

ОТЗЫВ

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.

Диссертационная работа И.В. Терехова посвящена синтезу ранее неизвестных мономеров и олигомеров с функционально замещенными арилоксидными группами – перспективных материалов для создания на их основе новых трудногорючих полимерных композиций с высокой термостабильностью. Исследование является продолжением многолетних исследований в области химии фосфазенов, выполняемых на кафедре технологии пластических масс РХТУ имени Д.И. Менделеева.

В настоящее время разработка новых композиционных материалов на основе элементоорганических полимеров, включающих фосфазеновые фрагменты, приобретает все возрастающее значение. Это связано прежде всего с их высокой термостойкостью, химической устойчивостью, механической прочностью, уникальными электрофизическими свойствами, что открывает перспективу применения этих материалов в высокотехнологичных отраслях – прежде всего в авиакосмической технике и специальном машиностроении.

Расширение спектра таких полимеров связано с разработкой новых добавок-модификаторов. Такими добавками являются малоизученные циклофосфазены, содержащие функционально замещенные арилоксидные группировки у атомов фосфора. Наличие реакционноспособных функциональных групп в арилоксидных заместителях позволяет использовать такие фосфазены для модификации известных и создания широкого спектра новых эпоксидных полимеров. В то же время, высокая реакционная способность функциональных групп затрудняет получение подобных соединений. В этой связи разработка методов направленного синтеза функционально замещенных арилоксифосфазенов с введением и последующим снятием защитных групп, исследование стабильности фосфазенового кольца в этих превращениях представляет значительный теоретический интерес.

Учитывая вышеизложенное, диссертационная работа И.В. Терехова несомненно, является важной и актуальной как в практическом плане, так и в теоретическом отношении.

Диссертация изложена на 124 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа содержит 26 рисунков и 6 таблиц. Библиография включает 128 литературных ссылок.

Название работы отражает содержание диссертации. Во введении (с. 3–6) обоснованы актуальность темы диссертационной работы, новизна, теоретическая и практическая значимость, а так же сформулированы цель и задачи работы, отражены методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

Литературный обзор изложен на 40 страницах (с. 6–46) и состоит из пяти основных разделов, в которых кратко представлены публикации по теме диссертации. В первой части обзора изложены известные методы получения цикло- и полифосфазенов. Второй раздел посвящен способам получения различных органоциклофосфазенов из галогенфосфазенов. В третьем разделе автором рассмотрены основные способы получения арилоксициклофосфазенов, содержащих в органическом радикале различные функциональные группы (гидроксильные, эпоксидные, аминные, двойные связи). В четвертой части обзора литературы представлены известные данные о способах введения некоторых функциональных групп, которые можно использовать для получения различных арилоксициклофосфазенов. В пятом разделе литературного обзора диссертант приводит некоторые данные о возможных областях применения функциональных арилоксициклотрифосфазенов.

Литературный обзор дает представление о современных направлениях исследований в этой области и показывает, что разработка новых методов получения уже известных органофосфазенов, а также синтез новых фосфазенов с различными реакционноспособными функциональными группами, являются в настоящее время актуальными задачами.

В экспериментальной части диссертации (с. 46–67) подробно описаны использованные в работе химические реактивы, экспериментальные методики и методы анализа синтезированных соединений. Следует отметить, что экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне с применением современных физико-химических методов исследования, таких как ^1H и ^{31}P спектроскопия ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрия.

Обсуждение результатов диссертации (с. 67–110) состоит из четырех разделов, отражающих основные результаты работы.

В первой части автор рассматривает новый и относительно простой метод синтеза гекса(п-аминофеноксид)циклотрифосфазена, основанный на применении доступного п-аминофенола с защищенной бензальдегидом (основание Шиффа) аминогруппой. Было показано, что синтезированный гексакис-п-аминофеноксидциклотрифосфазен может быть использован в качестве отвердителя-модификатора композиций на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, эффективно повышая их огне- и термостойкость. При этом он может применяться либо как индивидуальный отвердитель, либо как соотвердитель, например в смеси с этилендиамином. С помощью частичного замещения атомов хлора исходного гексахлорциклотрифосфазена на хлор- или бромфеноксильный радикал автор получил и охарактеризовал смешанные циклофосфазены, содержащие в арильных заместителях как концевые аминогруппы, способные отверждать эпоксидные олигомеры, так и атомы хлора или брома, способствующие повышению огнестойких свойств композиций.

Второй раздел обсуждения результатов посвящен синтезу нового гексазамещенного гидроксиарилоксициклотрифосфазена на основе гексахлорциклотрифосфазена и бисфенола А. Для этих целей автор использовал бисфенол А, у которого одна из гидроксильных групп замещена на защитную аллильную группу. После снятия аллильной защиты Терехов И.В. впервые получил и охарактеризовал гексакис[4-(2-(4-гидроксифенил)изопропил)феноксид]циклотрифосфазен, который является перспективным мономером для получения полимерных гибридных композиций.

В третьей части представлены результаты исследований по синтезу эпоксисодержащих фосфазеновых олигомеров эпоксидированием двойных связей. Разработав оптимальную методику синтеза на модельном соединении – диаллиловом эфире бисфенола А, автор успешно провел эпоксидирование гексазамещенного производного моноаллилового эфира бисфенола А циклотрифосфазена м-хлорнадбензойной кислотой (при 50°C в течение 20 часов). На основании данных ЯМР ¹H и определения количества эпоксидных групп было установлено, что в результате реакции образуется смесь олигомеров, содержащих в молекуле фосфазена в среднем 5 эпоксидных групп.

Наконец, четвертый раздел обсуждения результатов посвящен синтезу гидрокси- и эпоксисодержащих арилоксициклофосфазенов. Используя частично замещенный галогенарилоксициклотрифосфазен, Терехов И.В.

разработал способ получения гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством ОН-групп, из которых в дальнейшем реакцией с формальдегидом, синтезированы производные с 3–5 метилольными группами в молекуле. При введении полученных соединений в новолачные фенолформальдегидные смолы повышается термостойкость композиций на их основе. Реакцией арилоксициклотрифосфазенов, содержащих ОН-группы с эпихлоргидрином получены огнестойкие и полностью негорючие олигоэпоксифосфазены. Полученные олигомеры хорошо совмещаются с промышленными эпоксидными смолами и могут быть использованы в качестве сомономеров-модификаторов, улучшающих такие эксплуатационные характеристики композиций, как адгезия и огнестойкость, и при этом не влияющих на механические и диэлектрические показатели. Автором предложен удобный способ прямого синтеза таких композиций, существенно упрощающий их получение, который, безусловно, найдет практическое применение.

Надежность и достоверность выводов диссертации Терехова И.В. не вызывает сомнений. Они подтверждаются всем экспериментальным материалом работы.

По диссертации Терехова И.В. имеются некоторые замечания:

1. Упомянув в литературном обзоре замещение хлора в гексахлорциклотрифосфазене изопропоксидом натрия, на схеме 1.19 (стр. 20) автор почему-то приводит структуру с трет-бутоксильными, а не с изопропоксильными группами у атомов фосфора.

2. При описании получения диаллилового эфира дифенолпропана присутствует ряд неточностей, например, на схеме 2.4 (стр. 81) используется калиевая соль дифенолпропана, хотя в тексте упоминается натриевая соль.

3. В диссертации имеются многочисленные опечатки (например, на стр. 3, 4, 9, 14, 34, 36, 37, 43 и др.). Кроме того, автор иногда использует неудачные, с нашей точки зрения, выражения. Например, на стр. 20 вместо фразы «Для избегания реакции сшивания...» было бы правильнее выразиться: «Для предотвращения реакции сшивания...», неоднократно используемое слово «высаждение» было бы лучше заменить на «высаживание» или «осаждение», а «статический характер замещения» (стр. 78) на «статистический».

4. В экспериментальной части было бы желательно привести не только спектральные характеристики вновь синтезированных фосфазенов, но и данные элементных анализов для этих соединений.

5. Картина влияния эпоксисодержащих фосфазенов на механические показатели отвержденных композиций является неполной, так как помимо ударной прочности в работе следовало бы измерить показания прочности при изгибе и сжатии.

6. В разделе 3.3 можно отметить недостаточное количество полученных экспериментальных точек для определения оптимальных условий эпоксидирования.

7. Наконец, на стр.77 автор не совсем правомерно говорит о «синглетном сигнале» ядер фосфора циклотрифосфазенов с различными арилоксигруппами в молекуле и его «расщеплении». В данном случае было бы правильно говорить о близких химических сдвигах различных ядер ^{31}P , имеющих практически одинаковое окружение. Возможно, регистрация спектров ЯМР ^{31}P этих соединений на спектрометре с более высокой частотой могла бы позволить получить их спектры с более высоким разрешением и определить константы спин-спинового взаимодействия ядер фосфора $^{2,3}\text{J}(\text{PP})$.

Следует отметить, что приведенные выше замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертации Терехова И.В.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в печати. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Оценивая диссертационную работу И.В.Терехова в целом, следует сказать, что автором выполнено большое по объему и оригинальное по постановке исследование, новизна и научная ценность которого состоят в том, что в нем получены новые результаты по синтезу функционально замещенных арилоксициклофосфазенов с использованием защитных азометиновой и аллилокси- групп. Разработан удобный способ получения гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов, на основе которых синтезированы олигомеры с метилольными или эпоксидными группировками. Выявлены закономерности эпоксидирования ненасыщенных олигофосфазенов надкислотами и установлен ряд активности последних: $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OON} > \text{MeC}(\text{O})\text{OON} > \text{мононадфталева} > \text{HC}(\text{O})\text{OON}$, что является важным для промышленного использования результатов диссертации.

Не вызывает сомнения, что диссертация Терехова И.В. по объему, уровню выполнения, важности и актуальности полученных результатов полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения

ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в пункте «Синтез олигомеров, в ряде случаев специальных мономеров, полимеров и сополимеров» формулы специальности и в пункте 2 области исследования.

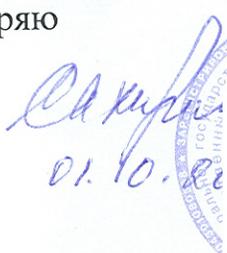
Считаю, что автор диссертации Терехов Иван Владимирович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Начальник лаборатории
ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
кандидат химических наук



Е.А. Монин

Подпись Е.А. Монины заверяю
Ученый секретарь



Г.Б. Сахаровская