

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, профессора кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова Черниковой Е.В. 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

Полибензоксазины являются относительно новым классом полимеров с уникальным комплексом свойств. С одной стороны, их можно отнести к фенольным смолам, но в отличие от них полибензоксазины не выделяют легко летучих ядовитых веществ при разложении. Кроме того, при отверждении они практически не подвергаются усадке, что важно с точки зрения технологии изготовления изделий из них. По своим термическим и физическим характеристикам они превосходят многие известные полимеры. Несмотря на то, что бензоксазины были впервые синтезированы и охарактеризованы в 1940 – 1950-е г.г., полимеры из них были получены только в 1980-е г.г. Бензоксазины превращаются в полимеры путем полимеризации с раскрытием цикла по ионному (обычно катионному) механизму. Полимеризацию вызывают термически, добавлением кислот Льюиса, действием катиногенов. Однако несмотря на большой интерес к этому классу полимеров, механизм полимеризации до конца не исследован и вызывает вопросы. Эта дискуссия развернулась в литературе в конце 1980-х г.г. и продолжается до сих пор.

В этой связи попытки разобраться в механизме полимеризации, синтезировать новые бензоксазиновые мономеры и полимеры из них с целью расширения функциональности, а, следовательно, и областей применения таких уникальных полимеров, являются **актуальными задачами** полимерной химии.

Новизной работы является расширения круга известных бензоксазиновых мономеров и синтез новых полибензоксазиновых полимеров.

Диссертационная работа Петраковой Виктории Вячеславовны построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора,

экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и списка литературы. Диссертация изложена на 95 страницах, содержит 27 рисунков, 18 таблиц и библиографический список из 118 наименований.

Для достаточно небольшого объема диссертации объем литературного обзора непропорционально большой. Он содержит всю необходимую информацию для постановки работы и посвящен двум важным аспектам – анализу способов синтеза бензоксазинов, что необходимо для грамотного выбора стратегии синтеза мономеров, и их полимеризации, для понимания, какие «подводные камни» ожидают диссертанта при синтезе полимеров. Вместе с тем, нельзя не заметить, что он неудачно структурирован. Так, автор подробно проанализировала варианты синтеза бензоксазинов через гидроксидбензиламин и формальдегид, фенол, ароматический амин и формальдегид, а также с использованием бифенола и/или диамина и т.д. Но неожиданно в части, посвященной мономерам, появляются данные о свойстве полимеров, что было бы скорее уместнее дать после анализа способа синтеза полимеров. Часть 1.6 смотрелась бы уместнее перед частью 1.5. В результате литературный обзор заканчивается без каких-либо выводов и постановки задачи.

В экспериментальной части приведены исходные вещества, их характеристики и способы очистки. Даны подробные методики синтеза шести бензоксазинов, причем для некоторых из них разные варианты их получения. Приведены методы исследования синтезированных веществ. Сразу хочется отметить, что в работе использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования.

Самая важная часть работы описана в главе «Результаты и их обсуждение», которая состоит из пяти разделов. Два из которых посвящены синтезу бензоксазиновых мономеров, еще два свойствам этих мономеров и полимеров из них и один – строению мономеров и полимеров. Аналогично литературному обзору, эта часть неудачно структурирована. В ней перемешены синтез и свойства мономеров и полимеров, уточнение механизма полимеризации зарыто в ненужных деталях.

В первой части описан синтез монобензоксазинов и сразу же их отверждение. Для характеристики мономеров авторы использовали ^1H ЯМР спектроскопию, которая показала соответствие синтезированных веществ ожидаемым. Однако сразу после этого автор приводит табл. 10, в которой перечислены температура плавления ($T_{\text{пл}}$), температурные интервалы экзотермы отверждения, ее энтальпия и температура стеклования. Возникает вопрос, чему соответствуют эти данные? Если $T_{\text{пл}}$ относится к мономерам, то хотелось бы увидеть какие-то данные подтверждающие кристаллическую структуру веществ и их обсуждение. Если экзо-эффект – это отверждение, то хотелось бы увидеть схему (мономер \rightarrow полимер). Как определяли температуру стеклования (T_c)? Это, вероятно, был другой эксперимент? Если да, то проводили ли очистку полимера от низкомолекулярных веществ? Наконец хотелось бы увидеть сами термограммы, но они, к сожалению, не приведены. Мне не очень понятно, на основании чего автор приходит к выводам, приведенным после табл.10. О какой плотности сетки может идти речь, если нам не показали полимер и не дали его характеристик, кроме T_c .

Следующая часть посвящена синтезу дибензоксазинов. Автор использовала два подхода к синтезу, ставя своей задачей избежать нежелательной побочной реакции образования разветвленных триазинов. Несомненным достижением работы стало получение искомым мономеров с высоким выходом и без побочных продуктов. Все полученные соединения были охарактеризованы ЯМР и ИК спектроскопией. В конце этой части опять появляются полимеры (рис. 15б). Как они были получены, очищали ли их, неизвестно.

Часть, которая непосредственно связана с сформулированной целью работы об уточнении механизма полимеризации, это, по-видимому, раздел 3.3 «Исследование строения монобензоксазина и полимера на его основе методом рентгено-фотоэлектронного анализа». Этот вывод можно сделать на основании того, что здесь впервые приведены схемы реакций, результаты рентгено-фотоэлектронного (РФЭ) и элементного анализа мономера Р-а (полученного реакцией фенола с анилином и параформальдегидом) и полимера. Оригинальным подходом является использование РФЭ спектроскопии. Из сопоставления спектров $\text{C } 1s$ и $\text{N } 1s$ подтверждено раскрытие бензоксазинового кольца и

одновременно появление в составе макромолекул связей $-C=N-$. Причину этого автор попытался установить при анализе термической деструкции хлорсодержащего полибензоксазина на воздухе и в инертной атмосфере, в частности, сопоставлением состава летучих продуктов. Таким образом, автор попыталась установить возможные функциональные группы в мономере и полимере. После чего в работе идут рассуждения о возможном механизме полимеризации. Здесь возникает множество вопросов. Известна ли реакция гидролиза (24), если да, то каково соотношение между мономером и структурами А и Б? Насколько вероятна реакция 26 (соединение Г), если на всю цепь будет приходиться только 1 группа NH? Из каких результатов следует побочная реакция образования низкомолекулярных веществ (реакция 28)? Здесь же в тексте появляется упоминание о трехмерной структуре полимера. Где и как доказано его образование? Было бы понятнее, если бы автор на основании данных РФЭ попробовала бы нарисовать предполагаемые структуры полимера, после чего стала бы анализировать механизмы их образования.

Наконец, последние части работы связаны с изучением процесса отверждения и выбора оптимальных условий для получения полимера (P-d, P-q). Автор оценила «технологическое окно», позволяющее перерабатывать мономер в полимер методом вакуумной инфузии, исследовала термостойкость полимеров на воздухе и в инертной атмосфере, определила огнестойкость полимеров. Показала, что при горении полибензоксазина образуется плотный вспененный защитный слой, препятствующий дальнейшему горению полимера.

Заключение из работы содержит выводы и перспективы развития тематики работы.

В целом, следует отметить, что работа выполнена на хорошем уровне. Для ее выполнения от автора потребовались навыки органической, физической и полимерной химии. Результаты получены с использованием современных методов исследования и их достоверность не вызывает сомнений. Результаты работы изложены в четырех статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, из них одна статья в журнале, входящим в квартиль Q1, и три статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты были представлены на пяти конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

При прочтении диссертации и автореферата возникли некоторые вопросы и замечания, сформулированные ниже:

1. В тексте диссертации отсутствует формулировка постановки задачи. Не обоснован выбор объектов исследования.

2. Литературный обзор и обсуждение результатов неудачно структурированы.

3. На стр. 50 приведены формулы синтезированных монобензоксазинов и их краткие обозначения типа Р-а, Р-mt. Аналогично сделано для дибензоксазинов (стр. 55). Ни в экспериментальной части при описании методик синтеза, ни в разделе с результатами не приведены химические названия полученных веществ. Это удивительно. Кроме того, можно догадаться, что значит а, mt, 35х, С-а, но догадаться о смысле букв Р, а также d и q мне не удалось. Обычно химики используют аббревиатуры для сокращения названий, а такие обозначения хороши скорее для рабочего журнала, а не диссертации.

3. В разделе 3.1 обсуждается отверждение монобензоксазинов, однако термограммы ДСК для них отсутствуют.

4. В табл. 10 приведены значения температуры стеклования полимеров, а ниже говорится о плотности сетки. Первый вопрос, который здесь возникает: на чем основано утверждение об образовании сшитого полимера? Второй вопрос: каковы температуры стеклования для близких по структуре полибензоксазинов? Третий вопрос: реализуется ли высокоэластичное состояние в этих полимерах выше 125 – 150 °С?

5. Из представленных результатов и их интерпретации осталось неясным, в чем заключалось уточнение механизма полимеризации моно- и дибензоксазинов. В разделе 3.3 обсуждается только один монобензоксазин. Какую новую схему процесса предлагает автор? Хотелось бы увидеть классическую схему полимеризации: инициирование, рост, обрыв цепи. Если происходит разветвление и сшивка полимера, то нужно было привести предполагаемые реакции, обеспечивающие сшивку.

6. В работе было синтезировано четыре монобензоксазина и два дибензоксазина. Некие упоминания об отверждении даны для трех монобензоксазинов, а подробное исследование термоотверждения приведено только для двух дибензоксазинов. При этом «модельное» исследование полимеризации приведено для одного монобензоксазина. Таким образом, нет ни одного мономера, для которого был бы проведен весь комплекс исследований. С чем это связано?

7. Вывод 2 из диссертационной работы следует смягчить. Нельзя сказать, что автор установила, что «термическая полимеризация монобензоксазина при 200 °С протекает через стадию образования цвиттер-ионного переходного состояния». Это только предположение, которое требует подтверждения.

8. В тексте автореферата и во введении в диссертацию указано, что работа содержит 18 рисунков и 9 таблиц, хотя на стр. 78 приведен рисунок 27, а на стр. 77 – таблица 18.

Несмотря на сделанные замечания диссертация В.В. Петраковой заслуживает положительной оценки. Нет сомнений в том, что тематика диссертации актуальна, ее стоит развивать, а сама автор проделала большой объем синтетической работы.

Научные результаты работы представляют интерес для синтеза новых бензоксазинов и их полимеров путем термоотверждения мономеров и могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах России, а также на производстве (АО «Композит», Московская обл., г. Королев; АО «ЮМАТЕКС», г. Москва и др.).

Диссертационная работа Петраковой Виктории Вячеславовны «Синтез новых бензоксазиновых мономеров и полимеров» по научной новизне и содержанию 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 17 сентября 2021 г., а ее автор Петракова Виктория Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»


Черникова Елена Вячеславовна

28.04.2023

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой
удостоверяю

И.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
доктор химических наук, профессор


Карлов Сергей Сергеевич

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406
Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru

