

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»

член-корр. РАН

П.А. Стороженко

« 15 » 03 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Государственного научного центра Российской Федерации
«Государственный научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений»**

**на диссертационную работу Бригаднова Кирилла Андреевича по
теме: «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»**

Композиционные материалы находят все более широкое применение в современных высокотехнологичных отраслях – аэрокосмической технике и машиностроении за счет уникальных свойств: высокой механической прочности, низкой удельной массы, термостойкости и негорючести. Создание новых композитов немыслимо без эпоксидных смол, используемых в качестве связующих, которые, однако, в чистом виде не лишены таких недостатков, как хрупкость, недостаточная термостойкость и относительно высокая горючесть. В этой связи модификация эпоксидных олигомеров является актуальной и практически важной для технологии синтеза и переработки эпоксидных смол.

Поскольку введение инертных наполнителей и антипиренов для снижения горючести эпоксидных смол затрудняет их переработку и осложняет создание композиционных материалов на их основе, особый

эпоксидного связующего и полимерной матрицы. Традиционные фосфорсодержащие антипирены – органические фосфаты и фосфонаты не содержат подходящих функциональных групп и не всегда подходят для химической модификации эпоксидных связующих. Это обуславливает актуальность рецензируемой диссертации, которая посвящена синтезу фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров с фосфазеновым циклом, включающим экзоциклические реакционноспособные функциональные группы. Работа является продолжением многолетних исследований, проводимых на кафедре технологии пластмасс РХТУ имени Д.И.Менделеева в области фосфазенсодержащих полимеров.

Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 42 рисунка, 15 таблиц, включает список сокращений и условных обозначений, введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть и выводы. Список литературы состоит из 112 наименований.

Во введении аргументированно обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, перечислены поставленные задачи и описана научная новизна работы.

В литературном обзоре проведен анализ современной научной литературы по тематике диссертации. Рассмотрены методы синтеза и химические свойства различных классов галоген- и органофосфазенов. Описаны различные подходы к синтезу исходных хлорциклофосфазенов, методы модификации эпоксидных смол функциональными фосфазенами и способы получения эпоксифосфазенов.

В обсуждении результатов приведены результаты исследования по синтезу исходных хлорциклофосфазенов и фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на их основе.

Следует отметить, что автору удалось осуществить направленный синтез смеси хлорциклофосфазенов, содержащей только 3-х, 4-х и 6-ти звенные циклические фосфазеновые гомологи, что не было известно ранее.

Во втором разделе обсуждения результатов описан метод синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров в смеси с низкомолекулярными эпоксидными олигомерами на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Процесс, осуществляемый в одну стадию, проходит с нарушением правила гелеобразования Флори. Автор объясняет это одновременным протеканием параллельных реакций приводящих к образованию фосфазенсодержащих и низкомолекулярных эпоксидных олигомеров, а также снижением реакционной способности атомов хлора в ходе реакции. Фосфазеновая фракция полученных эпоксидных олигомеров была изучена методами ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии, что позволило установить её состав и определить максимальную возможную степень замещения атомов хлора в составе хлорциклофосфазенов.

Третья часть обсуждения результатов посвящена исследованию возможности понижения содержания остаточного хлора в составе продуктов одностадийного синтеза. Для решения этой задачи автор предложил использовать смесь 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и фенола, различающихся реакционной способностью по отношению к исходным фосфазенам. Применение смеси фенолов позволяет не только снизить содержание хлора в составе конечной смеси эпоксидных олигомеров, но и значительно увеличить содержание фосфора в продуктах реакции за счет уменьшения массы органических заместителей. Отметим, что автору удалось получить фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры с использованием смеси хлорциклофосфазенов.

В четвертом разделе обсуждения результатов, автором проанализирован метод синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров не содержащих остаточного хлора. Разделив процесс замещения хлора на несколько стадий, проходящих в одном реакционном сосуде, и применив гетерогенный акцептор хлористого водорода на первой стадии, автору удалось полностью заместить атомы хлора в хлорциклофосфазенах.

Отметим, что этот результат был получен как с индивидуальным гексахлорциклотрифосфазеном, так и для его смеси с циклическими хлорфосфазенами. Впрочем, в последнем случае потребовался значительный мольный избыток 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, что привело к образованию смесей эпоксидных олигомеров с пониженным содержанием фосфора.

В пятой части второй главы рассмотрена возможность использования резорцина вместо токсичного 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана для получения гидроксиарилокси- и эпоксифосфазенов. Автором разработан новый оригинальный метод синтеза гидроксиарилоксифосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и резорцина с использованием системы несмешивающихся растворителей, позволяющий получать полностью замещенные производные уже при малых мольных избытках резорцина. Полученный результат имеет, несомненно, большое практическое значение, поскольку снижает затраты на получение соответствующих эпоксидных олигомеров и уменьшает количество отходов процесса.

В заключительной части второй главы, автор приводит результаты оценки ряда физико-механических характеристик композиций на основе синтезированных эпоксидных олигомеров, в частности, отмечает повышенную температуру стеклования и пониженную горючесть данных композиций, а также оценивает возможность переработки данных композиций методом мокрой намотки.

В экспериментальной части диссертации приведены характеристики исходных веществ, описаны методики проведения экспериментов, методы анализа полученных хлор- и гидроксиарилоксифосфазенов, а также эпоксидных олигомеров на их основе.

Следует отметить значимость данной работы для теоретической химии полимеров. Так, автором с использованием теории гелеобразования Флори проведен расчёт соотношений исходных хлорциклофосфазенов и дифенолов, позволяющих исключить образование трехмерных полимерных продуктов.

Показаны отклонения экспериментальных данных от вычисленных по теории Флори и дано обоснованное объяснение этому факту.

Диссертация представляет также значительный практический интерес, поскольку для композиций на основе новых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров обнаружено значительное понижение горючести и увеличение температуры стеклования в среднем на 30°C при сохранении или улучшении комплекса физико-механических свойств. Таким образом, синтезированные олигомеры представляют научный и практический интерес и могут быть рекомендованы к использованию в качестве перспективных связующих для композиционных материалов в ряде организаций, например, в АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов и ООО «Авангард».

Материал диссертации изложен логично, выводы убедительны и соответствуют полученным экспериментальным данным, однако можно выделить ряд замечаний:

1. Обзор литературы содержит много информации, не относящейся напрямую к теме работы, например, широко известное описание механизмов реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора или общих свойств и реакций перегруппировки в органофосфазенах.
2. Описывая методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, автор не приводит убедительных доводов в пользу какого-либо из этих методов. Оценка эффективности методов должна быть основана в том числе и на свойствах получаемых смол, которые в данной работе не были раскрыты в достаточной мере.
3. В обсуждении результатов можно отметить фрагментарность и незначительность некоторых разделов, в основном посвященных реакциям с использованием смесей хлорциклофосфазенов.
4. Работа содержит опечатки, пунктуационные и грамматические ошибки, затрудняющие чтение диссертации. Например, на странице 25 в схеме (44)

перепутаны подписи под формулами цис-(транс)-нон-гем- $P_3N_3Cl_4(NMe_2)_2$. На той же странице в последнем предложении читаем: «...и последующем (вместо последующим) присоединением к нему второй молекулы амина. трет». Имеются предложения, не позволяющие понять, о чем идет речь, например во введении на странице 6 присутствует фраза: «В последние годы все больше исследователей используют путь введения в состав исходных для синтеза ЭО полифенолов атомов фосфора, в частности в виде фосфазеновой компоненты».

Отметим, что данные замечания носят рекомендательный характер и не затрагивают основных выводов и защищаемых положений диссертационной работы Бригаднова Кирилла Андреевича.

Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне.

Она соответствует паспорту специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» в части 1: «Полимеры синтетические и природные, включающие карбо-, гетероцепные и элементосодержащие», а также специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в части 2: «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности», удовлетворяет всем требованиям, включая п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, а автор, Бригаднов Кирилл Андреевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» и 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Отзыв подготовил к.х.н., начальник лаборатории функционально замещенных элементоорганических соединений Государственного научного центра Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский

институт химии и технологии элементоорганических соединений» Монин Евгений Алексеевич.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании секции №1 Ученого Совета Государственного научного центра Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», протокол № 1 от 14 марта 2018 г.

Начальник лаборатории функционально замещенных элементоорганических соединений ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»
кандидат химических наук,
Монин Евгений Алексеевич



« 14 » 03 2018 г.

Полное наименование организации: Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Адрес: 105118, ш. Энтузиастов, 38, Москва, Россия

Тел.: +7 (495) 673-49-53