

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора Симонова-Емельянова Игоря Дмитриевича на диссертационную работу Фам Ван Тхуана «Полимеры на основе арилоксициклотрифосфазенов со смешанными функциональными группами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Для дальнейшего развития полимерной химии необходимо в стране организовать производство олигомеров разной природы, химического состава, структуры и свойств.

Олигомерные фосфазены и полимеры на их основе обладают комплексом ценных свойств, благодаря которым находят все возрастающее применение в различных областях техники, медицине, сельском хозяйстве и т. д.. Однако их применение сдерживается отсутствием как сырьевой промышленной базы исходных хлорфосфазенов, так и современной технологии синтеза на их основе олигомеров и полимеров.

Разработанные в последние годы на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров позволило сформулировать новое направление по созданию высокотехнологичных связующих и полимерных матриц для полимерных композиционных материалов с повышенной термостойкостью и стойкостью к горению.

В этом аспекте представляется **актуальной** разработка технологических методов синтеза новых олигомерных арилоксициклотрифосфазенов с различными функциональными группами, способных к взаимодействию как с эпоксидной полимерной матрицей, так и рядом функциональных наполнителей.

Диссертационная работа Фам Ван Тхуана состоит из введения, 3 глав, заключения, которые содержат 119 страниц текста, 26 рисунков, 12 таблиц, 60 схем и список литературы из 128 наименований.

Основной целью представленной диссертационной работы Фам Ван Тхуана является разработка методов синтеза фосфазеновых олигомеров, содержащих в своем составе наряду с эпоксидными и другие функциональные группы – аллильные, метилкарбоксилатные и т.д., способные к последующим превращениям с сохранением (без разрушения) фосфазенового цикла.

Такой подход автора к формированию многофункциональной молекулярной структуры арилоксициклотрифосфазенов в процессе синтеза, несомненно, расширяет их возможности в части варьирования технологическими и эксплуатационными характеристиками полимерных, не только эпоксидных, связующих и полимерных композиционных материалов.

В методическом плане работа Фам Ван Тхуана базируется на фундаментальных положениях синтеза фосфазеновых олигомеров, разработанных в рамках научной школы кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, что позволило получить новые арилоксициклотрифосфазены с функциональными аллильными, эпоксидными, карбоксиалкильными и карбоксильными группами, а также новые термостойкие эпоксидные связующие для полимерных композитов.

С использованием современных методов ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии установлены состав и молекулярное строение полученных соединений. Установлена высокая эффективность карбоксилсодержащих олигофосфазенов в качестве отвердителей как эпоксидных, так и эпоксифосфазеновых олигомеров с функциональными аллильными, эпоксидными, карбоксиалкильными и карбоксильными группами.

Реологическими и термическими методами показано, что способность к отверждению эпоксифосфазенов традиционными отвердителями связана с распределением их эпоксидных групп по составляющим гомологам: при

одинаковом среднем значении эпоксидного числа с большей скоростью отверждаются олигомеры с более широким набором соединений, содержащих от 1 до 6 эпоксидных групп. Получены реокинетические кривые и необходимые параметры для организации технологического процесса производств армированных пластиков на эпокси фосфазеновых связующих.

Диссертантом доказано, что функциональные группы олигомерных арилоксициклотрифосфазенов – аллильные, метилкарбоксилатные и т.д., которые вступают в последующие реакции превращения, не приводят к раскрытию фосфазенового цикла.

Достоверность полученных результатов в работе не вызывает сомнений, так они получены с использованием современных физико-химических методов исследования и математической обработки.

Научная новизна работы заключается в разработке технологии новых методов синтеза арилоксициклотрифосфазенов многофункциональной молекулярной структуры, способной к последующим превращениям с сохранением фосфазенового цикла и создания новых высокотехнологичных эпоксидных связующих и матриц для полимерных композиционных материалов с высокой термостойкостью и стойкостью к горению.

Практическая и теоретическая значимость.

Впервые разработан метод синтеза и получены новые многофункциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены, фосфазеносодержащие эпоксидные олигомеры, связующие и матрицы для полимерных композиционных материалов с комплексом уникальных свойств.

Полимерные материалы на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20, фосфазенового эпоксиолигомера и фосфазеносодержащего отвердителя в своем составе содержат от 4 до 6 % фосфора и являются термостойкими, самозатухающими (класс V-1) или полностью негорючими (класс V-0 по стандарту UL94), что открывает новые возможности для их эффективного применения.

Автором предложена принципиальная технологическая схема опытного производства многофункциональных олигомерных арилоксициклотрифосфазенов и фосфазенсодержащих эпоксидных связующих и матриц для полимерных композиционных материалов.

Таким образом, практическая значимость представленной диссертационной работы не вызывает сомнений.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке нового молекулярного дизайна многофункциональных фосфазеновых олигомеров.

Замечания по работе касаются некоторых ее аспектов:

1. Так при использовании в качестве отвердителя карбоксил - содержащих олигофосфазенов установлено, что тепловой эффект реакции изменяется с положительного при отверждении органических эпоксидов на отрицательный в случае отверждения фосфазенсодержащих олигомеров. Однако, причина этого явления в диссертации не установлена.
2. При синтезе функциональных олигомерных арилоксифосфазенов диссертант предложил использовать для получения опытных образцов вместо натрия его гидроксид для получения фенолятов. Неясно на сколько это целесообразно, так как появляется дополнительная стадия удаления воды из реакционной среды.
3. К сожалению, в диссертации не представлены результаты сравнительного анализа свойств образующихся при этом олигомеров с ранее полученными данными.
4. К числу недостатков можно также отнести отсутствие в диссертации данных о физико-механических характеристиках полимерных композиционных материалов на основе, синтезированных автором, функциональных олигомерных арилоксициклотрифосфазенов.

Высказанные замечания направлены на дальнейшее развитие материаловедческих работ в этой области и не искажают научной сущности диссертации.

В целом диссертационная работа Фам Ван Тхуана заслуживает положительной оценки, так как в ней решены актуальные научная и технологическая задачи по синтезу новых многофункциональных арилоксициклотрифосфазеновых олигомеров, определению составов и строения образующих их соединений, оценке реологических и термических характеристик, а также предложена принципиальная технологическая схема для их опытного производства. Автореферат и опубликованные научные труды отражают основное содержание диссертации.

Результаты работы могут быть полезны специалистам, работающим в области создания термостойких негорючих полимерных композиционных материалов. С работой следует ознакомить ФГУП «ВИАМ», ОНПП «Технология», ЦНИИСМ и т. д.

Диссертация Фам Ван Тхуана соответствует паспорту научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в частях «физико-химические основы технологии полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза, очистка готового продукта и его характеристика; полимерные материалы: последующая обработка с целью придания специальных свойств, отверждение олигомеров; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств».

Диссертация Фам Ван Тхуан является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Фам Ван Тхуану; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, предусмотренных Положением о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», автор диссертации **Фам Ван Тхуан** заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), доктор технических наук, специальность 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов, профессор **Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич**

119454 г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78

E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Тел. Моб. +79164926322

Подпись заведующего кафедрой, доктора технических наук, профессора Симонова-Емельянова Игоря Дмитриевича заверяю.

Первый проректор РТУ МИРЭА

Н. И. Прокопов

