

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.

На протяжении многих лет значительная часть исследований в области высокомолекулярных соединений посвящена синтезу полимеров и композитов с заранее заданными свойствами. В условиях технологического прогресса перед наукой стоит задача создания усовершенствованных полимерных материалов, обладающих более высокими показателями, чем традиционные решения. Решение этой задачи достигается не только подбором химических соединений для синтеза, но и оптимизацией условий проведения реакций. Особый интерес исследователей вызывает тиол-еновая «клик»-реакция, которая уже позволила в значительной степени отказаться от сложных каталитических систем при получении как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных органических соединений.

Целью рецензированной кандидатской диссертации Голубева А.А. как раз и являлась разработка и комплексное исследование новых гибридных алкидно-силоксановых покрытий, полученных методом фотоинициируемой тиол-еновой «клик»-реакции на основе УФ-отверждаемых композиций различного состава. **Актуальность** выбранной темы не вызывает сомнений, поскольку работа направлена на решение важной научно-практической задачи – разработку инновационного подхода к разработке гибридных алкидно-силоксановых полимерных покрытий с использованием перспективной фотохимической методики.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, включающую: введение, литературный обзор, описание методик синтеза и исследований, раздел результатов с их интерпретацией, заключение, библиографический список, а также перечень сокращений и условных обозначений. Исследование отличается четкой логикой изложения и содержит – 172 страницы текста, 91 иллюстрацию, 15 таблиц и обширный библиографический список,

включающий 208 источников отечественной и зарубежной научной литературы.

Литературный обзор охватывает значительный массив современных научных публикаций, посвященных ключевым аспектам исследования: синтезу и характеристике свойств алкидных, силоксановых и алкидно-силоксановых олигомеров, разработке фотоотверждаемых полимерных материалов, а также применению тиол-еновой «клик»-реакции для модификации и отверждения различных полимерных систем.

Экспериментальная часть содержит исчерпывающие сведения о свойствах исходных веществ, детально описывает методики синтеза и применяемые аналитические методы, включая спецификации используемого оборудования (марки приборов и производители). Представленные экспериментальные данные обладают необходимой степенью детализации для успешного воспроизведения.

Глава «Результаты и обсуждение». В данной главе представлена интерпретация экспериментальных данных, полученных в ходе исследования. Вначале кратко описаны ключевые характеристики синтезированных олигомеров, используемых для создания УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов. Также внимание уделено анализу неотвержденных композиций, в частности их вязкостным свойствам и способности пропускать ультрафиолетовое излучение. Эти параметры имеют важное значение с точки зрения технологического процесса, поскольку напрямую влияют на эффективность формирования сшитого полимера.

Нужно отметить, оптимальная толщина формируемых покрытий не должна превышать 60 мкм, поскольку при увеличении толщины слоя до 75 мкм глубина проникновения УФ-излучения снижается до 45-90% в зависимости от состава плёнкообразующего материала. Пропускающая способность композиций определяется особенностями строения алкидных олигомеров, в частности наличием полисопряжённых двойных связей, способных поглощать излучение в УФ-области спектра. При этом ключевым фактором, определяющим оптические свойства композиций, выступает молекулярная структура используемых алкидных олигомеров.

Предположение о более регулярной структуре гиперразветвленного алкидного олигомера и его больших размерах макромолекул по сравнению с олигомером на основе пентаэритрита и фталевого ангидрида логически обосновано и согласуется с литературными данными. Однако для подтверждения этой гипотезы целесообразно провести экспериментальную проверку, например, определить гидродинамический диаметр макромолекул методом динамического светорассеяния.

В подразделах, посвященных изучению процессов отверждения алкидно-силоксановых композиций, представлены кинетические исследования этих систем различными методами с последующим сравнительным анализом. Установлено, что увеличение содержания меркапто-олигоорганосилоксана в композициях приводит к значительному ускорению реакции отверждения и повышению доли нерастворимого алкидно-силоксанового полимера в формирующейся пленке. Для всестороннего подтверждения выявленной закономерности был использован комплекс современных физико-химических методов, включающий ИК-спектроскопию (для мониторинга преобразования функциональных групп), фотореологию (для исследования реологических свойств в процессе отверждения), оптическую интерферометрию (для анализа кинетики диффузионно-транспортных характеристик) и определение содержания гель-фракции (для оценки степени сшивания полимерной матрицы).

Далее диссертантом были рассмотрены различные способы получения УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых композиций на водной основе. В ходе проведенных исследований был систематически изучен ряд подходов к получению УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых эмульсий на водной основе. Экспериментальные данные убедительно продемонстрировали, что наиболее эффективным является метод прямого эмульгирования исходной алкидно-силоксановой композиции, позволяющий получать стабильные эмульсионные системы с гидродинамическим диаметром капель в нанометровом диапазоне. Особое внимание в данном разделе уделено междисциплинарному характеру исследования, объединяющему достижения коллоидной химии, технологии полимеров и фотохимии, что подчеркивает его

научную новизну и практическую значимость для разработки современных экологических полимерных материалов.

Во второй части главы «Результаты и обсуждение» представлены комплексные исследования термических характеристик алкидно-силоксановых покрытий, полученных посредством фотоинициируемой тиоловой «клик»-реакции. Проведенный термогравиметрический анализ выявил четкую зависимость: увеличение содержания меркапто-олигоорганосилоксана в композициях приводит к повышению термической стойкости покрытий, что проявляется в смещении температуры начала термического разложения на 10-50°C в сторону более высоких значений.

Следует отметить, что полученные данные относятся к условиям инертной атмосферы, что может не полностью коррелировать с поведением системы в окислительных условиях при реальной эксплуатации.

В разделе 3.9 представлены результаты комплексного исследования гидрофобных свойств алкидно-силоксановых полимеров с различной молекулярной структурой. Для композиций на основе пентафталевого алкидного олигомера установлена выраженная зависимость поверхностных свойств от содержания олигоорганосилоксанового компонента: увеличение его концентрации приводит к значительному снижению полярной составляющей поверхностной энергии с 5,8 до 0,6 мДж/м² при одновременном незначительном уменьшении коэффициента диффузии водяного пара с $8,57 \times 10^{-9}$ до $8,35 \times 10^{-9}$ см²/с. Такое резкое снижение полярности при сохранении диффузионных характеристик однозначно свидетельствует, что гидрофобный эффект обусловлен преимущественно поверхностной активностью кремнийорганических фрагментов, в трехмерной полимерной сетке, что существенно уменьшает полярность поверхности без заметного влияния на барьерные свойства материала. В отличие от этого, для композиций на основе гиперразветвленного алкидного олигомера не наблюдается существенного влияния содержания меркапто-олигоорганосилоксана на гидрофобные свойства покрытий, что объясняется принципиальными различиями в молекулярной организации данных систем и особенностями распределения кремнийорганических фрагментов в объеме полимерной

матрицы. Полученные результаты имеют важное значение для направленного дизайна материалов с заданными поверхностными и барьерными свойствами.

Проведённые исследования демонстрируют значительный объём комплексной работы, в которой чётко прослеживается единство теоретических и прикладных аспектов. Полученные результаты обладают существенной научной ценностью, выражающейся в установлении фундаментальных закономерностей «структура-свойство» для алкидно-силоксановых систем, и одновременно открывают перспективы для практического применения разработанных материалов. Особую значимость работе придаёт последовательно реализованный междисциплинарный подход, интегрирующий достижения химии полимеров, физикохимии поверхностных явлений и современных методов материаловедения. Такой комплексный характер исследования не только обеспечивает достоверность полученных данных, но и создаёт основу для дальнейшего развития данного научного направления.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи. Результаты работы также представлены в тезисах докладов 10 конференций.

Кроме замечаний, указанных выше, по рецензируемой диссертации имеется ряд вопросов:

1. В экспериментальной части не указано какой растворитель использовался при ГПХ анализе?
2. Размер гидродинамического диаметра частиц эмульсии дан с точностью до 0,1 нм. Насколько корректно указывать такую точность для получаемых эмульсий? Какова ошибка измерений?
3. Чем можно объяснить более низкую температуру разложения для олигомера OOS по сравнению с композициями на его основе?
4. На рисунках 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 21, 24, 28, 29 присутствуют надписи на английском языке
5. В тексте встречаются опечатки: стр.10 повтор алкидных, стр. 33 – подветржадется, стр. 53 – Гипперазветвлённый.

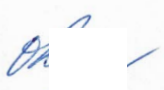
Указанные замечания касаются отдельных аспектов и не снижают научной и практической ценности диссертации, а также не опровергают сделанные выводы.

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 заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

доктор химических наук (1.4.7 – Высокомолекулярные соединения), ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

«10» июня 2025 г.

 Борщев Олег Валентинович

Подпись Борщева О.В. заверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН

к.х.н. Гетманова Е. В.

М.П.

Индекс, почтовый адрес места работы:

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

Рабочий e-mail: borshev@ispm.ru

Рабочий телефон: +7 (495) 332-58-27

