

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории модификации полимеров им. Н.А. Платэ Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук

Денисовой Юлии Игоревны 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

Синтез новых функциональных полимеров и создание композиционных материалов на их основе является одним из приоритетных направлений в химии высокомолекулярных соединений. В настоящее время бензоксазины и полимеры на их основе вызывают большой академический и промышленный интерес, что обусловлено способностью бензоксазиновых мономеров к термической безусадочной полимеризации без выделения побочных продуктов с образованием термостойких и негорючих полимеров. Кроме того, исходными для синтеза моно- и полибензоксазинов являются доступные и недорогие вещества – фенолы, ароматические амины и параформальдегид. Диссертационная работа В.В. Петраковой посвящена синтезу новых бензоксазинов и полимеров на их основе, как перспективных компонентов полимерных композиционных материалов (ПКМ), что несомненно является **важной и актуальной задачей**.

Диссертационная работа В.В. Петраковой построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы, который насчитывает 118 источников. Диссертация изложена на 95 страницах, содержит 9 таблиц и 18 рисунков.

Во введении отражена актуальность темы, сформулированы цель диссертации и задачи исследования. Обозначены научная новизна,

теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, приведены данные об апробации и сведения о научных работах, опубликованных по теме диссертации.

Обзор литературы содержит анализ литературных данных по теме диссертации. Подробно освещены методы получения бензоксазиновых мономеров различного строения, описано влияние структуры исходных аминов и фенолов на синтез и свойства бензоксазинов. Проведен анализ влияния структуры и природы заместителей в исходных аминах и фенолах на способность полимеризации бензоксазинов и свойства получаемых полимеров.

Проведен подробный анализ результатов исследований механизма полимеризации 1,3-бензоксазинов, выделены основные факторы (условия проведения реакции, тип заместителя и его положение) оказывающие влияние на раскрытие оксазинового цикла, формирование промежуточных активированных комплексов и продукты полимеризации. Отмечена неоднозначность и противоречивость имеющихся литературных данных о закономерностях образования и строения полибензоксазинов. Приведены наиболее перспективные направления применения материалов на основе полибензоксазинов.

В экспериментальной части подробно описаны использованные в работе реагенты, растворители и материалы. В главе приведена детальная информация об особенностях синтеза объектов исследования – бензоксазиновых мономеров и полимеров на их основе, физико-химических методах изучения их свойств и использованном оборудовании.

Изучение особенностей полимеризации модельного соединения 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина и характеристика строения и свойств продуктов полимеризации с раскрытием цикла ряда бензоксазинов выполнены с привлечением широкого набора современных методов исследования. Это ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгено-

фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, калориметрия и масс-спектрометрия, реологические измерения. Все это свидетельствует о высоком экспериментальном уровне диссертации, достоверности и воспроизводимости полученных в работе результатов.

Обсуждение результатов включает в себя рассмотрение синтетических методов получения моно- и дибензоксазинов на основе фенолов и ароматических аминов различного строения. Найдены оптимальные условия синтеза дибензоксазина на основе куамина, позволяющие получать его в одну стадию.

Оригинальность этой части диссертации обусловлена проведенными диссертантом исследованиями закономерностей процесса образования и строения полибензоксазинов на модельных монобензоксазинах с помощью рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Это позволило проверить существующую схему полимеризации, а также определить возможные побочные реакции. Из сравнения спектров С 1s мономера и полимера отмечено уменьшение интенсивности групп N–C–O, что соответствует раскрытию бензоксазинового цикла. В то же время увеличение концентрации групп C(O)O указывает на протекание окислительных процессов. В спектре N 1s полимера появляется соответствующий сателлит, свидетельствующий появлению иминной связи C=N. Что касается связи Ph–N, то она не всегда проявляется на спектрах. Результаты анализа спектров O 1s свидетельствуют о присутствии связанной водородными связями воды, которую не удастся удалить даже в сверхвысоком вакууме (10^{-5} - 10^{-9} Па) при снятии спектров.

На основании данных РФЭС-спектров диссертантом предложена наиболее вероятная схема полимеризации монобензоксазина, включающая побочные реакции промежуточных метилольных групп, приводящие к образованию в составе полимера связей –NH–. Предложенная схема термической полимеризации монобензоксазина представляется вполне вероятной, хотя приведенные на ней хинонметиды и соединения с иминной

связью не выявлены. Скорее всего можно полагать о наличии иминных и хинонметидных связей в составе самих молекул и именно взаимодействие этих фрагментов с активными центрами приводит к образованию трехмерных структур.

Приведены результаты исследования реологических и термических свойств исследованных дибензоксазинов и полимеров на их основе. Несмотря на то, что исходные дибензоксазины при обычной температуре являются твердыми веществами выше 120 °С, они размягчаются, образуя маловязкие жидкости (менее 0.1 Па·с) и лишь выше 180 °С начинают полимеризоваться. Столь высокий температурный интервал низковязкого состояния дибензоксазиновых мономеров позволяет перерабатывать их расплавленными технологиями.

В **заключении** приведены выводы по теме диссертации и перспективы развития направления.

Список цитируемой литературы составлен корректно. В списке литературы порядка 50% составляют ссылки на источники последних 10 лет.

Личный вклад В.В. Петраковой состоял в разработке методов синтеза, планировании и постановке эксперимента, интерпретации результатов, написании диссертации и автореферата, участии в подготовке публикаций.

Научная новизна. В представленной диссертации получены следующие результаты: выявлены особенности полимеризации модельного монобензоксазина, состав и строение образующегося полимера; синтезированы дибензоксазины на основе диаминов, установлено их строение и оптимальные условия полимеризации; бензоксазиновый мономер на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана и фенола является ранее неопиcанным соединением; оценены реологические и термические характеристики полибензоксазинов и возможные пути их переработки в ПКМ.

Практическая значимость работы заключается в установлении закономерностей отверждения бензоксазиновых мономеров, возможном получении мономеров на основе отечественного сырья, и использовании их при производства полимерных композиционных материалов.

Автореферат 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.

По содержанию диссертации В.В. Петраковой можно сформулировать следующие замечания и рекомендации:

1. В работе приводится синтез известных бензоксазинов, однако и в экспериментальной части, и в обсуждении результатов пропущены ссылки на литературные источники, необходимо либо пояснение о принципиально новом методе получения соединений, либо о том, что соединение синтезировано впервые, либо о модификации уже известного метода синтеза. В литературном обзоре имеется ссылка на работу [43], в которой приведен синтез соединения 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Р-а).
2. стр. 53 последний абзац, имеется фраза «...тогда как введение электронодонорных заместителей в пара-положение в ароматическом кольце фенольного фрагмента, напротив, приводит к повышению температуры полимеризации и более рыхлой структуре полимера (из-за несогласованной ориентации заместителей).» Однако в табл.10 нет результатов ДСК анализа соединения, имеющего заместители в кольце фенольного фрагмента, а именно, бензоксазина на основе п-крезола и анилина (pC-а).
3. Какую из двух методик использовали для наработки дибензоксазинов на основе ароматических диаминов с целью изучения их полимеризации? На

основании чего пришли к выводу на стр. 57, что «... образуется ничтожно малое количество триазина, который никак не мешает процессу конденсации и дальнейшей полимеризации», проводили ли сравнение полимеризации одного и того же мономера, полученного разными способами?

4. В выводах диссертации пункт 1, возможно, пропущена фраза «и соответствующие полимеры» - «Синтезированы монобензоксазин 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазин и дибензоксазины на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметана (куамина), которые охарактеризованы методом ИК-, ЯМР 1H и 13C спектроскопии, ДСК, электронной и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрического анализа»

7. стр. 73, последний абзац сказано - «Для оценки стабильности плавления дибензоксазина P-q были получены кривые вязкости при 130 °C в течение 2 часов. На рисунке 23 показано, что вязкость P-q остается постоянной при заданной температуре в течение 2 часов.» Однако на рис.23 наблюдается рост вязкости соединения P-q от 0.5 до 1 Па с, по сравнению с P-d. Возможно, такое изменение попадает в погрешность измерений или считается приемлемым для данного вида испытаний?

8. Для более полной характеристики спектров ЯМР, синтезированных соединений желательно указывать значения интегралов сигналов либо привести интерпретацию спектров ЯМР в экспериментальной части.

9. Было бы не лишним, для наглядности, указывать выход синтезированных бензоксазинов в %, как в экспериментальной части после описания методики синтеза, так и на схемах при обсуждении результатов.

10. В тексте диссертации допущен ряд ошибок и опечаток, так, например,

на рис.3 перепутаны местами части а и б;

на рис.6 опечатка в наименовании структуры, должно быть «2,2'-BF-а»;

присутствует повторное введение уже имеющихся сокращений;

стр. 26, 69 пропали ссылки на источник.

Перечисленные замечания не затрагивают основного содержания работы, носят рекомендательный характер и не способны повлиять на безусловно положительную оценку диссертации В.В. Петраковой в целом.

Рецензируемая диссертация является законченным исследованием, в котором решена важная научная задача – установление особенностей полимеризации моно- и дибензоксазинов, сопровождающейся побочными реакциями промежуточных метилольных групп образующихся соединений; на основании реологических исследований выявлена возможность переработки полибензоксазинов методом расплавной технологии.

Научные результаты работы представляют интерес для исследования механизма полимеризации бензоксазинов, планировании синтеза и отверждения мономеров для получения полимеров с заданными свойствами, а также могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах России, а также в реальном 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 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:


старший научный сотрудник лаборатории модификации полимеров им. Н.А.Платэ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Денисова Юлия Игоревна

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29

Рабочий e-mail, рабочий телефон: denisova@ips.ac.ru; +79672854187

Подпись кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Денисовой Юлии Игоревны заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент  Ю. В. Костина



«24» апреля 2023 г.