

## ОТЗЫВ

официального оппонента Шапошниковой Веры Владимировны на диссертационную работу Терехова Ивана Владимировича «Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертация Терехова И.В. посвящена решению актуальной задачи химии высокомолекулярных соединений: исследованию и разработке новых методов получения уже известных органофосфазенов, а также синтезу новых индивидуальных и олигомерных соединений этого класса. Актуальность поставленной задачи определяется необходимостью создания технологичных методов синтеза органофосфазенов для обеспечения их широкого практического применения. К сожалению, сложная технология получения органофосфазенов в настоящее время существенно ограничивает области применения олигополиорганосфазенов.

Цикло- и полифосфазены занимают особое место среди гибридных органо-неорганических соединений, что обусловлено их устойчивостью к горению, высокой термостойкостью, стойкостью к излучениям, биологической инертностью и хорошими механическими свойствами. В настоящее время олиго- и полифосфазены нашли применение в различных областях науки и техники в качестве гидравлических жидкостей и смазок, средств доставки лекарств, ионных жидкостей и т.д.. Известно также об использовании органофосфазенов в качестве добавок-модификаторов, улучшающих свойства полимерных композиционных материалов. Комплекс хороших функциональных свойств, присущий органофосфазенам, и их способность химически встраиваться в полимерную цепь существенно упрощает процесс создания новых высокотехнологичных полимерных материалов. Поэтому выбор их в качестве объектов исследований вполне обоснован. Исходя из этого, целью диссертационной работы являлся синтез олигомерных функциональных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способных образовывать химические связи с высокомолекулярными соединениями и эффективно влиять на свойства композиционных материалов на их основе.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзора литературы, описания эксперимента, обсуждения результатов синтеза различных функциональных арилоксициклотрифосфазенов с гидроксильными, аминными или эпоксидными группами и исследования их свойств), выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 128 наименований. Работа изложена на 124 страницах, содержит 26 рисунков, 62 схемы и 6 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность работы и ставит основные задачи, решаемые при ее выполнении. Здесь же приводятся основные положения, выносимые на защиту, и формулируется практическая значимость работы.

Обзор литературы состоит из пяти разделов: в них описаны методы синтеза цикло- и полифосфазенов, органоциклофосфазенов, арилоксициклофосфазенов с различными типами функциональных групп (гидроксильные, амино-, эпоксидные), а также содержащих двойные связи; методы получения функциональных групп (эпоксидирование, защитные группы фенолов, защитные группы аминов); исследование свойств функциональных арилоксициклофосфазенов и их применение. Обзор занимает около 40 страниц текста и дает ясное представление о современном состоянии дел в данной области. Проведенный анализ литературы ясно показывает, что исследования и разработка новых методов получения уже известных органофосфазенов, а также синтез новых фосфазенов с различными реакционноспособными функциональными группами является в настоящее время актуальной задачей, а получаемые соединения способны найти широкое применение в различных областях науки и техники. Однако, получение таких соединений сопряжено с рядом трудностей (например, со сложностью синтеза индивидуальных несшитых соединений при использовании бифункциональных радикалов в реакции с гексахлорциклотрифосфазеном или невозможностью присоединения радикалов, содержащих функциональные группы, подверженные нуклеофильным атакам). В настоящее время не существует простых методик получения органофосфазенов, которые могли бы решить указанные проблемы и оптимизировать процессы получения таких соединений. Таким образом, анализ литературных данных еще раз позволяет сделать вывод об актуальности обсуждаемой работы.

Во второй главе работы представлены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки, приведены методики синтеза и очистки исследуемых индивидуальных фосфазенов и фосфазеновых олигомеров. Для установления структуры синтезированных индивидуальных и олигомерных соединений были применены спектры  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ -ЯМР, ИКС, масс-спектры MALDI-TOF.

Третья глава работы посвящена обсуждению полученных результатов. В водной части к этой главе автор обосновывает выбор гексахлорциклотрифосфазена в качестве исходного фосфазена для синтеза функциональных арилоксициклотрифосфазенов.

В первом параграфе обсуждения результатов представлены данные о синтезе и свойствах аминоксодержащих арилоксициклофосфазенов. После изучения и оценки недостатков существующих методик получения аминифеноксидтрифосфазенов автор использовал новый относительно простой метод синтеза гекса(п-аминофеноксид)циклотрифосфазена, основанный на применении доступного п-аминофенола с защищенной аминогруппой. В качестве легко удаляемых защитных групп, устойчивых в щелочной среде, были выбраны азометиновая (основание Шиффа) и формильная группы. Из-за низкого выхода продуктов реакции и трудностей, связанных с их очисткой от примесей, при использовании формильной защитной группы автор сделал выбор в пользу метода с применением основания Шиффа. Синтезированный гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазен оказался эффективен в качестве отвердителя-

модификатора композиций на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 с целью повышения их термостойкости. Испытания по стойкости к горению отвержденных с помощью смеси гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазена с этилендиамином эпоксидных смол показали, что при постепенном увеличении содержания гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазена в композициях увеличивается их устойчивость к горению, а при использовании в качестве отвердителя только гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазена композиция относится к одной из наивысших категорий стойкости к горению ПВ-1. По данным динамического ТГА использование только гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазена в качестве отвердителя позволяет увеличить температуру начала разложения до 350°C по сравнению с этилендиамином (290°C). Необходимо отметить, что полученный гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазен может быть использован как сомономер при получении полиамидов и полиимидов.

С целью дальнейшего повышения эффективности гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазена как отвердителя-антипирена на его основе получены и охарактеризованы смешанные циклофосфазены с концевой аминогруппой, содержащие в основной цепи 12-16% хлора или брома. Автор показал, что в отличие от гексакис-п-аминофеноксидтрифосфазена полученные циклофосфазены содержат 2-4 аминогруппы и несмотря на это хорошо отверждают эпоксидные олигомеры. А наличие в их составе хлора или брома делает их более эффективными антипиренами.

Во втором параграфе обсуждения результатов представлены результаты по синтезу нового гексазамещенного гидроксиарилоксициклотрифосфазена на основе гексахлорциклотрифосфазена и бисфенола А, одна из гидроксильных групп которого замещена на защитную аллильную группу. Для установления оптимальных условий синтеза гексазамещенного гидроксиарилоксициклотрифосфазена автором на примере модельного соединения – диаллилового эфира бисфенола А выполнено исследование различных вариантов снятия защитной группы. В результате автору удалось взаимодействием диаллилового эфира бисфенола А и гексахлорциклотрифосфазена с последующим снятием аллильной защиты впервые получить и охарактеризовать гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)феноксид]циклотрифосфазен. Изомеризация двойной связи до проп-1-енил производного была осуществлена в присутствии трет-бутоксидка калия в безводном диметилсульфоксиде (повышение температуры до 70°C способствует ускорению реакции и для завершения процесса необходимо 3-5 часов), а гидролиз проп-1-енилового эфира – в присутствии HCl. Синтезированное новое гексагидроксиарилоксипроизводное циклотрифосфазена перспективно для получения полимерных гибридных композиций.

Третий параграф обсуждения результатов посвящен синтезу эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров, полученных эпоксидированием двойных связей. Перед выполнением этой части работы автором выполнено подробное исследование по поиску оптимальных условий эпоксидирования на примере модельного соединения – диаллилового эфира бисфенола А. Самые

лучшие результаты по эпексидированию гексазамещенного производного моноаллилового эфира бисфенола А и гексахлорциклотрифосфазена получены при использовании м-хлорнадбензойной кислоты (при 50°C в течение 20 часов). Данные спектров  $^{31}\text{P}$  ЯМР свидетельствуют об отсутствии побочных реакций с фосфазеновым циклом в процессе синтеза. В тоже время по данным спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР эпексидирование прошло не полностью (содержание эпексидных групп оказалось равным 13,1% при расчетном 15,7%).

В четвертом параграфе обсуждения результатов представлены данные о синтезе гидроксид- и эпексидсодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством функциональных групп. При использовании частично замещенного галогенарилоксициклотрифосфазена автором разработан удобный способ получения гидроксидсодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством ОН-групп. Реакцией формальдегида с олигомерным циклотрифосфазеном, содержащим хлорфеноксид- и гидроксидарилокси-радикалы, синтезированы производные с 3-5 метилольными группами в молекуле. Автором показано, что введение полученных соединений в новолачные фенолформальдегидные смолы повышает термостойкость композиций на их основе. Огнестойкие и полностью негорючие олигоэпексидфосфазены получены обработкой смешанных п-галогенфеноксид-гидроксидарилоксициклотрифосфазенов эпихлоргидрином. Полученные олигомеры с эпексидным числом 5-8% легко отверждаются стандартными отвердителями и хорошо совмещаются с промышленными эпексидными смолами. Полученные одностадийным методом смеси обычных эпексидных и эпексидфосфазеновых олигомеров при содержании последних 50-75 масс % образуют при отверждении композиции с механическими и диэлектрическими показателями, находящимися на уровне соответствующих промышленных образцов, но, в отличие от последних, они обладают повышенными огнестойкостью и адгезионными характеристиками.

Таким образом, работа характеризуется необходимой для диссертации научной новизной и практической ценностью.

У оппонента нет принципиальных замечаний к диссертации. Можно отметить только некоторые недостатки:

1. В диссертации в последнем абзаце на стр. 80 автор пишет «В результате реакции динатриевой соли с аллилхлоридом был получен диаллиловый эфир дифенилолпропана», далее на схеме 2.4. на стр. 81 приведен калиевый, не натриевый фенолят дифенилолпропана. В тоже время в экспериментальной части на стр. 52 в методике получения диаллилового эфира дифенилолпропана описано использование гидроксида калия. Непонятно какой фенолят дифенилолпропана был использован для синтеза диаллилового эфира дифенилолпропана? Аналогичная ситуация с фенолятом аллилоксидифенилолпропана (см. схему 2.8 на стр. 83 и методику синтеза моноаллилового эфира дифенилолпропана на стр. 55 экспериментальной части). Судя по выводу 3 диссертации и автореферата в синтезе был использован натриевый фенолят аллилоксидифенилолпропана.

2. В автореферате во втором абзаце сверху на стр. 7 автор пишет об исследовании различных вариантов постановки и снятия защитной аллильной группы в случае модельного соединения диаллилового эфира дифенилолпропана

(«с использованием в качестве модельного соединения были проверены различные варианты постановки и снятия такой защитной группы»). Однако, в диссертации представлены данные об исследовании различных вариантов только снятия защитной группы. Предполагаю, что в тексте автореферата допущена неточность.

3. В выводе 6 диссертации и автореферата автор пишет о получении олигомеров с молекулярной массой от 1000 до 1600. К сожалению, эта информация содержится только в выводах. Непонятно какая это молекулярная масса (среднемассовая или среднечисловая) и каким методом она была определена.

4. В тексте диссертации и автореферата имеется ряд опечаток.

Указанные недостатки не снижают высокой оценки диссертации.

Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных обобщений и выводов не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, а её результаты представляют научный и практический интерес в области химии высокомолекулярных соединений и могут быть рекомендованы для использования в ряде исследовательских организаций: ФГУП ГНИИХТЭОС, ОАО «Институт пластических масс им. Г.С. Петрова», ЦНИИСМ и других.

Диссертация И.В. Терехова является научно-исследовательской работой, имеющей важное фундаментальное значение.

Автореферат и публикации полностью отвечают содержанию диссертации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах и тезисы 4 докладов. Результаты докладывались на отечественных и международных конференциях.

Диссертационная работа Ивана Владимировича Терехова «Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе» отвечает всем требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности (пункт 1 формулы специальности, пункты 2, 4 области исследований), а ее автор Иван Владимирович Терехов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник

лаборатории полиариленов ИНЭОС РАН

доктор химических наук, доцент

03 сентября 2014 г.

Подпись В.В. Шапошниковой заверяю:

начальник отдела кадров ИНЭОС РАН



В.В. Шапошникова

И.С. Овченкова