

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»

Актуальность темы исследования. Областью исследований, представленной в диссертационной работе Бригаднова К.А., является химическая технология новых эпоксидных олигомеров. Возможность модификации эпоксидных связующих является одним из наиболее эффективных способов, позволяющих создать широкий ассортимент эпоксидных полимеров и олигомеров, в том числе для новых развивающихся областей техники. Однако до сих пор эпоксидные материалы обладают рядом общих недостатков: горючестью, а также невысокими ударными прочностями, тепло- и термостойкостью.

Использование для уменьшения горючести популярных в настоящее время безгалогенных антипиренов – гидроксидов металлов, эффективных в количествах нескольких десятков процентов, зачастую приводит к ухудшению технологических и прочностных характеристик материалов. Поэтому актуальными являются исследовательские работы по химической модификации эпоксидных олигомеров, позволяющей создавать новые эпоксидные связующие с пониженной горючестью и повышенной термостойкостью. В данной работе в качестве таковых используются эпоксидированные функциональные фосфазены. Поэтому тема

приведенных в данной работе исследований технологии синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров является актуальной.

Следует отметить, что данная диссертационная работа соответствует специальностям, по которым она представлена к защите, и является продолжением и развитием исследований по разработке новых функциональных олигомеров в РХТУ им. Д.И. Менделеева, который является одним из лидеров в данной области.

Структура и содержание работы. Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 42 рисунка, 15 таблиц и состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературных источников, содержащего 112 наименований.

Во введении обоснован выбор цели и задачи диссертационной работы, формулируются актуальность работы, ее новизна, достоверность и апробация результатов.

Литературный обзор состоит из семи основных разделов, в которых анализируются публикации по исследуемой тематике. Проведен анализ современных научно-технической литературы и патентов. Достаточно полно представлена информация, касающаяся синтеза эпоксидных олигомеров, модифицированных функциональными органофосфазенами. В первой части изложены общие положения химии фосфазеновых циклов, во второй излагаются способы получения цикло- и полихлорфосфазенов. В последующих разделах обзора рассмотрены основные реакции, характерные для галогенфосфазенов, проанализированы химические методы модификации эпоксидных олигомеров функциональными органофосфазенами.

Обсуждение результатов состоит из шести основных разделов, в которых изложено основное содержание работы. В первом разделе

рассмотрен синтез хлорциклофосфазенов. К наиболее существенным результатам этого раздела можно отнести оптимизацию процесса синтеза смеси циклических хлорциклофосфазеновых гомологов – тримера, тетрамера и гексамера.

Далее исследуются процессы синтеза, а также структура и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, синтезированных двумя различными методами: на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и на основе резорцина. Представляет научный и технический интерес разработанный автором одностадийный процесс синтеза эпоксидных олигомеров путем одnoreакторной конденсации смеси хлорциклофосфазенов, дифенилолпропан и эпихлоргидрина. Автор обоснованно связывает результаты указанной выше конденсации полифункциональных реагентов с нарушением правила гелеобразования Флори вследствие протекания параллельных превращений, а также снижением реакционной способности хлора в хлорфосфазене по мере уменьшения его функциональности.

На следующем этапе работы исследуется процесс конденсации хлорциклофосфазенов и эпихлоргидрина со смесями дифенилолпропана и фенола. Изменение состава указанной смеси фенолов позволило оптимизировать молекулярную массу и содержание эпоксидных групп и фосфора в синтезируемых этим методом эпоксифосфазенах. Это делает возможным регулирование параметров образующейся в ходе последующего отверждения полимерной сетки.

В разделе, посвященном синтезу гидроксиарилокси фосфазенов и эпоксидных олигомеров на основе резорцина, представляет интерес оригинальный метод синтеза исходных гидроксиарилоксифосфазенов с использованием системы несмешивающихся растворителей, позволивший исключить межмолекулярную сшивку при небольшом избытке бифункционального фенола.

Важным для технологов является раздел, посвященный исследованию связи структуры и свойств синтезированных ФЭО. Автору удалось добиться решения поставленной цели: снижения горючести композиций на основе синтезированных олигомеров при сохранении высоких механических характеристик.

В экспериментальной части описаны методики проведенных синтезов и использованные методы анализа. Кроме того, приведены характеристики исходных веществ и способы их очистки. Диссертация Бригаднова К.А. выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования сложных химических соединений, поэтому полученные им результаты можно считать достоверными. Однако следует отметить, что описание объектов и методов исследования правильнее было бы расположить перед обсуждением результатов исследования этих объектов.

В общих выводах автор достаточно полно описывает в краткой форме результаты выполненной работы. На мой взгляд, первый вывод выглядит схематично.

Теоретическая значимость работы. Исследованы новые процессы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе дифенолов и индивидуальных хлорциклофосфазенов и их смесей. Обнаружено отклонение необходимых для образования растворимых олигомеров содержаний дифенолов, рассчитанных с использованием теории гелеобразования Флори, от экспериментально найденных значений. Дано обоснованное объяснение этому факту.

Практическая значимость работы. Разработаны процессы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, которые в отвержденном состоянии обладают пониженной горючестью и являются самозатухающими материалами. Связующие на основе разработанных систем обладают пониженной технологической усадкой, малыми

остаточными напряжениями и повышенной теплостойкостью (температурой стеклования).

Данная диссертационная работа является законченной научной работой, в которой содержится решение задач в области технологии получения полимерных композитов с заданными свойствами. В ней даны конкретные рекомендации по внедрению результатов исследований, защищенных патентом, что очень важно для полноценной диссертационной работы. Участие автора подтверждено публикациями (в 6 статьях и журналах, рекомендованных ВАК, а также двух патентах РФ) и протоколами производственных испытаний. В автореферате и публикациях достаточно полно раскрыто содержание диссертации.

Оформление диссертации соответствует требованиям ВАК, она достаточно полно иллюстрирована, написана понятным языком.

Однако следует сделать некоторые замечания:

1. По моему мнению, раздел 4.7 «Применение олиго и полифосфазенов» должен быть перенесен в начало литературного обзора или удален.

2. Недостаточно исследованы процессы отверждения всех разработанных фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров. Представляло бы практический интерес исследование отверждения разработанных олигомеров различными типами отвердителей.

3. Для исследований, иллюстрирующих технологические и эксплуатационные свойства разработанных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров были выбраны образцы с небольшими содержаниями фосфора: 1.79, 2.26 и 3.08 мас.% (табл. 13 на с. 125), хотя были синтезированы и более интересные ФЭО с 8 мас.% фосфора.

4. Некоторые результаты требуют дополнительного объяснения, например:

- экстремальные зависимости на рис. 4 и 5 (с. 70-71);
- расхождения в содержаниях ЭФ фракций, рассчитанных различными методами в табл. 3 (с. 82);
- зависимость величины энергии активации вязкого течения систем ФЭО+МТГФА от скорости сдвига (с. 129) и некоторые другие.

5. Недостатком выводов является то, что достигнутые автором высокие количественные структурные характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (повышенные содержания ЭГ, фосфора и др.) не подтверждаются достигнутыми в работе высокими технологическими и эксплуатационными свойствами: характеристиками отверждения, горючестью или «негорючестью», теплостойкостью и термостойкостью.

Можно отметить некоторые повторы, неточности и опечатки в изложении материала, например, на с. 11 написано, что «полифосфазены представляют собой один из самых крупных классов неорганических макромолекул», что противоречит приведенной ниже химической формуле VII. Далее на с. 32-33 в формулах реакций не указаны побочные продукты, некорректно написано уравнений 13 на с. 114. На с. 41 термин «Механическая модификация» используется также некорректно.

Однако сделанные замечания не снижают достоверности основных результатов и защищаемых выводов диссертационной работы Бригаднова К.А. и не могут повлиять на общую положительную оценку его работы.

Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне, она соответствует паспортам специальностей 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» в часть 2 – Физико-химические основы технологии получения, включающие стадии синтеза полимеров и связующих и 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в части 2 – Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров; удовлетворяет всем требованиям, включая п.9 «Положения о

присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Бригаднов Кирилл Андреевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»; 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов «Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», доктор технических наук (05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»), профессор Марков Анатолий Викторович



А.В. Марков

Адрес места работы:
119435, г. Москва, проспект Вернадского, 78
Телефон: +7(495)246-0555(доб.441)
E-mail: markovan@bk.ru

Подпись А.В. Маркова заверяю

Начальник
Управления кадров

нко Л.Г.