

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Биличенко Юлии Викторовны

на тему «Синтез функционализированных олигоарилоксифосфазенов и полимеров на их основе», представленную на соискание ученой степени

доктора химических наук по специальности

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Наряду с полисилоксанами полифосфазены представляют собой перспективный класс элементоорганических полимеров, имеющих исторический период развития и неограниченную сырьевую базу. Несмотря на это до середины прошлого века фосфазены практически не находили практического применения. Ситуация резко изменилась в связи с установлением способности линейных олигомеров к комплексообразованию с ионами тяжелых металлов, разработкой и организацией в нашей стране первого в мире промышленного производства указанных продуктов. Следует отметить, что в этой работе на всех ее стадиях принимали участие сотрудники кафедры пластмасс МХТИ им. Д.И. Менделеева.

Тогда же возникла проблема утилизации оказавшихся невостребованными циклических хлорфосфазенов, в частности, гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). К этому времени выявились два основных направления его использования: полимеризация с образованием высокомолекулярного полидихлорфосфазена и синтез на его основе стабильных органических производных; поликонденсация ГХФ с различными полифункциональными мономерами, получение термореактивных олигомеров, термостойких и негорючих полимерных композиционных материалов на их основе.

В рецензируемой диссертации выбрано для исследования второе направление, **актуальность** которого кроме расширения сырьевой базы,

заключается в разработке методов синтеза новых функционализированных фосфазеновых олигомеров для создания на их основе термостойких и негорючих полимерных композиционных материалов.

Структура диссертации включает все необходимые разделы – введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и список литературы.

Раздел «Обсуждение результатов» состоит из трех основных частей, главной решаемой задачей каждой из них являлось установление оптимальных условий реакций фенолов и их функционализированных производных с хлорциклофосфазенами, обеспечивающих максимальный выход арилоксифосфазенов, отсутствие побочных превращений как фосфазеновых циклов, так вводимых функциональных групп. На примере метилового эфира п-гидроксибензойной кислоты автор успешно использовала метод защитных групп и их снятие, показав стабильность в условиях снятия метоксильных групп связей Р-О-арил.

При последовательном ступенчатом замещении хлора в хлорциклофосфазенах сначала одним, а затем другим функционализированным фенолом установлена зависимость степени замещения и состава образующихся арилоксициклофосфазенов от порядка введения фенолов. Этот факт объяснен различной реакционной способностью их фенолов, обусловленной, по мнению автора, константами ионизации исходных фенолов. Однако, этот факт в работе не доказан, тем более, что здесь преобладающими могут являться полярность и сольватирующая способность растворителя.

Детальное исследование химических превращений функциональных групп в синтезированных арилоксициклофосфазенов (схема 2.39 на стр. 121 и следующих) позволило установить оптимальные условия этих превращений – соотношение исходных соединений, среда, температура, продолжительность, наличие или отсутствие побочных превращений, как вводимых функциональных групп, так и замещаемых фосфазеновых циклов.

Особенно перспективным представляется реакция 2.16 (стр. 131) – взаимодействие арилоксихлорциклофосфазенов с дифенолами и последующее эпексидирование образующихся гидроксиарилоксициклофосфазеновых производных эпихлоргидрином в стандартных для органических эпексидов условиях. Этот подход позволил уменьшить избыток дифенола, повысить содержание фосфазенового компонента и, что самое интересное, ввести в состав конечного продукта функциональные группы (сложно-эфирные, карбоксильные, гидроксильные, дополнительные эпексидные). Это позволяет регулировать взаимодействие связующих на основе этих олигомеров как с наполнителем, так и с основным матричным полимером.

Одним из достижений рецензируемой диссертационной работы является установление состава сложных олигомерных смесей как по функциональности образующих их соединений, так и по величине молекулярной массы. Это стало возможным благодаря широкому и квалифицированному использованию метода MALDI-TOF-масс-спектрометрии. Всего диссертант идентифицировал в составе синтезированных олигомеров более 90 индивидуальных соединений, часть из которых была выделена в индивидуальном виде.

Основное внимание в диссертации уделено наиболее важным в прикладном отношении, эпексидным и карбоксильным олигомерным арилоксициклофосфазенов и их метакриловым аналогам.

Наибольший интерес представляет разработанный способ получения смеси фосфазеновых олигомеров с обычными эпексидами путем эпексидирования образующейся при взаимодействии хлорциклофосфазенов с дифенолами смеси олигомерных гидроксиарилоксифосфазенов с избыточным дифенолом. Таким образом образующийся эпексиолигомер состоит из двух компонентов: обычного органического и эпексифосфазенового, содержание которого задается соотношением исходных веществ на первой стадии. Этот прием позволяет упростить процесс исключением двух стадий: разделение

гидроксиарилоксифосфазена и избыточного дифенола и смешение отдельно синтезированных вязких эпоксидных олигомеров.

Эпоксидные олигомеры, содержащие до 50 масс.% эпоксифосфазена имеют относительно низкие значения вязкости и способны отверждаться обычными для эпоксидных олигомеров отвердителями, причем установленные параметры гелеобразования зависят от типа отвердителя, являясь максимальными при использовании метилтетрагидрофталевого ангидрида. Особенно интересными оказались результаты отверждения обычных и фосфазен-содержащих эпоксидов разработанными в рамках диссертации карбоксилсодержащими олигофосфазенами.

Автором установлен необычный факт инверсии теплового эффекта реакции отверждения фосфазенсодержащего олигомера карбоксилсодержащими олигофосфазенами. Кроме того, в широком интервале соотношений этих компонентов образуются негорючие отвержденные композиты с содержанием фосфора более 8%.

В диссертации исследованы три направления практического использования синтезированных фосфазенсодержащих олигомеров. Попытка использования небольших количеств модифицирующих добавок эпоксифосфазенов на механические свойства микро- и углепластиков показала лишь незначительное повышение механических характеристик этих материалов.

Второе направление – разработка огнестойких композиционных материалов с широким интервалом показателя горючести – от самозатухающих до полностью негорючих.

Третье направление – это прошедшая опытные испытания модификация полимерных стоматологических материалов фосфазен содержащими метакриловыми олигомерами. Основным достижением этого раздела диссертации является повышение в 3-5 раз адгезии модифицированных композиций к тканям зуба и металлам. Эти материалы рекомендованы к практическому использованию.

Рецензируемая диссертация, по мнению оппонента, лишена существенных недостатков, но можно сделать некоторые замечания:

1. В диссертации отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие предположение автора о повышении ударной прочности отвержденных фосфазенсодержащих композитов с введением в сетку лабильных фосфазеновых циклов, содержащих 4 и более фосфазо-групп.
2. Осталась не выявленной причина различного поведения дифенилолпропана и резорцина при их взаимодействии с хлорциклофосфазенами в гетерогенной системе циклогексан-приридин.
3. При снятии MALDI-TOF-масс-спектров в экспериментальной части не приведена точность количественного определения в олигомерах индивидуальных соединений.
4. Остается неясным природа эндотермичности процесса отверждения.

Эти замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой диссертации.

Основные результаты диссертации прошли необходимую апробацию на международных и всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 22 печатных работ, 20 из которых напечатаны в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus. Уровень апробации результатов диссертации Ю.В. Биличенко и количество статей в рецензируемых журналах соответствуют требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Автореферат полностью отвечает основному содержанию диссертации.

С учетом использованных методов исследования, характера интерпретации данных и сформулированных выводов, диссертация Биличенко Юлии Викторовны на тему «Синтез функционализированных олигоариллоксифосфазенов и полимеров на их основе» соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в направлениях исследований: 2, 3 и 9.

Материалы диссертации Ю.В. Биличенко могут быть использованы в работе таких организаций, как ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии науки, ОАО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», ОЭЗ «ВЛАДМИВА» и в других профильных организациях, связанных с исследованием свойств элементоорганических олигомеров и полимеров и композиционных материалов на их основе.

По совокупности актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертация Биличенко Юлии Викторовны на тему «Синтез функционализированных олигоариллоксифосфазенов и полимеров на их основе», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, является законченной работой, ее результаты значительно расширяют синтетические возможности химии олигомерных и полимерных фосфазенов и в случае необходимости делают возможным их производство и применение в укрупненных масштабах.

Считаю, что диссертация на тему «Синтез функционализированных олигоариллоксифосфазенов и полимеров на их основе» 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 доктора наук, а ее автор Биличенко Юлия Викторовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Академик РАН, доктор химических наук (02.00.06. Высокомолекулярные соединения), профессор, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук



Берлин Александр Александрович

Людмила Берлина
Ученой секретарь



и/ Никанора М.Т./

10.03.2025

Индекс, почтовый адрес места работы:

119991, г. Москва, улица Косыгина д.4, к. 1

Рабочий e-mail, berlin@chph.ras.ru,

рабочий телефон: +7 (495) 939-72-49