

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора - научный руководитель
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»,
академик РАН П.А. Стороженко

ОТЗЫВ

ведущей организации Акционерного общества «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС») 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.

Олигомерные и полимерные фосфазены известны почти двести лет, однако, начало их практическому применению было положено только в 60-ых годах прошлого века, когда в СССР было организовано первое в мире промышленное производство линейных олигоалкоксифосфазенов и их использование в качестве экстрагентов для извлечения тяжелых металлов в гидрометаллургических производствах. Оставшиеся доступными, но не востребованные в достаточных объемах циклические хлорфосфазены необходимо было использовать для прикладных целей. Одним из перспективных направлений для этого является синтез огнестойких или полностью негорючих полимеров. Практика последних десятилетий подтверждает **актуальность** этого направления, равно как и рецензируемой докторской диссертации, основной целью которой была разработка синтетических методов получения различного типа функционализированных олигомерных арилоксициклофосфазенов и полимеров на их основе.

В последние годы получило развитие направление, связанное с использованием олигомерных фосфазенов как модификаторов органических полимеров, повышающих огнестойкость последних. Для достижения стабильности этого свойства необходимо химическое связывание модифицируемого полимера с фосфазеном, для чего в составе последнего должны быть функциональные групп, способные к взаимодействию как с базовым полимером, так и с наполнителем при его наличии в композите. Диссертант вполне обоснованно выбрала в качестве базовых фосфазосоединений арилоксициклофосфазены, как наиболее доступные и стабильные в условиях их функционализации, так и в условиях последующих химических превращений.

Структура диссертации построена по традиционной схеме. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимости. В первой главе обобщены современные достижения в области химии и технологии фосфазеновых олигомеров и полимеров, а также пути регулирования их свойств. Во второй главе изложены основные закономерности синтеза олигоарилоксициклофосфазенов с одним типом функциональных групп в арилокси-радикалах; обобщены результаты синтеза олигофосфазенов с двумя различными типами функциональных групп в одной молекуле арилоксициклофосфазена; приведены результаты исследований процессов отверждения синтезированных олигомеров, физико-химические и механические свойства полученных на их основе композиционных полимерных материалов. В третьей главе приведены основные методики синтеза и исследования полученных олигомеров и материалов на их основе. Общий объем работы 207 страниц, включая 54 рисунка, 29 таблиц, библиографию из 173 наименований.

Новизна работы. При введении функциональных групп в связанные с атомами фосфора арилоксирадикалы в диссертации был использован арсенал химических превращений, приводящий к образованию олигомерных

фосфазенов с требуемыми функциональными группами: гидроксильными, сложноэфирными, карбоксильными, аллильными, эпоксидными и метакриловыми. В диссертации выявлены основные факторы, влияющие на степень замещения атомов хлора в исходных хлорфосфазенах, отсутствие реакций деструкции фосфазеновых циклов и побочных превращений, образующихся в процессе синтеза функциональных групп. Эти факторы включали соотношение исходных веществ и порядок их ввода, природу растворителя (полярность, сольватирующая способность), фазовое состояние реакционной системы, температурно-временные параметры, наличие катализатора и вспомогательных веществ. Совокупность выявленных для каждого конкретного случая закономерностей позволяет регулировать выход, строение и состав образующихся функционализированных арилоксициклофосфазенов.

Важным достижением автора диссертации, несомненно, является убедительное доказательство строения образующихся продуктов как классическими методами (элементный и функциональный анализ), так и методами ЯМР- спектроскопии на ядрах ^1H и ^{31}P , матрично- активированной лазерной десорбционно-ионизационной масс-спектрометрией с время-пролетным детектированием (MALDI TOF). В результате только в продуктах реакции функциональных монофенолов идентифицировано более 50 соединений, часть из которых была получена и охарактеризована в индивидуальном виде, в частности, производные эвгенола и метилпарабена.

При исследовании реакций синтеза арилоксициклофосфазенов с двумя различными функциональными группами в одном арилокси-радикале обнаружено неизвестное ранее в химии фосфазенов явление частичной или даже полной замены уже присоединенных к фосфазеновому циклу арилокси-групп на остатки второго реагирующего фенола. Этот факт существенно расширяет возможности регулирования состава образующихся продуктов. Среди последних особенный интерес представляют соединения, содержащие

в качестве второй функциональной группы карбоксильные, метакриловые и эпоксидные заместители.

Отличительной особенностью первых двух разделов обсуждения результатов в рецензируемой диссертации является то, что все разработанные методики синтеза различных функционализированных олигоциклофосфазенов является возможность их реализации в укрупненных масштабах. Так синтез эпоксидных фосфазенсодержащих олигомеров может быть осуществлен на стандартном оборудовании существующих производств промышленных эпоксидных смол с небольшими изменениями в технологии отдельных стадий.

К сожалению, это вряд ли можно использовать в тех случаях, когда для синтеза исходных фенолятов применяют металлический натрий, что вполне уместно в лабораторных условиях, но вряд ли целесообразно в укрупненных масштабах.

Автором установлена возможность получения полимерных композиционных материалов на основе фосфазенсодержащих эпоксиолигомеров (ФЭО) отверждением их стандартными отвердителями, несмотря на повышенную вязкость ФЭО. Однако вязкость существенно понижается при температурах выше 80 °С или при разбавлении жидким отвердителем. Реологические и теплофизические исследования процессов отверждения ФЭО и их смесей с обычными эпоксидами позволили установить оптимальные температурно-временные показатели их переработки.

Практическая значимость работы. Для установления возможностей практического применения функционализированных арилоксициклофосфазенов исследованы три основных направления.

Во-первых, это использование фосфазенэпоксидных олигомеров на основе эвгенольных производных для модификации промышленных эпоксидных олигомеров. Установлено, что введение 5-10 мас. % фосфазенэпоксида на 10-20 % увеличивает прочность микропластиков и на 20-30% углепластиков на основе эпоксидной смолы ЭХД-М.

Во-вторых, применение в качестве компонентов связующих, увеличивающих механические показатели композитов и существенно повышающих их огнестойкость вплоть до образования полностью негорючих материалов.

В-третьих, как модификаторов, существенно повышающих адгезионное взаимодействие наполнителей со связующим за счет химических реакций между ними.

Кроме отмеченных выше, по диссертации можно сделать следующие **замечания**.

Несмотря на очевидные преимущества разработанных функциональных олигофосфазенов, в диссертации отсутствуют какие-либо официальные документы о практическом применении этих олигомеров.

Вполне логичным является предположение диссертанта о повышении ударной прочности полимерных композиционных материалов на основе разработанных олигомеров, однако каких-либо данных, подтверждающих это, не приведено.

В диссертации встречаются опечатки и не очень правильно построенные предложения.

Несмотря на сделанные замечания диссертация Ю.В. Биличенко «Синтез функционализированных олигоарилоксифосфазенов и полимеров на их основе» заслуживает положительной оценки.

Диссертация Биличенко Юлии Викторовны является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, а ее результаты вносят весомый вклад в химию олигомерных и полимерных фосфазенов, существенно расширяют синтетические возможности химии этого класса соединений и имеют несомненное практическое значение. 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. Диссертация и автореферат размещены в открытом доступе в сети Интернет в установленные Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» сроки.

Материалы диссертации могут быть использованы в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, МИРЭА - Российском технологическом университете, АО «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии науки, ОАО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», и в других профильных организациях, связанных с данной областью химии.

Основные результаты работы достаточно полно опубликованы в рецензируемых научных изданиях (22 публикации, из которых 20 в изданиях, входящих в международную базу Scopus, и 2 публикации в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ). По результатам работы получено 6 патентов.

Диссертационная работа «Синтез функционализированных олигоариллоксифосфазенов и полимеров на их основе», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 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» и 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.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на Ученом Совете, Протокол №1 от 27.02. 2025 г.

Алексеева Елена Ильинична

Ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук

Москва, 105118, шоссе Энтузиастов, д.38

+7-495-673-7210

alekseeva@eos.su

Государственный научный центр Российской Федерации АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», лаборатория №25.

28 февраля 2025

У
К

ИИХТЭОС»,

Кирилина Н.И.

