УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»
_____ А.Б. Чиркин
30 июня 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Акционерного общества «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС») на диссертационную работу Бредова Николая Сергеевича на тему «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Актуальность исследования. Постоянно расширяющиеся области применения полисилоксанов и полифосфазенов вызывают все возрастающий интерес к химии и технологии этих элементоорганических полимеров как в части совершенствования процессов их синтеза, так и в части применения в различных отраслях народного хозяйства.

К сожалению, многие успехи в этой области, достигнутые к концу предыдущего столетия, в 90-ые годы были утрачены по объективным причинам (закрытие производств, их перепрофилирование) и субъективным причинам (смена поколений, отъезд специалистов в другие страны). Поэтому в начале 2000-х годов возникла необходимость реанимации ранее существующих производств, создание новых и обеспечение их квалифицированными специалистами. Диссертация Н.С. Бредова направлена на разработку методов синтеза новых функционализированных

олигосилсесквиоксанов, линейных олигофосфазенов и полисилоксанфосфазенов.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей реакций гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функционализированных органотриалкоксисиланов, равновесной поликонденсации и живой катионной полимеризации трихлорфосфазеновых мономеров и реакций присоединения гидридсиланов и гидридсилоксанов к аллильным фосфазеновым олигомерам. Определены взаимосвязи «условия синтеза – строение и состав – свойства» при получении новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров, выявлены соответствующие побочные реакции и пути их устранения.

К числу основных достижений диссертанта необходимо отнести установление оптимальных условий синтеза олигосилсесквиоксанов гидролитической (ГПК) и ацидогидролитической поликонденсацией (АГПК) органотриалкоксисиланов (подразделы 2.2 и 2.3), содержащих в соединенных с атомами кремния органических радикалах гидроксильные, амино-, метакриловые и другие функциональные группы. Для каждого исходного органотриалкоксисилана и метода поликонденсации выявлены: влияние фазового состояния реакционной среды, катализатора, температурно-временных параметров, позволяющие минимизировать или полностью исключить побочные процессы гелеобразования и взаимодействия функциональных групп, а также регулировать в пределах 30-90 мас. % содержание в олигомерах клеткоподобных и полициклических силоксановых структур.

С целью повышения адгезии олигосилсесквиоксанов к металлам диссертант вводил в состав органических радикалов циклические или линейные короткоцепочечные фосфазеновые фрагменты (п. 2.2.4). В этом случае установлено замедление стадии силанольной конденсации и увеличение в составе олигомеров доли трициклических структур.

Специфической особенностью исследованных процессов ГПК и АГПК является их масштабирование – они могут быть осуществлены на

стандартном оборудовании, применяемом в производстве кремнийорганических олигомеров.

Вторым важным в практическом отношении моментом является разработанный метод синтеза олигосилсесквиоксанов – АГПК триалкоксисиланов в среде бисметакрилатов, – широко используемых в производстве полимерных материалов стоматологического назначения. Это вытекает из установленной идентичности составов указанных олигомеров и полученных другими методами, а также их способности к сополимеризации с базовым акрилатным связующим. Такой подход позволяет упростить процесс изготовления композиции, исключив из него стадии дозирования и смешения высоковязких исходных компонентов.

Перспективным является синтез органосилсесквиоксан-диорганосилоксановых олигомеров, изложенный в подразделе диссертации. Для реализации идеи о соединении силсесквиоксановых и линейных силоксановых блоков необходимо было исключить в процессе поликонденсации образование циклических силоксанов. Это удалось осуществить понижением доли диалкоксисилана, хотя и ограничило возможность регулирования длины линейных блоков.

Следует признать оригинальным и заслуживающим положительной оценки подраздел 2.5 диссертации, содержащий результаты исследования процессов синтеза линейных олигохлорфосфазенов (ЛХФ) и их органоксипроизводных. Известный ранее способ получения ЛХФ теломеризацией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) пятихлористым фосфором является затратным и не позволяет тонко регулировать молекулярные массы образующихся олигомеров. Использование автором вместо ГХФ трихлорфосфазосоединений формулы $Cl_3P{=}N{-}R$, в которой R = $-P(O)Cl_2$ или $-SiMe_3$ резко меняет как параметры процесса, так и его механизм.

Если в случае трихлорфосфазодихлорфосфонила процесс является равновесным и протекает по классической разновесной схеме, то N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин полимеризуется по механизму

живого катионного процесса, хотя каждый акт присоединения очередного дихлорфосфазенового звена происходит с выделением триметилхлорсилана.

Диссертантом предложены наиболее вероятные механизмы этих процессов, согласующиеся с литературными данными, выведено уравнение, связывающее молекулярную массу образующегося ЛХФ с соотношением исходного N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и катализатора. Расчеты по этому уравнению хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Оригинальным является разработанный однореакторный метод синтеза ЛХФ, включающий на первой стадии синтез исходного N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина (температура от –55 до 0°С) и его последующую полимеризацию при 20°С под действием избыточного PCl_5. Все это протекает в одном реакторе, без разделения силилимина и триметилхорсилана.

Синтезированные на основе ЛХФ органоксифосфазены достаточно подробно идентифицированы данными ^{1}H, ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Автором опровергнуты содержащиеся в некоторых литературных источниках результаты о строении циклических алкоксифосфазенов и установлено наиболее вероятное строение алкокси-производных ЛХФ. Несмотря на нестабильность метакриловых линейных органоксифосфазенов, их использование в качестве модификаторов акрилатсодержащих связующих в несколько раз повышает адгезию последних к металлам.

Функциональные производные линейных арилоксифосфазенов получены на основе ЛХФ с коэффициентом полимеризации 6-8 и исчерпывающе охарактеризованы указанными выше методами. При снятии MALDI-TOF масс-спектров обнаружен интересный факт ионизации аналитов за счет отщепления арилокси-анионов от концевой триарилоксифосфазогруппы. В случае эпоксидных производных наряду с ионизацией обнаружено гомолитическое отщепление арилоксигрупп, а также метильных радикалов из метокси-групп эпоксидированных ароматических остатков.

Перспективным также является и подраздел 2.7 диссертации, посвященный синтезу новых олиго- и полисилоксанфосфазенов, содержащих в составе молекул чередующиеся силоксановые и линейные или циклические фосфазеновые структуры. Установлена возможность регулирования размеров указанных фрагментов и параметры образующихся на основе олигосилоксанфосфазенов трехмерных сеток.

К сожалению, в диссертации недостаточно исследованы прикладные характеристики этих сополимеров. Конечно, можно согласиться с предположениями диссертанта о возможности применения полисилоксанфосфазенов в биомедицинских целях, учитывая биологическую нейтральность и хорошую совместимость в отдельности полисилоксанов и полифосфазенов с тканями живых организмов, но хотелось бы видеть конкретные примеры.

Теоретическая значимость. Выявлены основные закономерности реакций образования олигосилсесквиоксанов, линейных олигофосфазенов и полисилоксанфосфазенов, открывающие новые возможности для синтеза соединений подобного класса, значительно расширяющие существующие представления в области химии полисилоксанов и полифосфазенов. Предложены и обоснованы наиболее вероятные механизмы роста цепи при полимеризации N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина в присутствии PCl_5 и термической поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила. Обнаружен ряд известных, но неочевидных для элементоорганических соединений химических реакций, например, взаимодействие содержащихся в присоединенных к атомам кремния органических радикалах амино- и метакриловых групп по типу реакции Михаэля.

Практическая значимость работы. Разработанные диссертантом методы синтеза новых силоксановых и фосфазеновых олигомеров характеризуются доступностью исходных для их получения соединений, относительной простотой процессов и возможностями их масштабирования в случае необходимости.

В диссертации приведены примеры успешного применения олигомеров, введение которых в количестве 5-15 мас. % в полимерные композиционные

материалы существенно улучшает физико-химические и механические характеристики последних. Так метакрилатсодержащие силсесквиоксаны и их сополимеры с линейными диорганосилоксановыми блоками более чем на 50 % повышают прочность на изгиб и сжатие отвержденных композиций. Метакриловые производные линейных фосфазенов в 4-5 раз повышают адгезию композиций на основе акриловых связующих к металлам и костным тканям.

Олигосилсесквиоксаны с боковыми фосфазеновыми радикалами в 3-5 раз улучшают параметры чувствительности к внешнему освещению и не требуют дополнительно введения стабилизаторов в фотоотверждаемую стоматологическую композицию.

По рецензируемой диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Недостаточно изучены реологические характеристики обоих типов синтезируемых олигомеров (п. 2.2, 2.3, 2.5 диссертации), химические взаимодействие их с компонентами полимерных композиционных материалов (наполнитель, базовое связующее, вспомогательные вещества).
2. Для установления состава и строения получаемых олигомеров автор широко использовал ЯМР спектроскопию. И если в случае ^{1}H и ^{31}P ЯМР спектров их анализ и трактовка не вызывают сомнений, то рассмотрение кремниевых спектров вызывает ряд вопросов. Как при наблюдаемой их сложности и мультиплетности автор проводил разделение сигналов и их отнесение к конкретным соединениям с использованием проведенных в литературном обзоре данных?
3. Несоответствие табл. № 3 автореферата и табл. 14 на стр. 107 диссертации, где приведены свойства гибридных силоксанфосфазенов: в автореферате указано, что содержание метакриловых групп определено по данным ГПХ, а в тексте диссертации – по данным ЯМР ^{1}H. Как можно определить метакриловые группы по данным ГПХ?
4. В диссертации содержатся неудачные выражения и опечатки (стр. 25, 47, 49, 71, 94, 156, 196, 266)

Отмеченные недостатки не могут повлиять на общую положительную оценку диссертации Н.С. Бредова «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», которая представляет собой завершенную научно-квалификационную работу в области синтеза новых перспективных кремний- и фосфорсодержащих олигомеров с установленными основными параметрами и закономерностями процессов их получения, а также определением направлений практического использования указанных олигомеров. Выводы, рекомендации и теоретические положения, изложенные в диссертации, достоверны, отличаются научной новизной и практической ценностью.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы и позволяет сделать выводы об объеме научных исследований. Основные результаты диссертации Н.С. Бредова отражены в 20 научных работах: 18 статей опубликовано в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus и Chemical Absracts), и 2 публикации – в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ. По результатам работы получено 4 патента.

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части: 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. 3. – «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и 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».

Диссертационная работа «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологических университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на Ученом Совете, Протокол №2 от 30 июня 2026 г.

Алексеева Елена Ильинична
Ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук
Москва, 105118, шоссе Энтузиастов, д. 38
+7-495-673-7210
alekseeva@eos.su
Государственный научный центр Российской Федерации АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», лаборатория №25

Подпись Е.И. Алексее[illegible]о

Ученый секретарь ГН[illegible]ГНИИХТЭОС»,

К.х.н. Кирилина Н.И.