

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

Введение новых функциональных заместителей в молекулы кремнийорганических соединений на протяжении длительного времени сохраняет свою актуальность, что обуславливается значительным интересом к данной задаче как со стороны химии полимеров, так и со стороны полимерного материаловедения, в частности в области разработки адгезионных органо-неорганических покрытий. Проведение вторичных функционализаций открывает перспективы для целенаправленного управления структурой кремнийорганических полимеров, а также для создания новых материалов на их основе с заданными физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Важным аспектом проведения подобных модификаций является и теоретическое описание влияния природы органического заместителя при атоме кремния в трехфункциональных органосиланах на состав и строение получаемых олигоорганосилесквиоксанов, что является весьма затруднительным из-за низкой селективности реакции поликонденсации.

Особую значимость в современных условиях приобретает и использование сырья растительного происхождения для проведения функционализаций, а также применение энерго- и ресурсосберегающих подходов к модификации кремнийорганических соединений. Данная тенденция обуславливается как ужесточением экологических нормативов, так и общей ориентацией научных исследований на принципы устойчивого развития.

В качестве модifikатора кремнийорганических соединений Агеенковым А.Д. был предложен эвгенол, обладающий рядом характерных свойств, включая антиоксидантную активность и противокоррозионное действие, что подтверждено многочисленными исследованиями. Следует отметить, что ранее введение эвгенола в структуру гидридсодержащих линейных и циклических силоксанов было реализовано посредством реакций каталитического гидросилилирования и Пирса-Рубинштайна, тогда как в хлорсодержащие силоксаны его включение проводилось методом конденсации. В своей работе Агеенков А.Д. предложил подход, заключающийся в модификации эвгенолом меркаптоалкилтриаллоксисилана по реакции гидротиолирования с последующей поликонденсацией функционализированного мономера.

С учетом вышеизложенного стоит отметить, что тема диссертационного исследования, представленная соискателем Агеенковым А.Д. на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, является актуальной.

Диссертационная работа Агеенкова А.Д. имеет традиционную структуру и компоновку, изложена на 163 страницах машинописного текста, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка использованных источников (249 наименований), списка сокращений и обозначений. Диссертация содержит 13 таблиц, 46 рисунков и 32 схемы.

Во введении дана общая характеристика диссертационного исследования. Емко и четко сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования. Хорошо обоснован выбор объектов исследования. Основные результаты диссертации получили полное отражение в 3 статьях в журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus. Апробация результатов осуществлена на 5 научных конференциях, в том числе с международным участием.

Литературный обзор (глава 1) состоит из пяти разделов. В первом разделе (1.1) проанализированы источники, посвященные реакционной способности и условиям функционализации эвгенола, продемонстрированы некоторые аспекты применения модифицированных эвгенолом субстратов в качестве функциональных материалов. Во втором разделе (1.2) представлены особенности модификации эвгенолом кремнийорганических соединений по реакциям гидросилилирования, Пирса-Рубинштайна и конденсации. Показаны возможные сферы применения функционализированных эвгенолом кремнийорганических соединений в качестве полимерных матриц, нанонаполнителей, адсорбентов и др. Третий раздел (1.3) посвящен особенностям синтеза и строения олигоорганосилsesквиоксанов; проанализировано влияние условий поликонденсации органосиланов и природы органических заместителей при атоме кремния на состав и строение образующихся олигомеров. В четвертом разделе (1.4) проанализирована молекулярная совместимость эпоксидных и кремнийорганических олигомеров. В пятом разделе (1.5) представлены выводы соискателя по проведенному литературному обзору, отражающие актуальность темы диссертационной работы. Отдельно следует отметить, что возраст использованных при написании литературного обзора источников, составляет от 0.5 до 65 лет, и в основном колеблется в пределах 2-6 лет, что охватывает широкий спектр ранее проведенных исследований.

В обсуждении результатов (глава 2) описаны собственные результаты Агеенкова А.Д., которые представлены в виде четырех разделов. Следует отметить, что обсуждение результатов изложено в логичной последовательности. *В первом разделе* (2.1) демонстрируются особенности получения *S*-[(п-гидрокси-*m*-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтри- метоксисилана по реакции радикального гидротиолирования эвгенола 3-меркаптопропилтритометоксисиланом с использованием УФ- и термоинициатора. Изучены кинетические аспекты УФ-инициированного гидротиолирования. Показано, что реакция протекает региоселективно с практически количественным выходом. При этом достижение аналогичных показателей при использовании термоинициатора становится возможным исключительно при блокировании фенольных групп эвгенола. *Во втором разделе* (2.2) соискатель продемонстрировал взаимосвязь между условиями гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функционализированного эвгенолом мономера и особенностями состава, строения и свойств образующихся олигосилесквиоксанов. Агеенков А.Д. показал, что оптимальными с точки зрения высокой степени конденсации олигомеров являются условия, включающие в себя использование катализатора основного характера (при гидролитической поликонденсации), и снижение температуры до 95 °С (при ацидогидролитической поликонденсации). При этих условиях формировались, в основном, олигомеры каркасного и лестничного типов. Продемонстрированы термические и реологические характеристики синтезированных эвгенолсодержащих олигосилесквиоксанов. Благодаря широкому спектру использованных аналитических методов для установления строения, состава и свойств олигомеров даны исчерпывающие выводы, объясняющие природу данных явлений, что хорошо согласуется с результатами ранее проведенных исследований. *В третьем разделе* (2.3) соискателем исследованы термические и реологические характеристики новых олигомеров. Продемонстрирована возможность высокотемпературного отверждения за счет поликонденсации до более глубоких степеней. Показано, что синтезированные олигомеры находятся в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре (от -7 до -10 °С), а их термостабильность в инертной атмосфере умеренная (от 293 до 327 °С). *Четвертый раздел* (2.4) посвящен получению композиций на основе синтезированных олигомеров и коммерчески доступной смолы ЭД-20, органо-неорганических адгезионных покрытий на основе композиций, и исследованию функциональных свойств последних. Главным образом было показано эффективное использование в качестве адгезионных покрытий композиций, содержащих 60 мас.% синтезированного эвгенолсодержащего олигосилесквиоксана, обеспечивающих хорошие эксплуатационные свойства и противокрэзионную стойкость.

В экспериментальной части (глава 3) подробно описаны все используемые реагенты и материалы, методики синтеза соединений; подробно охарактеризованы все полученные соединения, а также представлены методики и методы исследования мономера, олигомеров, композиций и покрытий, а именно спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопия, ГХ-МС, MALDI-TOF масс-спектроскопия, ГПХ, ДСК, ТГА, интерферометрия оптического клина, СЭМ, потенциодинамические исследования коррозионной стойкости, а также стандартизированные методики исследования адгезионных покрытий. Современный арсенал аналитических методов обеспечивает возможность минимизации неопределенности и предотвращения непредвиденных результатов на всех этапах диссертационного исследования.

В заключении соискателем логично сформулированы выводы по полученным результатам, не противоречащие здравому смыслу и положениям, выносимым на защиту, а также свидетельствующие о достижении цели и решении поставленных задач в рамках диссертационного исследования.

Научная новизна и основные выводы проделанной работы сводятся к следующему:

– впервые синтезирован и охарактеризован мономер *S*-[(*p*-гидрокси-*m*-метокси)фенилпропил]меркаптопропилtrimетоксисилан на основе эвгенола и 3-меркаптопропилtrimетоксисилана; изучены особенности радикального гидротиолирования с использованием двух механизмов инициирования – УФ- и термического инициирования; показано, что практически количественный выход модифицированного эвгенолом мономера достигается после 24 часов протекания реакции УФ-инициированного гидротиолирования с использованием эквимолярных количеств прекурсоров; в то же время было показано, что использование термических инициаторов (на примере АИБН) требует дополнительного блокирования OR ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) групп эвгенола, что обуславливается эффектами заместителей в положениях 1,2.

– на основе полученного мономера традиционными способами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации впервые синтезированы и охарактеризованы олиго-*S*-[(*p*-гидрокси-*m*-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилесквиоксаны; установлена взаимосвязь между условиями проведения реакций поликонденсации *S*-[(*p*-гидрокси-*m*-метокси)фенилпропил]меркаптопропилtrimетоксисилана (рН среды при гидролитической поликонденсации, и концентрацией мономера, продолжительностью синтеза и температурой реакции при ацидогидролитической поликонденсации) и составом, структурой и свойствами образующихся олигомеров; установлена умеренная термостабильность синтезированных эвгенолсодержащих олигомеров в инертной атмосфере (от 293 до 327 °C);

– впервые получены и охарактеризованы гибридные адгезивы на основе синтезированных олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилесквиоксанов с эпоксидным олигомером ЭД-20 и покрытия на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы обуславливается установлением соискателем взаимосвязи между условиями получения олигомеров и их структурой и свойствами, что позволит лучше понимать конденсационные процессы триалкооксисилианов; получением ряда новых неблокированных высокофункциональных кремнийорганических соединений (мономера и олигомеров), которые могут быть использованы как для дальнейшего молекулярного проектирования кремнийорганических соединений посредством реакций дегидросочетания, о-деметилирования, о-глицидирования, аллилирования, алcoxилирования, гидроксиэтилирования, ацилирования и др., так и расширением номенклатуры гибридных эпоксикремнийорганических композиций и адгезионных покрытий на их основе, обладающих выраженной защитной функцией.

Автореферат диссертации содержит изложение основных положений, результатов исследования и выводов работы, а также перечень публикаций по теме исследования.

Несомненным преимуществом диссертационной работы Агеенкова А.Д. является представление целостного исследования, охватывающего все этапы разработки функциональных покрытий – от синтеза исходного мономера до получения конечного продукта в виде адгезионных покрытий.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, ее выводы, теоретическая и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания

1. Чем обусловлена низкая интенсивность процесса УФ-инициированного гидратолирования евгенола (полная конверсия при 24 часах)?
2. В экспериментальной части для продуктов, описанных в разделах 3.3.2 и 3.3.3 отсутствуют выходы и данные физико-химических методов анализа (ИК-, ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопия, масс спектрометрия).
3. Почему не проведена очистка полимерных продуктов от низкомолекулярных соединений (например переосаждением)?
4. Диссертантом не проведен сравнительный анализ процессов гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации исходного мономера.

5. На сколько корректно определять мольные соотношения структурных звеньев в олигомерах методом ^{29}Si ЯМР-спектроскопии без применения специальных методик регистрации и релаксантов?

6. Диссертантом не проведен сравнительный анализ свойств гибридных материалов, полученных в данной работе, с продуктами классического отверждения смолы ЭД-20.

Указанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, а больше имеют рекомендательный и дискуссионный характер.

Научно-квалификационная работа Агеенкова Александра Дмитриевича представляет собой целостное законченное исследование, и оставляет положительное впечатление, а ее актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также полученные результаты не вызывают сомнений. Работа отличается четкой структурой, логичным и доступным изложением материала.

Считаю, что диссертация на тему: «Эвгенолсодержащие олигосилесквиоксаны и покрытия на их основе» 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

кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), старший научный сотрудник лаборатории, заведующий лабораторией №304 Кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

«19» 08 2025 г.

Анисимов Антон Александрович

Подпись Анисимова А.А. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Гулакова Е.Н.



М.П.

Индекс, почтовый адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Рабочий e-mail: lagina@ineos.ac.ru

Рабочий телефон: +7 (499) 135-92-02