

## УТВЕРЖДАЮ

Ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»



Дьяконов Г.С.

*апреля* 2016 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

**Филатова Сергея Николаевича по теме:**

**«Синтез функциональных производных**

**олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе»,**

**представленную на соискание ученой степени доктора химических наук**

**по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»**

**Актуальность темы исследования.** Полифосфазены, основные цепи макромолекул которых построены из чередующихся атомов фосфора и азота, представляют как научный, так и практический интерес в связи с негорючестью и повышенной термостойкостью этих полимеров, а также способностью к комплексообразованию и выявившимися в последнее время возможностями использования в биомедицинских целях. Особенно перспективными в этом плане представляются производные с боковыми органическими заместителями, содержащими различные функциональные группы. В связи с этим диссертационная работа Филатова С.Н., направленная на разработку методов синтеза функционализированных олигоарилоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе, является актуальной.

**Структура и оценка содержания диссертации.** Диссертация изложена на 199 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 29 рисунков, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и решаемые задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту диссертационной работы.

В литературном обзоре проведен анализ научных работ за последние 15-20 лет по тематике диссертационной работы. Рассмотрен синтез и химические превращения различных классов циклических и линейных олигофосфазенов, зависимости их свойств от природы присоединенных к атомам фосфора органических радикалов, а также основные методы получения полимеров на основе указанных олигомеров. Кроме того рассмотрены направления и пути их практического использования. Таким образом, литературный обзор дает понимание проблемы синтеза функционализированных олигоарилоксициклотрифосфазенов.

В первой части второй главы диссертации представлены результаты исследования по синтезу функциональных феноксициклотрифосфазенов реакцией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с изомерными карбонилфенолятами и последующими превращениями по карбонильной группе – восстановление, окисление, алкилирование карбоксильных производных и ацилирование метилольных, гидролиз оксимированных фосфазеновых соединений.

Необычным и оригинальным является обнаруженный автором неизвестный ранее факт отщепления метильных радикалов из метакриловых групп олигофосфазенов полученных реакцией глицидилметакрилата с карбоксилфеноксициклофосфазенами. Возможный механизм этого необычного превращения, протекающего при воздействии лазерного луча масс-спектрометрии, автор предлагает на основе результатов сопоставления с метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами. И хотя приводимые им

возможные схемы отщепления метильных радикалов нельзя считать строго доказанными, их можно принять как возможные для дальнейшего изучения вопроса.

Характерным здесь является скрупулезный анализ полученных соединений и их исчерпывающая характеристика с использованием ЯМР-спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамической термогравиметрии и других. Это тем более важно, что большинство приведенных в таблице 1 синтезированных соединений являются новыми; они открывают огромный пласт специальных мономеров и олигомеров для синтеза фосфазенсодержащих полиэфиров, полиамидов, полиуретанов, фенольных смол, а также для модификации органических полимеров с использованием различных функциональных групп.

Несколько иначе изложена вторая часть второй главы диссертации, в которой автор излагает результаты исследования синтеза олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана. Основная цель этой части диссертации состояла в получении фосфазенсодержащих олигомеров с регулируемым содержанием ОН-групп для последующего использования в синтезе полимеров. Сложность заключалась в необходимости исключения из реакции второй гидроксильной группы дифенола. Для решения этой задачи диссертант использовал три подхода: применение монофенолята диана, его моноаллилового эфира с последующим снятием аллильной защиты и проведение реакции с оптимальным избытком диана, исключающего возможность образования трехмерных полимеров. Установлено, что выбор каждого из указанных подходов определяется конкретным назначением синтезируемых олигомеров: первый позволяет регулировать молекулярную массу образующихся полимеров в пределах до 15000, вторым получен ранее не описанный гекса-(*n*-гидроксиариленоксид)циклотрифосфазен, третий подход позволяет

одновременно регулировать содержание в реакционной смеси фосфазенового олигомера и его молекулярную массу.

В третьей части второй главы диссертации представлены результаты исследования процессов получения эпокси фосфазеновых олигомеров классическими методами – окислением двойной связи в арилоксициклотрифосфазенах и эпоксидированием соответствующих гексагидроксиарилокси фосфазенов эпихлоргидрином.

Эпоксидирование *m*-хлорнадбензойной кислотой *n*-аллилокси феноксициклотрифосфазена протекает неполностью и приводит к образованию соединений с 4, 5 и 6 эпоксидными группами.

Достижением этого раздела диссертации следует признать установление возможности регулирования функциональности фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров заменой части атомов хлора в ГХФ на инертные монофункциональные арилокси-радикалы равно как и простым смешением полифункциональных эпокси фосфазенов с обычными дифункциональными эпоксидами.

В диссертации приведены исчерпывающие характеристики синтезированных олигоэпоксидов, в том числе, оценены их вязкостные характеристики и способность к отверждению стандартными отвердителями.

Четвертая часть второй главы диссертации посвящена исследованиям свойств композиционных материалов на основе функциональных арилоксициклотрифосфазенов и возможностей их практического использования. Несомненно наиболее перспективными оказались метакрилат- и карбоксилсодержащие феноксициклотрифосфазены, модификация которыми стандартных стоматологических пломбировочных композиций позволила существенно улучшить физико-механические свойства и адгезию этих композиций к тканям зуба и металлам.

Более широкий спектр практических возможностей, как следует из диссертации, демонстрируют олигоэпокси фосфазены, на основе которых отвер-

жденные композиции сохраняют все свойства присущие промышленным эпоксидам, являясь при этом огнестойкими и даже полностью негорючими. Это делает указанные олигомеры особенно ценными для производства негорючих композиционных материалов и лакокрасочных покрытий.

В третьей главе автором приводятся характеристики исходных веществ, используемых в процессе синтеза функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе. Дано описание основных методик синтеза функционализированных арилоксициклотрифосфазенов, способов их выделения, очистки и анализа, использованных физико-химических методов анализа и исследования.

**Научная новизна** проведенных исследований состоит в том, что синтезированы и охарактеризованы ряды арилоксициклофосфазенов, полученные на основе гексахлорциклотрифосфазена с фенолями фенолов и бисфенолов. Химическим превращением арилоксициклофосфазенов получены новые функционализированные олигофосфазены, содержащие в ароматических радикалах гидроксильные, метилольные, альдегидные, карбоксильные, аминные, амидные, азометиновые, аллильные, метакриловые и эпоксидные группы. Установлены оптимальные условия введения и превращения указанных групп без побочных реакций затрагивающих фосфазеновые циклы.

Разработанные методы синтеза функционализированных олигофосфазенов значительно расширяют как синтетические возможности этого класса соединений, так и открывают широкие перспективы получения на их основе новых полимеров и модификации существующих. Установлена близость реологических характеристик олигоэпоксифосфазенов и обычных эпоксидных смол и возможность отверждения их смесей различного состава обычными отвердителями.

Несомненное теоретическое значение имеет обнаруженная способность ацетамидофенкосициклотрифосфазена к формированию кристаллосольватов,

что является несомненным вкладом в физико-химию клатратных мезоструктур.

**Практическая значимость работы.** Синтезированные amino- и карбоксилсодержащие олигофосфазены прошли успешные испытания в качестве отвердителей промышленных эпоксидных олигомеров, придающих повышенную огнестойкость отвержденным ими композиций. Модифицированные эпоксифосфазеновыми олигомерами эпоксидные диановые смолы имеют оптимальные для переработки реологические характеристики и после отверждения образует огнестойкие композиции с повышенной температурой стеклования (до 200<sup>0</sup>С). Метакрилатсодержащие олигофосфазены успешно испытаны в качестве модификаторов стоматологических пломбирочных материалов и рекомендованы к промышленному использованию.

Таким образом, полученные автором результаты имеют большую практическую значимость в области отверждения смол и известных полимеров.

**Обоснованность научных положений и достоверность результатов.** Обоснованность научных положений, достоверность результатов и выводов подтверждаются согласованностью и воспроизводимостью экспериментальных данных, квалифицированным использованием современных методов исследования – такими как ЯМР-спектроскопия, лазерная масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, рентгеноструктурный анализ, термические и другие методы.

Полученные Филатовым С.Н. результаты представляют интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в области фосфазенов и олигоорганоксициклотрифосфазенов. Результаты и выводы могут быть использованы в ходе исследований, проводимых в следующих организациях: Научно-исследовательский институт химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского; Петрозаводский государственный университет, ФГУП ГНЦ РФ «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», ОАО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», ФГБУ науки

«Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» Российской академии наук, ОАО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» и других.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Эпоксидирование *m*-хлорнадбензойной кислотой *n*-аллилоксифеноксиклотрифосфазена протекает неполностью и приводит к образованию соединений с 4, 5 и 6 эпоксидными группами. Этот результат не согласуется с литературными данными по исчерпывающему эпоксидированию аллильных групп в эвгенольных производных циклофосфазенов. К сожалению, автор не объясняет причин такого различия.

2. Несмотря на кажущуюся простоту одностадийного метода синтеза эпоксифосфазенов в сравнении с последовательным «заместительным» методом преимущества первого не очевидны, а автор не приводит убедительных доводов в пользу одного из них. Очевидно, что преимущества должны быть связаны не столько с трудоемкостью и стадийностью синтеза, сколько со свойствами композиционных материалов на основе разработанных олигоэпоксифосфазенов.

3. В качестве замечания по последней части второй главы диссертации можно указать на фрагментарность некоторых разделов, например, по модификации виниловых полимеров полимеризацией по типу реакции Бэмфорда. К сожалению, в диссертации не приведены конкретные результаты этой модификации, высказаны только предположения.

4. В автореферате использовано большое количество цифровых обозначений формул синтезированных химических соединений, что затрудняет прочтение.

Данные замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокой оценки диссертации.

**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.** Диссертационная работа Филатова Сергея Николаевича представляет

стройное, законченное исследование, имеющее теоретическую и практическую значимость. Основные полученные автором результаты опубликованы в виде 26 печатных работ, в том числе 18 статей в журналах из перечня ВАК, получено 2 патента РФ, а также апробированы в виде 10 докладов на международных и всероссийских конференциях. Сформулированные в работе основные положения и выводы соответствуют полученным научным результатам, сделаны на основе теоретических и экспериментальных исследований. Автореферат освещает основное содержание диссертации и позволяет получить достаточно полное представление о проделанной автором работе.

**Заключение.** Диссертационная работа Филатова С.Н. характеризуется научной новизной и выполнена на современном научно-техническом уровне. В ней решена важная научная проблема в области синтеза новых фосфазеновых олигомеров с различными функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, карбонильными, аллильными, метилольными, акрилатными, эпоксидными и другими), что существенно расширяет представления об элементарноорганических высокомолекулярных соединениях и вносит значительный вклад в химию веществ этого класса.

Работа соответствует п.2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что по объему, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Филатов Сергей Николаевич,



заслуживает присуждения ученой степени доктор химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Отзыв на диссертацию обсужден на расширенном заседании кафедры Технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 20 апреля 2015 г., протокол № 7.

Заведующий кафедрой  
Технологии пластических масс,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет»  
доктор технических наук, профессор

О.В. Стоянов

Республика Татарстан, 420015  
г.Казань, ул. К.Маркса д.68  
ФГБОУ ВПО «КНИТУ»  
Телефон: +7(843)231-41-75  
Факс: +7 (843) 238-56-94  
e-mail: office@kstu.ru

Подпись О.В.Стоянова заверяю:  
Ученый секретарь Ученого совета  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет»



З.В. Коновалова