

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, заведующей лабораторией макромолекулярной химии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук Шифриной Зинаиды Борисовны на диссертационную работу Петраковой Виктории Вячеславовны на тему: «Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Петраковой Виктории Вячеславовны посвящена синтезу бензоксазиновых мономеров и полимеров на их основе.

Полибензоксазины являются относительно новым классом терморезистивных полимеров. Благодаря несомненным преимуществам в свойствах по сравнению с другими известными терморезистивными полимерами, таким как высокие механические и термические характеристики, низкая диэлектрическая проницаемость, около нулевая усадка в результате полимеризации, высокая огнестойкость, отсутствие выделяемых легколетучих продуктов при отверждении - они привлекают внимание исследователей. Синтез 1,3-бензоксазинов обычно проводят в одну стадию по реакции конденсации Манниха между фенолом, амином и формальдегидом. Для получения замещенных бензоксазинов различные функциональные группы могут быть введены в фенольный или аминный со-мономеры. Поскольку бензоксазины, являясь терморезистивными прекурсорами, могут быть использованы в качестве связующих в различных композиционных материалах специального назначения, исследования, направленные на установление механизмов синтеза бензоксазинов и их полимеризации, поиск новых мономеров, изучение их свойств и характеристик, являются актуальными и заслуживающими внимание.

Известно, что полимеризация бензоксазинов протекает по катионному механизму с раскрытием цикла. Подробное изучение механизма

полимеризации является фундаментальной задачей химии бензоксазинов. Детальное понимание механизма реакции, ведущей к образованию олигобензоксазинов или полибензоксазинов, имеет решающее значение для получения продуктов с заданными характеристиками и требует знания структуры, устойчивости и потенциальных путей образования искомым соединений. В результате интенсивных исследований было обнаружено, что механизм полимеризации протекает через образование промежуточных цвиттер-ионов, которые затем реагируют с мономером, повторяющимся фрагментом или с еще одним промежуточным цвиттер-ионом с образованием циклических и линейных олигомеров. Вместе с тем, недавно было обнаружено, что механизм полимеризации в значительной степени зависит от присутствия тех или иных заместителей в структуре бензоксазина, что, в свою очередь, определяется структурой исходных аминов и фенолов.

В связи с этим тематика рецензируемой работы, целью которой, как следует из введения, является «уточнение механизма полимеризации моно- и дибензоксазинов, установление строения образующихся полимеров, выявление их свойств и возможностей регулирования последних подбором исходных соединений и варьированием условий полимеризации», представляется актуальной и современной.

Научная новизна полученных в работе результатов заключается, в том, что: впервые проведен анализ продукта термической полимеризации монобензоксазина – 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина, методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии для установления природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и наличия побочных продуктов. Определены причины получения нерастворимого сшитого полимера, вместо ожидаемого линейного аналога. Наряду с этим автором синтезирован ряд моно- и дибензоксазинов и исследованы продукты их термического отверждения.

Практическая значимость полученных Петраковой В.В. результатов заключается в том, что в работе продемонстрирована возможность

синтезированных бензоксазинов, благодаря своей высокой термической стабильности, огнестойкости, и хорошим механическим свойствам, выступать в качестве термореактивных связующих для различных полимерных композиционных материалов.

Структура диссертации. Диссертация построена в традиционном стиле. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, содержащего 118 ссылок. Текст диссертационной работы изложен на 95 страницах, содержит 28 схем, 27 рисунков и 18 таблиц.

Во введении обоснован выбор тематики и конкретных объектов исследования, представлена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и задачи.

В литературной обзоре собрана и проанализирована имеющаяся в литературе основная информация по методам синтеза, свойствам и областям применения бензоксазиновых полимеров. Основным замечанием, к этому разделу является некоторая небрежность в формулировках и изложении информации. Например, очень часто в литературном обзоре встречается формулировка «разветвленные триазиновые цепи», которые таковыми не являются, поскольку 1) речь идет о гексагидро-1,3,5 -триазиновых фрагментах, т.е. не ароматических гетероциклах -триазилах; 2) эти фрагменты являются лишь центрами ветвления, а основными частями цепей являются остатки аминных компонент, участвующих в конденсации. (стр. 13,15).

В Экспериментальной части описаны использованные в работе реагенты, методика синтеза бензоксазинов и методы анализа. В этой части многословно описаны ординарные соединения, такие как фенол, крезол, сульфат натрия. Методики синтезов бензоксазинов представляют собой повторяющийся текст. Было бы целесообразно описать одну типичную методику и далее привести результаты синтезов для различных бензоксазинов. В тексте не приведены результаты анализов синтезированных структур, нет

даже элементного анализа. Выходы приведены в граммах, а не в %, что заставляет рецензента заниматься пересчетом, чтобы сделать заключение об эффективности протекания реакции. Выход во всех случаях больше 90%, при этом в экспериментальной части нет информации о способах очистки полученных соединений.

Обсуждение результатов. В первой части обсуждения приведены синтезы известных монобензоксазинов и ЯМР спектры, подтверждающие их строение. Здесь уже указано, что монобензоксазины были перекристаллизованы из ацетона. Согласно Экспериментальной части, спектры ЯМР сняты в дейтерированном хлороформе с тетраметилсиланом в качестве стандарта, однако на приведенных в диссертации спектрах почему-то не наблюдаются сигналы метильных протонов при атоме кремния в области 0 м.д. В области ароматической системы нет отнесения сигналов протонов, не приведены интегральные соотношения в спектрах для протонов бензоксазинового кольца.

С помощью ДСК исследованы термические свойства синтезированных монобензоксазинов и отвержденных полимеров на их основе. Сделан вывод, что введение алкильных заместителей в мета-положение ароматического кольца амина приводит к уменьшению температуры отверждения бензоксазиновых мономеров. Кроме того, сделан вывод, что введение электронодонорных заместителей в пара-положение в ароматическом кольце фенольного фрагмента, приводит к повышению температуры полимеризации и более рыхлой структуре полимера. Однако, никаких результатов ДСК для последнего полимера не приведено. Также не приведены реальные кривые ДСК, а только цифровые значения температурных переходов в таблице 10 на стр. 53.

Во втором разделе обсуждается синтез дибензоксазинов на основе диаминов и фенолов, поскольку полимеры на основе таких систем обладают лучшими механическими характеристиками, термостойкостью и огнестойкостью, по сравнению с полимерами на основе бисфенолов.

Поскольку известно, что синтез дибензоксазинов на основе диаминов в одну стадию часто затруднён, обсуждается возможность синтеза таких соединений в толуоле или смеси толуола со этанолом. Автором предложен способ получения растворимых дибензоксазинов в толуоле или в смеси толуол-изопропанол. Были синтезированы дибензоксазины на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана. При этом, если синтез на основе 4,4'-диаминодифенилметана описан в литературе, синтез на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана был проведен впервые. Было показано, что присутствие спирта в качестве растворителя позволило избежать образование гидро-триазиновых групп, что приводит к формированию сшитой трехмерной структуры. В случае использования толуола, как единственного растворителя, возможно образование незначительного количества нерастворимого соединения. Структуры полученных соединений были подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, (рис.13 и 14) и продублированы в таблице 11. ИК спектроскопия также подтвердила строение бензоксазинов.

В третьей части раздела приведено исследование одного из модельных монобензоксазинов - 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина и полимера на его основе, полученного термической полимеризацией, методом рентгено-фотоэлектронного анализа. Задачей диссертанта было «установление природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и наличие побочных продуктов». Сделан подробный анализ элементных составов полимера и мономера на основе 1 s спектров для элементов C, N, и O. Подтверждено раскрытие бензоксазинового цикла и протекание полимеризационного процесса. Сделан вывод о присутствии адсорбированной воды, которая способствует формированию побочных соединений - хинонметидов и ароматических иминов, которые являются причиной возникновения межмолекулярных сшивок и формирования трехмерной нерастворимой структуры.

В этой части работы, возникают вопросы по присутствию в спектрах сигналов, характерных для связи SiO (таблица 15), очевидно возникших от силоксановой смазки, а также вызывает некоторое недоумение следующий пассаж на стр. 70 - «Выявить наличие ... различных функциональных групп, образующихся при гидролизе и окислении гидроксиметильных групп – это соединения с –NH– связью, метилольные группы, а также фрагменты соединений с иминной связью». Как из гидроксиметильных групп могут образоваться те же группы, но с другим названием (метилольные), а также соединения с иминной и NH связью при гидролизе и окислении, непонятно.

В четвертой главе обсуждения результатов, автор возвращается к дибензоксазинам на основе диаминов и исследует их термические и реологические характеристики. Методом ДСК исследованы кривые отверждения для двух дибензоксазинов на основе диаминодифенилметана и его хлорсодержащего аналога. Результаты ДСК показали, что отверждение дибензоксазинов происходит очень быстро, причем, если в случае бензоксазина на основе диаминодифенилметана этот процесс занимает около двух минут (при скорости нагрева 10°/мин, процесс отверждения происходит в интервале температур 224-246°С), то в случае бензоксазина на основе хлорзамещенного диамина отверждение происходит за одну минуту в интервале 242-253 °С. Энтальпия отверждения для такого мономера также несколько ниже, чем в случае незамещенного аналога. На основании полученных данных автор делает вывод, что более высокая температура отверждения для хлорсодержащего дибензоксазина, очевидно, связана с присутствием атомов хлора в его структуре. Здесь же сделан вывод о том, что в случае незамещенных дибензоксазинов их полимеризация приводит к более высокой степени сшивки и температуре стеклования, чем в случае дибензоксазинов, имеющих заместители в ароматических кольцах. Однако никаких данных для доказательств данного утверждения автор не приводит.

Результаты ТГА показали высокий коксовый остаток для обоих типов полибензоксазинов в аргоне, при этом хлорсодержащий полимер имел более

высокое значение остаточного кокса. В случае анализа на воздухе картина была обратной и остаток кокса был ниже для обоих образцов. В этом эксперименте смущает очень высокая скорость нагрева образцов - 20°/мин вместо стандартных 10°/мин и то, что на воздухе температура начала разложения полимеров выше, чем в инертной атмосфере. Хотелось бы получить объяснение от диссертанта по этим двум моментам. В Таблице 18 представлены результаты исследования продуктов термического разложения полимеров в аргоне и на воздухе методом масс-спектрометрии, призванные, очевидно показать, что на воздухе при разложении хлорсодержащего полимера не происходит выделение хлорсодержащих летучих продуктов, что является важной проблемой для полимерных конструкционных материалов. Это же подтверждает и ИК спектр коксового остатка хлорсодержащего полимера после горения, в котором зарегистрированы валентные колебания связи C-Cl.

Эксперименты по исследованию огнестойкости полимеров показали, что полимеры могут быть отнесены к категории самозатухающих и негорючих систем, что хорошо согласуется с данными по предельному кислородному индексу для данных систем, который составил 36 и 40 единиц для полимеров, не содержащих и содержащих хлор, соответственно.

Заключение содержит выводы, которые, в целом, поддержаны приведенными в диссертационном исследовании результатами и их обсуждением.

Замечания редакционного характера:

В информации о диссертации на стр. 8, автор указывает, что она содержит 18 рисунков и 9 таблиц, тогда как в диссертации на самом деле, 27 рисунков и 18 таблиц. Та же ошибка и в автореферате.

Схема 9, стр. 15 описывает получение полимера, при этом автор пишет, что на ней изображен синтез бензоксазина, который является прекурсором. На этой же схеме ошибки в индексах со-мономеров. Схема 8, стр.14, лишний гидроксил у фенольного фрагмента. Схема 11, стр. 19, отсутствует R в

структуре диамина. Таблица 2, стр.18 и Таблица 3, стр.19 -не указано, в каких условиях проведено ТГА, на воздухе или в инертной атмосфере. Кроме того, в рисунках и схемах надписи сделаны различными шрифтами и, часто, с использованием английского языка. Стр. 26 -пропущена ссылка. Есть обрывочные фразы, не подтвержденные ни ссылками, никакой-либо еще информацией. Так на стр.27 сказано, что «Внутримолекулярные водородные связи также оказывают огромное влияние не только на температуру начала полимеризации, но и на температуру стеклования полибензоксазина», никаких доказательств этого не представлено, как и литературных ссылок. Еще одна брошенная фраза «Подготовка замещенных мономеров представляет собой важнейший этап получения полибензоксазинов, предопределяющий особенности как самого процесса полимеризации, так и свойства образующегося полимера». Что имеется ввиду в этом случае – непонятно, поскольку никакого продолжения этой мысли нет.

Стр 32. В описании механизма отверждения ВА-РАДРА ошибочно указана аминная группа, вместо иминной.

Стр.35, схема 19 – ацетиленовые заместители названы ацетильными.

Стр. 38. Фраза «большинство мономеров для синтеза являются твердыми, что осложняет их переработку для получения пленок и композитов привычными технологическими режимами». Возникает вопрос: если мономеры твердые, это разве означает, что они не растворимы или плохо растворимые? Почему их нельзя переработать в таких технологических режимах идет речь?

Стр. 39. Текст после Таблицы 8. Зачем дублирование того, что приведено в таблице, что это дает для понимания свойств полимеров?

Сделанные в ходе изучения текста диссертации замечания носят в основном дискуссионный характер и, в целом, не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Достоверность результатов и обоснованность основных выводов подтверждается использованием современных методов анализа, а также выступлениями на пяти конференциях международного и всероссийского уровня, четырьмя публикациями в изданиях, индексируемых в международных базах, данных Web of Science и Scopus и ВАК.

Научные результаты работы представляют интерес для исследования механизма полимеризации бензоксазинов, планирования синтеза и отверждения мономеров для получения полимеров с заданными свойствами, а также могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах России (Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ИНЭОС имени А. Н. Несмеянова РАН, РТУ МИРЭА имени М. В. Ломоносова и др.) и на производстве (АО «Композит», Московская обл., г. Королёв; АО «ЮМАТЕКС», г. Москва и др.).

Диссертационная работа Петраковой Виктории Вячеславовны «Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров» по научной новизне, актуальности, обоснованности научных результатов, формулировок целей полностью соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, в частях «синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности; разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм».

Представленная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом врио ректора № 1523 ст от

