

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Бригаднова Кирилла Андреевича на тему:

**«Синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям:**

**05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»; 02.00.06
«Высокомолекулярные соединения»**

В последние годы достигнуты значительные успехи в области синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол, отличающихся повышенными механическими характеристиками и пониженной горючестью. Значительный вклад в эту область внесли исследователи кафедры химической технологии пластических масс, на которой разработаны два синтетических подхода к получению указанных эпоксидных смол, а именно окислением аллильных групп эвгенольных циклических фосфазенов, преимущественно надкислотами, и эпоксидированием гидроксиариллоксифосфазенов реакцией с эпихлоргидрином.

Второй путь представляется более удобным, но, как было показано в ранее проводившихся на кафедре исследованиях, синтез исходных для эпоксидирования гидроксиариллоксифосфазенов требует для реакции с хлорфосфазенами большого избытка дифенолов, удаление остатков которых из реакционной смеси представляется сложной и труднореализуемой задачей. В результате эпоксидирования смесей гидроксиариллоксифосфазенов и дифенолов образуется смесь обычного эпоксида и эпоксифосфазена с содержанием последнего до 50%. Соответствующие олигомеры после отверждения образуют огнестойкие композиции и представляют практический интерес. С прикладной точки зрения необходимо устранение многостадийности синтеза и уменьшение содержания в образующихся фосфазенсодержащих олигомерах как остаточного хлора, так и избыточного дифенола. Решению этих актуальных научных задач и посвящена диссертация К.А. Бригаднова.

Исследования диссертант осуществлял по трем основным направлениям:

- 1) Установление возможности использования в реакции с хлорциклофосфазенами минимальных количеств избыточного дифенола исключающих или минимизирующих образование разветвлённых и трехмерных гидроксиарилоксифосфазенов;
- 2) понижение функциональности исходных хлорциклофосфазенов замещением в них части атомов хлора на инертные феноксизаместители;
- 3) синтез гидроксиарилоксифосфазенов в двухфазных системах с различной растворимостью в них исходных реагентов и продуктов реакции.

Следует отметить, что все вышеперечисленные превращения автор проводит по ранее разработанной одностадийной схеме, предусматривающей одновременное введение всех реагентов, включая эпихлоргидрин, который выполнял также функцию растворителя. На этот способ с участием дифенолов получен патент РФ №2537403 от 03.07.2013.

Выбор оптимальных соотношений на примере реакции гексахлорциклотрифосфазен – дифенол автор проводил с использованием теории трехмерной поликонденсации Флори и установил, что при расчетном избытке дифенола 15 моль на 1 моль исходного тримера, начало образования трехмерного полимера происходит только при указанном соотношении менее 6 и вполне убедительно объясняет этот факт стерическими препятствиями замещения последних атомов хлора на объемные арилоксирадикалы. Подтверждением этого заключения является установленное диссертантом с помощью лазерной масс-спектрометрии содержание в реакционной смеси всего трех фосфазеновых соединений: одно содержит два остаточных атома хлора, и два других по одному.

Вторым подтверждением вышеприведённых заключений о стерической причине неполного замещения атомов хлора в циклотрифосфазене является

практически независящие его содержания в олигомере от соотношения хлорциклофосфазен : дифенол.

Для повышения степени замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах диссертант логично перешел к двухстадийному методу синтеза, осуществлял первую стадию реакции в кипящем хлорбензоле в присутствии карбоната калия в качестве гетерогенного акцептора хлористого водорода.

Образующиеся гидроксиарилоксифосфазены, не выделяя из раствора в хлорбензоле, эпоксицирировали избытком эпихлоргидрина в присутствии твердой щелочи при 60°C в течении 2 часов. Хотя этот прием и позволил уменьшить содержание хлора в конечном олигомере, но добиться его полного замещения в тримерном цикле удалось только при значительном избытке дифенола.

Полное замещение хлора автор наблюдает в случае высших хлорциклофосфазенов – тетрамера и гексамера, что имеет несомненное прикладное значение, т.к. позволяет использовать смеси циклических хлорциклофосфазенов.

Несколько логически выбивается из общего плана диссертации раздел по синтезу эпоксифосфазенов с пониженной функциональностью путем использования для замещения атомов хлора в хлорциклотрифосфазенах смесей моно- и дифенолов. Во-первых, добиться образования полностью замещенных циклов в этом синтезе так и не удалось (табл. 4 на стр. 92); во-вторых, наряду с обычными диановыми эпоксидами в реакционной смеси дополнительно образуется фенилглицидиловый эфир (реакция 9 на стр. 86), о «судьбе» и количестве которого в диссертации сведений нет.

Интересные результаты получены диссертантом при синтезе гидроксиарилоксифосфазенов на основе резорцина, выбор которого обоснован возможностями как более полного замещения хлора в циклофосфазенах, так и повышенным содержанием фосфора в конечных продуктах, вследствие меньшего содержания ароматической части.

Основным достижением этой части диссертации следует отметить установление оптимальных условий синтеза полностью замещенных резорциновых гидроксиарилорксифосфазенов в среде двух несмешивающихся растворителей циклогексана и пиридина. Положительным моментом здесь является установление возможности использования смеси хлорциклофосфазенов.

Автором показана возможность количественного эпоксидирования гексакис(*m*-гидроксифенокси)циклотриофосфазена и получены соответствующие олигомеры с эпоксидным числом 19.5 и содержанием фосфора до 8%.

После отверждения этого олигомера стандартными для эпоксидов отвердителями образуется полностью негорючие композиции, представляющие большой прикладной интерес.

К сожалению, раздел по синтезу резорциновых эпоксифосфазенов представлен фрагментарно и носит, скорее, демонстрационный характер.

В частности, непонятно почему наблюдаемые значения эпоксидного числа составляет 19,5; хотя лазерная масс-спектрометрия этого олигомера свидетельствует о преимущественном содержании в нем гексаэпоксидного производного циклического фосфазена с расчетным эпоксидным числом 22,9 (страница 124 диссертации).

И диановые и резорциновые фосфазенсодержащие эпоксиды являются огнестойкими или даже полностью негорючими, поэтому вполне логично и обосновано исследование их реологических и реокинетических характеристик в смеси с промышленным отвердителем – метилтетрагидрофталевым ангидридом.

Исходная вязкость фосфазенсодержащих эпоксиолигомеров при обычной температуре оказалась существенно выше промышленной смолы ЭД-20, но при 70°C эти показатели сближаются и составляют ~0,25 Па·с при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 120 \text{ с}^{-1}$.

Положительным фактом, установленным в диссертации, является значительно большее время гелеобразования фосфазенсодержащего эпоксида (335 минут при 90°C), что увеличивает время жизни композиции и делает возможным её переработку методом мокрой намотки. Наличие фосфазенового компонента в составе отвержденной композиции приводит к повышению на 30°C её температуры стеклования и приблизительно на столько же температуры начала деструкции.

По рецензируемой диссертации кроме вышеотмеченных, можно сделать следующие замечания.

- 1) Логически не вписывающийся в тематику работы является раздел 5.1 «Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии металлического цинка», тем более что в списке трудов по теме диссертации указанный раздел отсутствует.
- 2) Отсутствие убедительного подтверждения чистоты гексакис(м-гидроксифенокси)циклотрифосфазена: приведенные на рис. 30 и 31 (стр. 119) рентгенограммы и кривые ДСК явно недостаточны для этого.
- 3) В таб. 12 на стр. 125 очевидно перепутаны цифры вторых и третьих строк для образцов 1 и 3: для олигомера с большим содержанием фосфазеновой фракции должно быть выше содержание фосфора и меньше эпоксидное число, а не наоборот, как в таблице.
- 4) Имеются опечатки и неудачные формулировки, например, на стр. 131 «... что приводит к увеличению скорости усадочных процессов и остаточных напряжений».

В целом же рецензируемая диссертация заслуживает положительной оценки, работа носит законченный характер: в ней решена актуальная научная задача, разработан метод синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, установлен их состав и строение, выявлена возможность использования для получения негорючих или огнестойких полимерных композиционных материалов с повышенными термо- и теплостойкостью.

Автореферат и опубликованные труды отражают основное содержание диссертации, причем количество приведенных в автореферате трудов составляет 16 из которых 6 статей в журналах списка ВАК и 2 патента.

Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» (часть 2 – Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров) и 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» (часть 2 – Физико-химические основы технологии получения, включающие стадии синтеза полимеров и связующих).

По актуальности и научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертация соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Результаты работы соответствуют паспортам специальностей 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»; 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения», а ее автор, Бригаднов Кирилл Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией гетероцепных
полимеров ФБУН «Институт
элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова РАН».

Васнев Валерий Александрович



Подпись Васнева В.А. заве

Начальник отдела кадров ИНЭОС Р
Овченкова И.С.

Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28

Контакты: тел. +7 (499) 135-9212; e-mail: vasnev@ineos.ac.ru