

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Голубева Артема Андреевича на тему «Новые УФ-отверждаемые алкидно-силоксановые пленкообразующие материалы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 –

Высокомолекулярные соединения.

В современной химии полимеров фотоиницируемая тиол-еновая «клик»-реакция является одним из наиболее перспективных методов получения гибридных материалов, в том числе высокомолекулярных. Ее ключевые преимущества – высокая селективность, универсальность, эффективность и возможность проведения в мягких условиях. Особый интерес представляет применение тиол-содержащих кремнийорганических соединений, которые открывают новые возможности в разработке функциональных материалов. Реакция гидротиолирования служит эффективной альтернативой классическому гидросилилированию, поскольку протекает при более мягких условиях. Это делает ее особенно востребованной для синтеза полиорганосилоксанов различной архитектуры – линейных, разветвленных и сшитых.

В работе Голубева Артема Андреевича изучено применение γ -меркаптопропилсилсесквиоксана (многофункционального тиол-содержащего соединения) для получения гибридных алкидно-силоксановых покрытий. В ходе исследования проводилось взаимодействие тиольных групп с двойными связями в жирнокислотных остатках алкидного олигомера, что позволило получить новые гибридные полимерные материалы с улучшенными свойствами. Особое внимание в работе уделено влиянию структуры алкидного олигомера на кинетику реакции отверждения алкидно-силоксановых композиций. А также роли содержания силоксанового компонента в формировании свойств конечных гибридных покрытий. Проведенные исследования имеют важное практическое значение для разработки новых

функциональных покрытий с заданными характеристиками, что определяет **научную новизну и актуальность** диссертационной работы.

Помимо исследования алкидно-силоксановых гибридных полимеров и методов их синтеза, в диссертационной работе представлен полноценный цикл получения исходных олигомеров с их последующей характеристикой. Синтезированные алкидные олигомеры и меркапто-олигоорганосилоксан были тщательно изучены методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также гелепроникающей хроматографии (ГПХ). Такой комплексный подход позволил: подтвердить структурную целостность полученных соединений; исключить «эффект чёрного ящика» при интерпретации свойств конечных материалов; обеспечить воспроизводимость синтеза и достоверность результатов. Это подчёркивает системность проведённого исследования и его соответствие современным стандартам научной работы в области полимерной химии.

Структура диссертации включает следующие разделы: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы. Научная работа выполнена на высоком уровне: она логично структурирована, включает 172 страницы основного текста, 91 иллюстрацию, 15 таблиц и обширный библиографический список из 208 источников.

Во введении диссертационной работы четко обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, выделены элементы научной новизны, а также теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Апробация исследования осуществлялась через выступления на международных и всероссийских научных конференциях, а также путем публикации результатов в рецензируемых изданиях. Проведенная апробация и публикационная активность автора полностью соответствуют установленным требованиям к кандидатским диссертациям.

Проведенный литературный обзор включает обширный пласт исследовательских работ, касающихся основных направлений исследования:

методов синтеза и анализа характеристик алкидных, силоксановых и их гибридных олигомерных соединений, разработке фотоиницируемых полимерных композиций, а также использования тиол-енового механизма присоединения для структурной модификации и процессов сшивания различных полимерных матриц.

В экспериментальном разделе детально описаны: используемые соединения, методики синтеза полимеров, технологии получения покрытий и методы анализа. Все методики приведены с достаточной детализацией для воспроизведения.

Глава «Обсуждение результатов» содержит систематизированное изложение и анализ экспериментальных данных, отражающих ключевые аспекты проведенного исследования. В разделах 3.1-3.3 приведена характеристика синтезированных олигомеров, предназначенных для разработки УФ-отверждаемых пленкообразующих материалов. Структура олигомеров подтверждена методами ЯМР, ИК-спектроскопии и ГПХ, что обеспечивает их достоверную идентификацию.

В разделе, посвященном изучению совместимости олигомеров, представлены результаты исследований, проведенных методом оптической интерферометрии. Установлено, что все синтезированные олигомеры демонстрируют неограниченную взаимную смешиваемость как при комнатной температуре, так и при 140 °С. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования данных олигомеров для создания полимерных материалов.

Результаты исследования совместимости при повышенной температуре (140 °С) подтверждают, что термическое воздействие не приводит к существенным изменениям в поведении системы, что важно для корректной оценки эксплуатационных характеристик композиций. Однако следует отметить, что выводы автора справедливы исключительно в рамках анализа фазового состава систем. Для более полной характеристики необходимо

дополнительное исследование химической структуры олигомерных смесей и их молекулярно-массовых характеристик.

Раздел 3.6 посвящен исследованию кинетики отверждения алкидно-силоксановых систем. Результаты демонстрируют значительное ускорение формирования гибридного покрытия при увеличении концентрации меркапто-олигоорганосилоксана (OOS). Параллельно изучено влияние структурных особенностей алкидного олигомера на процесс отверждения.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что гиперразветвленный алкидный олигомер характеризуется повышенной реакционной способностью по отношению к OOS. Гель-золь анализ подтвердил образование значительной гель-фракции в композициях на основе как пентафталевого, так и гиперразветвленного алкидных олигомеров.

Также внимание уделено влиянию ТГМ-3 как активного разбавителя. Наблюдаемое ускорение отверждения гиперразветвленной алкидно-силоксановой системы автор объясняет различием в константах скорости реакции OOS с НА и ТГМ-3, что связано с разной природой двойных связей и их стерической доступностью. Данное предположение согласуется с современными представлениями о механизмах подобных превращений. Однако следует учитывать потенциальную возможность конкурентного процесса гомополимеризации ТГМ-3 в условиях фотополимеризации, что требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Практическую значимость диссертационной работы представляет разработка водоразбавляемой УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции, изложенная в соответствующем разделе. В ходе исследования проведен детальный сравнительный анализ различных технологий эмульгирования и влияния температурного фактора на формирование стабильных эмульсионных систем. Экспериментальные данные демонстрируют, что наиболее стабильные и технологически пригодные эмульсии образуются при использовании метода прямого эмульгирования при

оптимальной температуре 60°C. Полученные результаты имеют важное значение для разработки экологически безопасных лакокрасочных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В разделах 3.8-3.10 диссертационной работы представлены результаты комплексного исследования гибридных алкидно-силоксановых полимеров, синтезированных методом фотоинициируемой тиол-еновой «клик»-реакции. Проведенный анализ выявил существенное влияние концентрации олигоорганосилоксана и структурных особенностей алкидного олигомера на ключевые характеристики материалов: термическую стабильность, гидрофобные свойства и эксплуатационные параметры покрытий.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что повышение содержания OOS в композициях приводит к значительному улучшению термической стойкости и эксплуатационных характеристик покрытий. При этом гидрофобность системы демонстрирует более сложную зависимость, определяемую не только концентрацией силоксанового компонента, но и спецификой молекулярной структуры алкидного фрагмента. Наблюдаемые закономерности полностью согласуются с современными теоретическими представлениями о взаимосвязи структуры и свойств гибридных органо-неорганических материалов, что подтверждает научную обоснованность полученных результатов.

В заключении сформулированы обобщающие положения, обладающие выраженной научной новизной и практической ценностью. Комплекс представленных результатов объективно свидетельствует о достижении целевых показателей исследования и успешном выполнении всех этапов поставленных научных задач.

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

К работе имеются следующие замечания:

1. На странице 40 литературного обзора говорится о ступенчатом механизме реакции тиол-еновой «клик»-реакции. Известно, что реакция радикального гидротиолирования – цепной процесс с классическими стадиями инициирования, роста цепи и обрыва цепи. Что подразумевается под ступенчатым механизмом?
2. Термогравиметрический анализ (ТГА) полученных соединений и материалов проводился только в инертной среде. Проведение данного анализа на воздухе дало бы больше информации о термических характеристиках исследуемых объектов, особенно с точки зрения практического применения.
3. В случае ЯМР-спектров олигомеров НР и НА (рисунки 41 и 42) сравнение проводилось в разных растворителях, что может приводить к незначительному смещению сигналов. Для повышения точности интерпретации данных целесообразно было бы использовать единый растворитель, либо обосновать выбор различных сред для анализа.
4. Почему не использовали безрастворные составы смол ООС и растворные НАС? Это позволило бы лучше сравнить особенности структуры алкидных смол, используемых в композициях.
5. Почему использовалась только одна смола ООС? Использование ООС смол с другим содержанием функциональных групп, структурных звеньев и молекулярных масс могло бы позволить получить покрытия с еще более улучшенными свойствами, например с меньшей температурой стеклования, что позволило бы их рассматривать как перспективные материалы для применения не только в субарктических, но и арктических регионах.
6. Проводился ли количественный анализ остаточных Si-OH групп. Это важно, т.к. различное содержание этих групп может оказывать существенное влияние на эксплуатационные характеристики как

конечного материала, так и свойств самой композиции (вязкость, срок хранения).

7. Стр. 95: «Следовательно, физический размер макромолекулы НА будет превосходить размер макромолекулы Alk при условии одинаковой молекулярной массы, что, вероятно, и объясняет разницу в пропускающей способности композиций». Молекулы сверхразветвленных полимеров имеют плотную глобулярную структуру, соответственно физический размер молекулы НА должен быть меньше его Alk аналога.
8. Пробовалось ли термическое инициирование используемых композиций?

Приведенные замечания затрагивают лишь отдельные вопросы и не влияют на общую научную ценность работы, ее практическую значимость и достоверность сделанных заключений.

Диссертационная работа Голубева Артема Андреевича «Новые УФ-отверждаемые алкидно-силоксановые пленкообразующие материалы», представленная к защите на соискание степени кандидата химических наук, представляет собой завершенное и целостное научное исследование. Работа отличается четкой структурой и ясным изложением материала. Поставленные автором задачи успешно решены, а полученные результаты прошли апробацию в высокорейтинговых рецензируемых журналах и были представлены на профильных научных конференциях. Экспериментальная часть исследования выполнена с использованием современного аналитического оборудования, что гарантирует достоверность данных и возможность их воспроизведения. Таким образом, считаю, что диссертация на тему «Новые УФ-отверждаемые алкидно-силоксановые пленкообразующие материалы» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский

химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора № 103 ОД от 14.09.2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Голубев Артем Андреевич достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

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

«19» 08 2025 г.

Темников Максим Николаевич

Подпись Темникова М.Н. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Гулакова Е.Н.

Индекс, почтовый адрес места работы:

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

Рабочий e-mail: larina@ineos.ac.ru; temniko

m.

Рабочий телефон: +7 (499) 135-92-02