

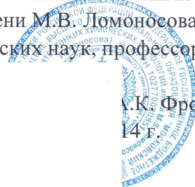
«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Московского государственного
университета тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова
доктор технических наук, профессор

« 1 »



А.К. Фролова
14 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Терехова Ивана Владимировича
«Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и
полимерные композиции на их основе», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения.

Олигомерные и полимерные фосфазены в последние годы привлекают все большее внимание в связи с перспективами их использования в различных областях современной техники: от материалов медико-биологического назначения до авиационно-космической отрасли. Одним из интересных и перспективных направлений использования таких соединений является применение органофосфазенов в качестве добавок-модификаторов, улучшающих свойства различных полимерных композиционных материалов за счет своей устойчивости к горению, значительной термостойкости, стойкости к излучениям и биологической инертности. При этом функциональные органофосфазены способны химически встраиваться в полимерные цепи и, тем самым, способствовать повышению механических показателей за счет лучшей совместимости компонентов композиции. Однако, несмотря на большое число публикаций в этой области, широкое промышленное применение функциональных фосфазенов ограничено из-за сложности их получения и необходимости создания технологически адаптированных методов синтеза. Учитывая вышесказанное можно сделать вывод, что диссертация Терехова И.В. посвящена решению актуальной задачи химии высокомолекулярных соединений, а именно исследованию и разработке новых простых методов получения уже известных органофосфазенов и синтезу новых индивидуальных и олигомерных соединений этого класса.

Главной целью автора рецензируемой диссертации являлся синтез функциональных олигомерных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих

гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способные образовывать химические связи с высокомолекулярными соединениями и эффективно влиять на свойства композиционных материалов на их основе.

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 124 страницы и включает 26 рисунков и 6 таблиц. Список литературы состоит из 128 источников.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, отражена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, результаты и их новизна, теоретическая и практическая значимость, а также методы исследования, положения, выносимые на защиту, и степень достоверности и апробация результатов.

Первая глава посвящена обзору литературы и состоит из пяти основных разделов, в которых проведен анализ публикаций по теме диссертации. В первых двух разделах изложены методы получения цикло- и полифосфазенов, а также способы получения органоциклофосфазенов, отмечены сферы их использования. В остальных разделах проведен обзор способов получения функциональных арилоксициклофосфазенов, их свойств и областей применения, отражены актуальные современные направления исследований и рассмотрены возможные пути химических превращений функциональных групп.

Во второй главе диссертации содержится описание использованных в работе химических реактивов, экспериментальных методик и использованных методов анализа.

В первом разделе третьей главы автор представил новый простой метод синтеза гекса(п-аминофенокси)циклотрифосфазена с использованием п-аминофенола и азометиновой защитной группы. Представленное соединение хорошо проявило себя в качестве отвердителя-модификатора композиций на основе эпоксидных смол, повышающего их огне- и термостойкость. Для повышения эффективности гекса(п-аминофенокси)циклотрифосфазена как отвердителя-антипирена на его основе автор получил и охарактеризовал смешанные циклофосфазеновые олигомеры, содержащие концевые аминогруппы и 12-16% масс. хлора или брома. Полученные циклофосфазены хотя и содержат 2-4 аминогруппы, хорошо отверждают при этом эпоксидные олигомеры, а наличие в их составе хлора или брома делает их более эффективными антипиренами. Разработанные методы могут способствовать широкому распространению полученных соединений в промышленности.

Во втором разделе обсуждения результатов автор описал получение нового гексазамещенного гидроксарилоксициклотрифосфазена на основе гексахлорциклотрифосфазена и бисфенола А. Представленный метод основан на

использовании аллильной защитной группы, после удаления которой удалось впервые выделить в чистом виде и охарактеризовать гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)феноксид]циклотрифосфазен, который может применяться для получения высокотехнологичных полимерных гибридных композиций, а также в качестве прекурсора для получения самоорганизующихся наноразмерных структур с заданной формой и геометрией или дендримеров.

Третий раздел обсуждения результатов посвящен исследованию синтеза эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров оксидированием двойных связей. Подобные методы для этих целей, как указывает автор, применялись и ранее, но при их использовании с аллиловыми эфирами не удавалось достичь высоких степеней оксидирования. Определив оптимальные условия синтеза на модельном соединении – диаллиловом эфире бисфенола А, Терехову И.В. удалось провести наиболее полное оксидирование двойных связей гексазамещенного производного моноаллилового эфира бисфенола А и гексахлорциклотрифосфазена м-хлорнадбензойной кислотой (50°C, 20 часов). Исходя из данных ¹H ЯМР спектра и меркурометрического титрования было выяснено, что в результате реакции образуется смесь олигомеров, содержащих в среднем 5 оксидных групп на молекулу фосфазена. Данные олигомеры при отверждении совместно с промышленными оксидными смолами (ЭД-20 и ЭД-22) активно химически связываются с матрицей композиции, образуя негорючие материалы с повышенной термостойкостью.

В четвертом разделе обсуждения результатов автор представил синтез гидроксид- и эпоксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством функциональных групп, а именно гидроксильных и оксидных. Полученные гидроксисодержащие олигомеры способны эффективно повышать термостойкость и огнестойкость композиций на основе новолачных фенолформальдегидных смол, а полученные на их основе метилокси-содержащие олигомеры могут выступать в качестве отвердителей-модификаторов таких композиций. Полученные огнестойкие и самозатухающие олигоэпоксифосфазены хорошо совмещаются с промышленными оксидными смолами (ЭД-20 и ЭД-22), образуя после отверждения композиции с повышенной огнестойкостью. Разработанный автором одностадийный метод позволяет легко получать смеси обычных оксидных и оксифосфазеновых олигомеров с содержанием последних 50-75 масс %, которые при отверждении дают композиции с механическими и диэлектрическими показателями, находящимися на уровне соответствующих промышленных образцов, но, в отличие от последних, обладающие повышенными огнестойкостью и адгезионными характеристиками.

Завершается диссертация выводами, списком сокращений и условных обозначений, а так же списком литературы. Выводы из диссертации включают 7 пунктов и полностью отражают ее теоретическое и прикладное значение. Автореферат работы отражает основное её содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты.

Проведенные автором исследования, полученные результаты и выводы безусловно являются новыми, достоверными и представляющими значимость для науки и производства. Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, автором получен большой объем экспериментального материала, а результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа и являются воспроизводимыми. Представленные разработки представляют научный и практический интерес в области химии высокомолекулярных соединений и могут быть использованы в ряде исследовательских организаций, например, в ОАО «Институт пластических масс им. Г.С. Петрова», ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов и ФГУП ГНИИХТЭОС.

По диссертации Терехова И.В. можно отметить некоторые замечания.

1. Все ЯМР спектры в работе сняты на приборе с низкой частотой. Автор решает проблему дополнительными методами исследования (MALDI-TOF, аналитические методы и пр.), но в качестве рекомендации в будущем мы советуем использовать приборы с частотой 400 МГц и выше.

2. Помимо ударной прочности для полученных отвержденных смесей промышленных эпоксидных и эпоксифосфазеновых олигомеров следовало бы измерить так же показания прочности при изгибе и сжатии. Это дало бы более полную картину влияния введения олигофосфазенов на механические характеристики композиций.

3. В работе следовало бы подробней изучить эпоксифосфазеновые олигомеры, полученные с применением фенола, так как в последние годы в науке и технике все больше внимания уделяют огнестойким безгалогенным эпоксидным олигомерам.

4. В работе имеются опечатки и не совсем удачные выражения.

Однако эти замечания носят скорее рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления о рецензируемой работе.

Семь печатных работ, три из которых являются статьями в журналах, рекомендованных ВАК, достаточно полно отражают основное содержание диссертации Терехов И.В. Работа так же прошла апробацию на 6 международных и всероссийских конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (в части 1 формулы специальности, части 2 и 4 области исследований).

Считаем, что диссертационная работа Терехова И.В. «Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению соответствует пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а её автор Терехов Иван Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв ведущей организации заслушан и обсужден на совместном заседании кафедр химии и технологии высокомолекулярных соединений и химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов «30» сентября 2014 г, протокол № 2.

Заведующий кафедрой химии и технологии
высокомолекулярных соединений,
профессор, д.х.н.



Н.И. Прокопов

Заведующий кафедрой химии и технологии
переработки пластмасс и полимерных
композитов, профессор, д.т.н.



И.Д. Симонов-Емельянов

Ученый секретарь кафедры химии и
технологии переработки пластмасс
и полимерных композитов, к.т.н.



П.В. Суриков