

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
Анисимова Антона Александровича
«СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ – УНИКАЛЬНАЯ
СИНТЕТИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОНОВ СО СТРОГО
ЗАДАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ: МАКРОЦИКЛИЧЕСКОЙ,
ЗВЕЗДООБРАЗНОЙ И ЛЕСТНИЧНОЙ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Кремнийорганические полимеры обладают ценным комплексом свойств, таких как эластичность, теплостойкость, морозостойкость, гидрофобность, биосовместимость, обеспечивающие им применение в разных областях, от авиации до биологии и медицины. В последнее время в полимерном материаловедении все большее внимание привлекают полимеры сложной топологической структуры и архитектуры: привитые, звездообразные, сверхразветвленные, полимерные щетки, дендримеры, и т.п. Химия кремния, способного образовывать ковалентные связи по 4 направлениям, оказалось исключительно удобна и плодотворна для развития этого направления. В синтезе кремнийорганических полимеров важную роль играют олигомерные макроциклические соединения силоксановые макроциклы как исходные и промежуточные вещества для получения разнообразных высокомолекулярных продуктов, и т.д. Внесение в эту химию макроциклов аспекта, связанного со стереорегулярностью, открыло новые богатейшие возможности для конструирования новых олигомерных и полимерных веществ со сложной архитектурой. Диссертационная работа Анисимова является прекрасным примером, демонстрирующим богатые возможности этого направления. Новизна и актуальность диссертационной работы Анисимова не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Анисимова А.А. направлена на разработку сразу нескольких универсальных синтетических подходов к получению широкой серии новых олигомерных и полимерных кремнийорганических соединений сложной архитектуры, содержащих функциональные группы, а также металлоорганосилоксановых прекурсоров.

Диссертационная работа имеет традиционный формат. Она изложена на 220 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы (264 наименования). Диссертация включает 28 таблиц, 31 схему и 112 рисунков.

Во **Введении** к диссертационной работе чётко сформулированы актуальность темы,

цели, основные задачи, а также научная новизна и практическая значимость исследования.

В **литературном обзоре** подробно рассмотрены основы так называемого темплатного синтеза макроциклических олигомеров. Рассмотрены описанные в литературе синтез трёх основных групп металлоорганосилоксанов: полимерных, индивидуальных, включая моно-, би- и трехфункциональные кремнийорганические прекурсоры; прекурсоры полиэдрической структуры; а также прекурсоры на основе органотрихлор- и органотриалкоксисиланов. Кроме того, представлены примеры потенциальных гибридных структурных блоков для создания новых материалов на базе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов. Обзор достаточно полный, очень хорошо написан и логично заканчивается выводами, формулирующими необходимость постановки диссертационной работы.

Основное содержание работы содержится в части **Обсуждение результатов**, автор с необходимой степенью подробности полученные экспериментальные данные.

В первой главе описан разработанный автором синтез функциональных силоксановых макроциклов и их производных. Под руководством автора разработал универсальную методологию получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, основанную на использовании металлоорганосилоксановых прекурсоров с заданным размером цикла, конфигурацией и функциональностью. В этой части четко проявляется, с одной стороны, систематический характер диссертационного исследования, и, с другой, универсальность подхода. Разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из металлоорганосилоксанов с высокими выходами (от 70 до 90%), определенным размером цикла (3, 4, 5, 6, 8 и 12 Si-O звеньев), конфигурацией (цис- и трис-цис-трис-транс-) и функциональностью (фенил-, толил- метил-, гидрид-, винил-, гидроксигруппами у атома кремния). В общей сложности синтезировано 23 различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с применением реакций гидросилилирования и гидротиилирования.

Во второй главе подробно рассмотрена разработка схем синтеза звездообразных полидиметилсилоксановых (ПДМС) полимеров. Исследования в этом направлении органично вписались в настоящую диссертационную работу в связи с тем что макроциклы с несколькими функциональными группами дают прекрасную возможность использования их в качестве мультифункциональных инициаторов для синтеза многолучевых звезд. 67-98%. Проведено систематическое исследование влияния состава ядра и длины "луча" на

физико-химические свойства полученных звездообразных ПДМС. Показаны широкие комбинаторные возможности для макромолекулярного дизайна, в том числе связанные с предложенным автором использованием последовательных реакций гидротиилирования и гидросилилирования. Показано, что наличие стереорегулярного циклического силсесквиоксановыми ядрами с выходами методом циклического разветвляющего центра приводит к подавлению кристаллизации ПДМС при концентрациях модифицирующих звеньев в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами, и не оказывает влияние на температуру стеклования. Как большую удачу следует отметить получение в рамках подхода «прививка к» амфифильных звездообразных олигомеров, имеющих так называемую «Янус»-структуру, что может иметь интересные применения

В третьей главе описан метод синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов (л-ПФФС) в среде аммиака. Эта часть работы, с нашей точки зрения, является наиболее интересной в контексте полимерного материаловедения, причем сразу в нескольких аспектах. Во-первых использование аммиака в качестве среды вместо органических растворителей является, на наш взгляд, очень перспективной идеей, так как среда после синтеза может быть удалена просто путем декомпрессии. За счет и резко упрощается стадия выделения полимера. Это безусловное достоинство метода в аспекте технологии и экологии. Второе - метод интересен также в фундаментальном аспекте. Проанализировано влияние температуры реакции и концентрации воды на молекулярную массу синтезированных полимеров. Также установлена причина ограничения роста цепи л-ПФСС, связанная с обратимостью реакции роста и выделением воды. Устранение накопления воды путем использования осушающей колонны дала возможность не только синтезировать линейной л-ПФСС с молекулярной массой порядка 10^6 Да, но и организовать процесс рециклинга аммиака. Представлены результаты проведенных испытаний физико-химических свойств и структурных особенностей. Самостоятельный интерес привлекает предложенный автором новый подход к переработке синтезированных полимеров до исходного мономера.

В заключительной главе автором проведена оценка перспектив практического применения всех полученных в диссертационной работе соединений. Для амфифильных макроциклических функциональных органосилсесквиоксанов показана возможность их использования в качестве маслорастворимых ПАВ и в качестве защитных покрытий. Для звездообразных ПДМС с макроциклическим разветвляющим центром выявлена перспективность их применения в качестве жидкостей ПМС с рабочим температурным

интервалом от -124 °С до 350 °С. Ньютоновским характером течения и диапазоном изменения вязкости от 0.14 до 0.22 Па·с. Также продемонстрирована возможность использования лестничных полифенилсилсесквиоксанов для получения эффективных газоразделительных и первапорационных мембран, включая волоконные, а также в качестве основы для пленочных материалов с уникальным температурным диапазоном работоспособности и высокой стойкостью к воздействию кислородной плазмы — для элементов защиты в космическом аппаратостроении и элементов изоляции для электротехнических устройств высокой мощности. Кроме того, отмечена перспектива применения этих соединений в качестве жестких блоков для синтеза силоксановых и других блок-сополимеров.

В **Экспериментальной части** диссертации описаны использованные в экспериментальной работе реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе детали применения физико-химических методов исследования, таких как ^1H , $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$, ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, определение физико-механических характеристик, рентгенофазовый анализ, вискозиметрия, измерение краевого угла смачивания и др.

Оценивая работу в целом, следует отметить ее высокий научный уровень, систематичность, междисциплинарность, и творческий характер работы: она содержит большое количество небольших, но оригинальных решений проблем, неизбежно возникающих в работе. Сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость не вызывают принципиальных замечаний.

Автореферат и полностью соответствует содержанию текста диссертации.

По диссертационной работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

- 1) Одним из наиболее интересных результатов в диссертации, является продемонстрированная возможность получения лестничного полифенилсилсесквиоксана (л-ПФСС) с молекулярной массой 1000 кДа. Для поликонденсационных процессов это весьма редкий, почти уникальный результат, так как почти всегда имеют место реакции ограничения цепи либо из-за продемонстрированная потери концевой реакционной группы, либо из-за реакции образования макроциклов. К сожалению, автор ограничился демонстрацией

зависимости ММ от температуры при фиксированном времени. Проводились ли кинетические эксперименты?

- 2) Одним из выводов диссертации показано, что выделяющийся при поликонденсации побочный продукт реакции- вода – при синтезе тормозит рост цепи лестничного полимера, есть реакция синтеза полимера имеет обратимый характер. Делались ли расчеты термодинамических параметров процесса синтеза?
- 3) На рис.95 (стр.124) приведено АСМ изображение макромолекулы л-ПФСС. Само по себе такое изображение, если оно действительно относится к индивидуальной макромолекуле, является научной сенсацией. При этом, как ни странно, изображение сопровождается очень скромным обсуждением в тексте. Естественно, возникает ряд вопросов: если на изображении действительно макромолекула имеет столь выпрямленную форму? Как жесткость цепи согласуется с растворимостью л-ПФСС в органических растворителях и способностью к пленкообразованию?
- 4) На основе тетравинил-производного циклотетрасилоксана получен гидрид-содержащий аэрогель новой структуры 64, представляющий интерес для получения из него новых сорбентов. Есть ли какие-то данные о характеристиках этого аэрогеля?
- 5) К необычным результатам относится тот факт, что по стойкости к абляции при криогенных температурах л-ПФСС на 2 порядка превосходит полиимид Каптон, который до сих пор по этому показателю среди чистых полимеров считался чемпионским. Есть предположения, почему лестничный полифенилсесквиоксан проявляет такие свойства?
- 6) Вывод об увеличении дефектности цепи при возрастании ММ л- ПФСС(стр. 119 кажется не вполне корректным, так как точность определения содержания концевых групп из спектров ¹H ЯМР интегрированием сигналов области больших ММ в ЯМР становится мала и точность определения содержания дефектных мест цепи падает.
- 7) Замечание по оформлению. На нескольких спектрах ЯМР (например, рис 27, стр. 57) стр.30 (стр. 60), рис 38 (стр. 69) отсутствует отнесение к структурным элементам.

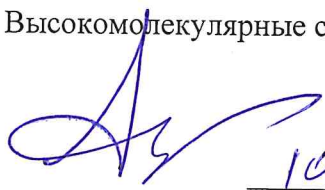
Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов работы и имеют рекомендательный характер.

Материалы диссертации отражены в 30 статьях (большинство которых опубликованы в журналах первого квартиля) и тезисах 13 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационная работа Анисимова А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения п. 2 «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» 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». Считаю, что диссертационная работа по актуальности выбранного направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов, полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор, Анисимов Антон Александрович, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией термостойких термопластов
Доктор химических наук (специальность 02.00.06- Высокомолекулярные соединения),
профессор.
Телефон: +7 (495) 332-58-23.
Адрес электронной почты: kuznetsov@ispm.ru
Кузнецов Александр Алексеевич


10.09.2025

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)
Почтовый адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Телефон: +7 (495) 332-58-27
Адрес электронной почты: getmanovaev@ispm.ru

Подпись д.х.н. проф. Кузнецова А.А. заверяю,
Специалист отдела кадров ИСПМ РАН

15.09.2025

Жемчугова И.Е.

