

ОТЗЫВ

**официального оппонента Стоянова Олега Владиславовича
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.**

Полифосфазены, наряду с полисилоксанами, представляют большой научный интерес в связи с широкими возможностями регулирования их свойств изменением природы боковых заместителей и молекулярно-массовых характеристик. В последние годы выявлена уникальная способность полифосфазенов к формированию мезоморфного состояния.

В прикладном отношении олигомерные кислые алкоксифосфазены, первое в мире промышленное производство, которых было организовано в нашей стране в 70-ые годы, нашли применение в качестве высокоэффективных экстрагентов для тяжелых металлов, редких и рассеянных элементов. Вторым направлением прикладной реализации фосфазеновых полимеров, выявленным в последнее время является создание на их основе ограничено горючих и полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

Целью рецензированной докторской диссертации Ю.В. Биличенко как раз и являлась разработка синтетических методов получения функционализированных олигомерных фосфазенов и негорючих полимеров на их основе. Основным критерием негорючести принято считать содержание в фосфазенсодержащих полимерах количество фосфора в них. При его количестве более 5% полимер считают негорючим, т.е. гаснущим сразу после вынесения из пламени (международный стандарт UL-94). Кроме ингибирования процесса окисления в пламени негорючести способствует также образование на поверхности образца плотной фосфонитридного кокса,

препятствующего теплопередаче и уменьшающего выделение необходимых для горения продуктов.

Диссертант вполне обоснованно выбрала для исследования реакции хлорциклофосфазенов – преимущественно гексахлорциклотрифосфазены и его смеси с высшими гомологами. Эти смеси получают непосредственно в процессе частичного аммонолиза пятихлористого фосфора и их использование не требует предварительного разделения гомологов, что существенно упрощает процесс и уменьшает потери. Однако при этом возникает проблема различной реакционной способности хлорциклофосфазенов и меньшей устойчивости высших циклов $(\text{PNC}_2)_4-8$. Эти трудности диссертанту удалось преодолеть изменением температурно-временных характеристик и добиться приемлемых значений выхода конечных продуктов 70-90%.

Для синтеза арилоксициклофосфазенов в работе использованы два варианта связывания образующегося HCl – акцепторный (гомогенный или гетерогенный) и фенолятный. В случае фенолов или дифенолов оказался более приемлемый акцепторный: в присутствии пиридина удалось достигнуть полного замещения атомов хлора в циклофосфазенах при отсутствии побочных превращений циклов. Оригинальным можно признать метод осуществления реакции в гетерогенной системе циклогексан-пиридин, позволяющий в случае резорцина существенно уменьшить избыток дифенола. Следует признать логичным объяснение причин этого факта плохой растворимостью резорцина в циклогексане и протеканием взаимодействия в фазе пиридина при локальном избытке дифенола.

Однако, автор не установила причин неприменимости этого подхода для дифенилолпропана.

Основным осложняющим фактором при реакции дифенолов с хлорциклофосфазенами оказалась полифункциональность последних и вероятность образования при этом трехмерных продуктов. Использованный в диссертации расчет соотношения исходных веществ по теории Флори показал

отклонение экспериментальных и расчетных данных, которое автор объяснила понижающейся реакционной способностью остающихся атомов хлора по мере их замещения.

Однако, при этом возникает вопрос о корректности использования этого подхода, ибо теория Флори применима только для систем с неизменяющейся по мере протекания конденсации активности функциональных групп полифункционального реагента. Более полное соответствие с теорией должно наблюдаться при замене ГХФ на его трифункциональное трифенокси-производное, однако в диссертации этих экспериментальных данных не приведено.

Введение эпоксидных групп в синтезированные гидроксиарилоксициклофосфазены проведено по классической схеме реакцией с эпихлоргидрином в присутствии твердой щелочи. Установлено отсутствие побочных реакций отщепления арилокси-групп с сохранением целостности фосфазеновых циклов.

Исследован альтернативный метод получения эпоксифосфазенов окислением специально синтезированных эвгенольных производных и установлены два неизвестных ранее факта.

Во-первых, автором опровергнуто имеющееся в литературе сообщение об аморфном состоянии гексаэвгенольного производного циклотрифосфазена; это соединение было выделено в кристаллическом виде, методом рентгеноструктурного анализа подтверждена его пространственная структура и установлен нетипичный факт нарушения планарности тримерного цикла.

Во-вторых, при синтезе эпоксидных производных эвгенольных циклофосфазенов окислением их надкислотами выявлено явление димеризации вследствие, как полагает автор, межмолекулярного взаимодействия енольной формы эпокси-группы одного цикла с эпокси-группой другого. Это оригинальное явление подтверждено лазерными масс-спектрами и функциональным анализом. Для строго доказательства этого

явления представлялось необходимым приведение дополнительных доказательств.

Исследованное в работе взаимодействие *n*-карбоксиметоксифенолята натрия с хлорциклофосфазенами в ранее установленных условиях не осложнено какими-либо побочными превращениями, как и щелочной гидролиз сложно-эфирных групп, приводящий к образованию карбоксильных производных арилоксициклофосфазенов. Хотя эти соединения оказались нерастворимыми в органических растворителях, они были охарактеризованы в виде водорастворимых солей.

Для получения представляющих практический интерес метакрилат-содержащих арилоксифосфазенов в работе исследована реакция метакриловой кислоты с эпоксифосфазенами. Здесь автору пришлось преодолеть трудности, связанные как с низкой кислотностью метакриловой кислоты и недостаточной активностью в реакции с эпоксидами, так и известной способностью метакриловых эфиров к самопроизвольной полимеризации. Использованием небольших количеств стабилизаторов (гидрохинона) удалось добиться приемлемой стабильности фосфазенметакриловых эфиров.

Следует признать оригинальным выбранное в диссертации направление синтеза арилоксициклофосфазенов, содержащих в каждой арилокси-группе две различные функциональные группы. В качестве исходных были синтезированы феноляты эвгенола и метилпарабена, при этом показана зависимость изомерного состава образующихся арилоксициклофосфазенов от порядка введения указанных фенолов, из которых более активным оказался эвгенольный фенолят. Результатом этого оказалась частичная замена предварительно введенных метилпарабеновых групп на эвгенольные, что расширяет возможности регулирования состава конечных продуктов. В результате идентифицировано более 30 индивидуальных соединений. Следует отметить, что одним из главных достижений диссертационной работы и ее автора является широкое и квалифицированное использование методов

ЯМР-спектроскопии на разных ядрах и MALDI-TOF масс-спектрометрии, что существенно повышается достоверность полученных результатов.

Поскольку основные разделы диссертации связаны с синтезом эпоксифосфазенов и их прекурсоров вполне логичным представляется раздел 3, посвященный исследованию свойств и применению именно олигомерных фосфазенсодержащих олигомеров. Изучение реологических характеристик исходных олигомеров и их смесей с отвердителями показали, что несмотря на их высокую вязкость при обычной температуре, выше 80 °С она понижается до значений, характерных для промышленных эпоксидных смол. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры отверждаются стандартными отвердителями с параметрами гелеобразования близкими к таковым обычных эпоксидов. Интересные результаты получены автором при отверждении обычных и фосфазенсодержащих эпоксидов синтезированными карбоксилсодержащим олигофосфазеном – в первом случае процесс сопровождается экзотермическим эффектом, а во втором – эндотермическим, хотя причина этого явления в диссертации не установлена.

Отвержденные композиции на основе фосфазенсодержащих олигомеров являются негорючими по международному стандарту UL-94, а с содержанием последнего 50 мас.% самозатухающими.

Автором установлено, что даже небольшие добавки эпоксифосфазенов в обычные связующие увеличивают до 20% механические характеристики микро- и углепластиков с различными наполнителями.

Более впечатляющий поожительный эффект достигнут при введении 5-15 мас.% фосфазенсодержащих метакрилатов в стоматологические пломбировочные композиции: механические характеристики отвержденных композитов возрастают на 30-50%. Но самый впечатляющий рост наблюдается в случае адгезионных характеристик, которые в 3-5 раз превышают существующие показатели промышленных образцов и в 2-3 раза выше установленных ГОСТ-ом.

Диссертация Биличенко Юлии Викторовны является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, в целом результаты выполненной диссертации вносят крупный вклад в область химии олигомерных и полимерных фосфазенов, расширяют существующие синтетические возможности этой области химической науки и имеют хорошие перспективы для практического использования. Выводы, рекомендации и теоретические положения, изложенные в диссертации Биличенко Ю.В. достоверны, отличаются научной новизной и практической ценностью.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы и позволяет сделать выводы об объеме научных исследований.

Материалы диссертации Ю.В. Биличенко могут быть использованы в работе таких организаций, как Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, МИРЭА - Российский технологический университет, 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 этого класса олигомеров и полимеров и композиционных материалов на их основе.

Основные результаты работы достаточно полно опубликованы в рецензируемых научных изданиях (22 публикации, из которых 20 в изданиях, входящих в международные базы (Белый список) и 2 публикации в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ). По результатам работы получено 6 патента.

По работе имеется несколько замечаний.

1. В тексте присутствует следующее: «Отвержденные обычными отвердителями с образованием композиций с пониженной воспламеняемостью, повышенной температурой стеклования, прочностью на

изгиб и модулем упругости, в то время как другие характеристики этих композиций находятся на уровне имеющихся в коммерческих эпоксидных материалов» (стр. 141). При этом в диссертации отсутствует информация: о том, как были изготовлены образцы для испытаний, как проводились испытания и нет данных, полученных в ходе испытаний. Приведена информация только о параметрах гелеобразования и зависимости вязкости от температуры.

2. На стр 150. автором приведены данные о огнестойкости некоторых композиций на основе фосфазенсодержащих олигомеров, но в экспериментальной части не указано как были изготовлены образцы, чем и в течении какого времени были отверждены, каким образом проводились испытания.

3. На стр. 151 приведены данные о разрушающем напряжении армированных пластиков (органо- и углепластиков) (табл. 2.26), но в диссертации не приведены данные о способах получения образцов и методах их испытаний. При этом не ясно почему композит, армированный нитью УКН-5000 указан как микропластик, так и углепластик и почему характеристики материала различаются в 2 раза.

4. На стр. 153 в таблице указаны данные по адгезии к тканям зуба и металлу стоматологических материалов, модифицированных фосфазен-метакрилатными олигомерами. Из представленных данных неясно какой металл был использован, как он был выбран, с какой целью была оценена адгезия к металлу. В экспериментальной части информация об этом также отсутствует.

Сделанные замечания не снижают научную ценность диссертационной работы, достоверность полученных результатов и выводов не вызывает никаких сомнений, а замечания носят в основном рекомендательный и уточняющий характер и не влияют на положительную оценку оппонируемой работы.

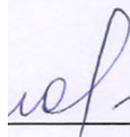
Считаю, что несмотря на указанные выше недостатки, диссертационная работа «Синтез функционализированных олигоариллоксифосфазенов и полимеров на их основе», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, предусмотренных 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 14.09.2023г., и соответствует пунктам 2, 3 и 9 направлений исследований паспорта специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, а ее автор, Биличенко Юлия Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

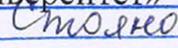
Официальный оппонент

Стоянов Олег Владиславович,

профессор, доктор технических наук по специальности: 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов, директор института полимеров, заведующий кафедрой «Технологии пластических масс» федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»



 Стоянов Олег Владиславович

Подпись 
удостоверяю.
Начальник отдела кадрового делопроизводства ФГБОУ ВО «КНИТУ»
 И.А. Храмова
«24» 03 2025 г.

«24» 03 2025 г

Адрес: 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 72, Корп. "Б" телефон +7(843)231-43-55, e-mail: ov_stoyanov@mail.ru, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»