему времени не получило широкого распространения по ряду технологических и экономических причин.

Диссертационное исследование Агеенкова А.Д. посвящено реализации новых подходов для функционализации кремнийорганических соединений эвгенолом, и выявлению влияния условий синтеза олигомеров при поликонденсации функционализированного эвгенолом меркаптоалкилтриалкоксисилана на структуру и свойства формирующихся олигомеров.

Таким образом **выбор объектов исследования является обоснованным, а актуальность** тематики диссертационного исследования Агеенкова А.Д. **соответствует принципам устойчивого развития** полимерной отрасли и **подтверждается как фундаментальными предпосылками, так и перспективой практического применения.**

Научная новизна диссертационного исследования **не вызывает сомнений.** Соискателем впервые получены новые соединения, включая мономер $S-[(\text{п-гидрокси-м-метокси})\text{фенилпропил}]\text{меркаптопропил-триметоксисилан}$ и олиго- $S-[(\text{п-гидрокси-м-метокси})\text{фенилпропил}]\text{меркаптопропилсилсесквиоксаны}$ на его основе, а также функциональные защитные покрытия. Для рассматриваемых в диссертационной работе объектов Агеенков А.Д. также впервые исследовал влияние таких условий как рН среды при гидролитической поликонденсации, и концентрацию функционализированного мономера, продолжительность синтеза и температуру реакции при ацидогидролитической поликонденсации на архитектуру образующихся олигоорганосилсесквиоксанов; а также исследовал взаимосвязь «структура-свойства» функционализированных эвгенолом олигосилсесквиоксанов.

Теоретическая и практическая значимость с одной стороны обуславливается выявлением взаимосвязи между условиями проведения поликонденсации и строением образующихся олигомеров, а с другой – получением ряда новых ранее не описанных соединений (мономера и олигомеров). Это расширяет номенклатуру полимерных материалов на их основе. Практическая значимость заключается в разработке новых орго-

неорганических покрытий высокотемпературного и «холодного» отверждения с высокими эксплуатационными характеристиками и хорошими антикоррозионными свойствами.

Структура и объем диссертации

Диссертационное исследование Агеенкова А.Д. имеет традиционную структуру. Оно изложено на 163 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и обозначений, списка литературы (249 наименований). Диссертация включает в себя 13 таблиц, 46 рисунков и 32 схемы.

Во введении дана общая характеристика диссертационного исследования; отмечена актуальность и степень разработанности темы; выбраны объекты исследования и постановлены цели и задачи. Приведены положения, выносимые на защиту, вклад соискателя, обоснована методология и инструментальные методы исследования. полученных результатов. По основным результатам диссертационного исследования опубликованы 3 статей в профильных журналах, рецензируемых в системе Web of Science и Scopus. Апробация работы осуществлена на 5 конференциях, в том числе с международным участием.

Обзор литературы (глава 1) состоит из пяти разделов, дающих представление о степени разработанности темы. В них приведены литературные данные, иллюстрирующие богатые возможности использования эвгенола, выбранного диссертантом в качестве основного объекта исследования, для проведения различных химических реакций. Проанализированы данные по применению модифицированных эвгенолом кремнийорганических соединений, влияние условий получения олигоорганосилсесквиоксанов. Приведены данные по совместимости кремнийорганических и эпоксидных полимеров, что является важным для практического применения разрабатываемых гибридных материалов. Обзор литературы большой, добротный по объему цитированной литературы,

написан хорошим научным языком и логично оканчивается выводами, из которых очевидна актуальность и мотивация постановки диссертационного исследования.

В **обсуждении результатов** (глава 2) соискателем представлены результаты проведенного исследования. В разделе 1 описаны особенности синтеза нового мономера по реакции гидротиолирования. Гидротиолирование 3-меркаптопропилтриметоксисилана эвгенолом производилось как с использованием УФ-инициатора, так и с использованием термоинициатора. Исследована кинетика радикального УФ-инициированного гидротиолирования, в результате чего было показано, что реакция завершается после 24 часов синтеза с количественным выходом. Интересные результаты получены при попытке использования для вещественного радикального термоинициатора АИБН. Как оказалось, реакция гидротиолирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (3-МПТМС) в этих условиях не протекает. Причина этого эффекта детально изучена диссертантом. После блокирования фенольной и метокси-групп эвгенола по реакции Пирса-Рубинштайна в тех же условиях наблюдалось успешное присоединение $-SH$ групп 3-МПТМС к двойным связям молекул эвгенола. На этом основании автором сделан обоснованный вывод о том, что фенольный фрагмент активно реагирует с генерируемыми из АИБН свободными радикалами, ингибируя целевую реакцию гидротиолирования. Структура синтезированных соединений подтверждена с использованием методов 1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Во втором разделе исследовано влияние условий получения олигомеров традиционными способами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации. С использованием методов ЯМР и масс-спектрометрии MALDI-TOF продемонстрировано различие в архитектуре формируемых олигосилсесквиоксанов в зависимости от pH среды при гидролитической поликонденсации $S-[(p\text{-гидрокси-}m\text{-метокси)фенилпропил}]$ меркаптопропилтриметоксисилана. Было установлено, что при $pH > 7$ формируются олигомеры

преимущественно лестничного (T_6D_4 , T_8D_3) и каркасного строения (T_8 , T_{10} , T_{12}), при $pH < 7$ преимущественно открытого каркасного строения T_4D_2 , T_6D , T_8D , T_6D_2 , а при $pH \sim 7$ в отсутствие катализатора формируется гомологический ряд олигомеров T_nD_m ($n=2:4$, $m=3:6$). Аналогичным образом исследованы и особенности синтеза олигомеров при поликонденсации в среде уксусной кислоты. Показано влияние концентрации мономера в системе, продолжительности синтеза и температуры реакции на архитектуру и общую степень конденсации α олигомеров.

В третьем разделе исследованы свойства синтезированных олиго- S -[(p -гидрокси- m -метокси)фенилпропил]меркапто-пропилсилсесквиоксанов.

Приведены результаты термических и реологических исследований. Синтезированные олигомеры имеют значения температуры стеклования ниже нуля по шкале Цельсия, и умеренные значения температуры начала термической деструкции в инертной атмосфере ($TG_{5\%} \sim 293-327^\circ C$). На основании данных состава выделяющихся при пиролизе газообразных продуктов соискателем предложена схема разложения олигомеров. Реокинетические исследования демонстрируют способность олигомеров к отверждению за счет поликонденсации до глубоких степеней при высоких температурах ($150-190^\circ C$).

Четвертый раздел посвящен получению и исследованию свойств новых гибридных эпокси-кремнийорганических композиций и покрытий на их основе. В качестве объектов выбран промежуточный по содержанию T -звеньев эвгенолсодержащий олигосилсесквиоксан и коммерчески доступная эпоксидная смола ЭД-20. Методом интерферометрии оценена совместимость синтезированного силсесквиоксанового олигомера и ЭД-20. Было установлено неограниченное смешение в температурном диапазоне от $+25^\circ C$ до $+130^\circ C$ основных компонентов с включением небольшого количества нерастворимой фракции в виде дискретных частиц микронного размера, не оказывающих влияния на целевые свойства покрытия.

При исследовании температурных переходов композиций с различным соотношением синтезированного олигосилсесквиоксана и ЭД-20 обнаруживаются температуры стеклования, и сшивки. Сделано предположение о двойном механизме сшивки как за счет химической реакции между эпоксидными группами ЭД-20 и фенольными группами эвгенолсодержащего заместителя синтезированного олигосилсесквиоксана, так и за счет образования физической сети топологических узлов благодаря водородным связям.

Далее приведены результаты исследования морфологии и свойств структуры покрытий. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено равномерное распределение компонентов в покрытии. Исследована стойкость покрытий к коррозии в разных условиях, в том числе, при изменении показателя pH среды, что является практически значимым для дальнейшего развития тематики в практическом аспекте. Показано, что наиболее высокая антикоррозионная способность достигается при содержании кремнийорганического компонента 60 мас.%. Подобные покрытия могут быть оценены как имеющие перспективу практического использования в области коррозионной защиты.

Таким образом Агеенковым А.Д. осуществлено большое по объему комплексное научное исследование, включающее в себя синтез нового мономера, нахождение оптимальных условий его синтеза, получение новых олигомеров и установление влияния условий синтеза на химическое строение и структуру продуктов, исследование свойств синтезированных олигомеров, исследование свойств гибридных эпоксикремнийорганических композиций и функциональных защитных покрытий на их основе с высокими характеристиками.

В Экспериментальной части (глава 3) подробно описаны все использованные в диссертационном исследовании методы анализа, методики синтеза необходимых соединений, методики получения композиций и покрытий. Представлены физико-химические характеристики всех

синтезированных соединений. Следует отметить достаточно широкий арсенал использованных инструментальных методов для характеристики объектов исследования.

В Заключение логично сформулированы выводы по проведенному исследованию и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационного исследования.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В автореферате имеется указание на то, что отверждение может происходить при комнатной температуре, при этом не приведены данные, которые позволили бы сравнить свойства покрытий, отвержденных в разных условиях.

2. При оценке антикоррозионной способности новых гибридных покрытий следовало бы привести также данные для обычно применяемых на практике защитных покрытий.

3. «...Влияние методов поликонденсации...» (применительно к гидролитической и ацидолитической полимконденсации)- терминологически не вполне корректная фраза, более правильно – «...способов проведения поликонденсации...»).

4. При обсуждении зависимости температуры стеклования композиций от состава автор использует термин «пластификация» во всем диапазоне составов. С нашей точки зрения, это не вполне корректно. По смыслу термина, пластифицирующее действие относится только к добавке; оно проявляется и оценивается по снижению температуры стеклования T_g в присутствии добавки по сравнению со значением T_g для полимера без добавки. При большом содержании пластификатора понятие добавки теряет смысл.

5. Отнесение слабо выраженного максимума на к «температуре диссоциации водородных связей» терминологически не совсем точно, так как образование и диссоциация собственно водородных связей – не фазовый переход первого рода. Диссоциация – обратимый процесс, описываемый

константой равновесия и ее зависимостью от температуры. Речь идет о скорее о частичном размораживании сегментальной подвижности в областях, связанных водородными связями.

6. В диссертационной работе имеются неудачные выражения и редакционные ошибки, которые, впрочем, не заслуживают специального разбора.

Указанные замечания, в основном, имеют редакционный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

Таким образом, научно-квалификационная работа Агеенкова Александра Дмитриевича представляет собой целостное законченное научное исследование.

Актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также полученные результаты не вызывают сомнений. Работа имеет четкую структуру, отличается логичным и доступным изложением материала.

Считаю, что диссертация на тему: «Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны и покрытия на их основе» соответствует п.2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», п.4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов», п.9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта научной

специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения», и полностью отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор Агеенков Александр Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),

главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией №3 (термостойких термопластов)

Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Институт синтетических полимерных

материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Кузнецов Александр Алексеевич

Подпись проф. Кузнецова А.А. з

Ученый секретарь ИСПМ РАН

к.х.н. Гетманова Е.В.



24.08.2025

М.П.

Индекс, почтовый адрес места работы:

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Рабочий e-mail: kuznetsov@ispm.ru

Рабочий телефон: +7 (495) 332-58-27