

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Панфиловой Дарьи Викторовны

«КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОФОСФАЗЕНЫ И

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности:

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Актуальной проблемой высокомолекулярных соединений является создание олигомеров и полимеров с заданным комплексом свойств. Для решения данной задачи исследователи уделяют значительное внимание вопросам изучения взаимосвязи строения и состава макромолекул с физико-механическими, термическими, химическими и другими свойствами получаемых соединений. При этом интенсивно развивается и отрасль полимерных композиционных материалов, что обусловлено возрастающими потребностями в материалах со специальными свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В связи с этим особый интерес представляют олигомерные и полимерные фосфазены, обладающие органо-неорганической структурой и возможностью введения в боковые цепи различных радикалов, что позволяет получать на их основе полимерные композиционные материалы, находящие широкое практическое применение.

Так, ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ имени Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы эффективные фосфазеновые модификаторы и добавки для эпоксидных связующих, разработаны фотоотверждаемые стоматологические композиции модифицированные олигомерными фосфазенами, которые уже выпускаются в опытно-промышленном масштабе и находят все большее распространение.

В тоже время уникальные свойства карбоксилсодержащих олигофосфазенов открывают перспективы их успешного использования в различных областях современной техники и технологии.

В связи с этим представлялось актуальным выявить возможность использования реакции формилфеноксциклофосфазенов с малоновой кислотой и найти оптимальные условия ее осуществления; установить состав и строение образующихся карбоксильных производных циклофосфазенов; оценить эффективность полученных соединений в качестве модификаторов, отвердителей и сшивающих агентов для эпоксидных и акриловых композиций.

Таким образом, целью диссертационной работы Панфиловой Д.В. явился синтез карбоксилсодержащих олигомерных фосфазенов конденсацией формилфеноксциклотрифосфазенов с малоновой кислотой (метод Дебнера), позволяющий получать соединения, содержащие кроме карбоксильных групп также и двойные связи.

Диссертационная работа Панфиловой Д.В. изложена на 122 страницах машинописного текста и содержит: введение (5 страницы), литературный обзор (40 страниц), обсуждение результатов (46 страниц), экспериментальную часть (10 страниц), выводы (2 страницы), список сокращений и условных обозначений (1 страница), список использованной литературы (15 страниц).

В литературном обзоре диссертантом приведены результаты опубликованных работ в области фосфазенсодержащих соединений; рассмотрены и сопоставлены методы синтеза фосфазенсодержащих соединений, приведены их характеристики и сделан обзор существующих областей их применения. Содержание литературного обзора соответствует тематике диссертационного исследования Панфиловой Д.В.

Диссертантом обобщены данные 125 литературных источников, опубликованные в период с 1897 года по 2017 год, при этом достаточное число литературных ссылок датируется 2000-ми годами, что свидетельствует о воз-

растании в последние годы интереса исследователей к данной области химии на фоне сложившейся стабильной публикационной активности.

На основании проведенного анализа литературы Панфилова Д.В. приходит к заключению, что к настоящему времени синтезировано большое число карбоксильных производных фосфазенов, однако, синтетические возможности карбоксилсодержащих фосфазенов остаются раскрытыми не полностью, что, наряду с их уникальными свойствами, открывает перспективу для продолжения исследований в данной области химии.

Диссертационная работа Панфиловой Д.В. представляет собой большое по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

Наиболее важные достижения автора позволили создать целостное представление о проведенном исследовании и сформулировать основные выводы работы.

В начале своего исследования Панфилова Д.В. установила возможность использования реакции Дебнера (конденсация формильных групп малоновой кислотой) для синтеза органофосфазенов с карбоксильными группами и реакционноспособными двойными связями в связанных с атомами фосфора органических радикалах. Что позволило диссертанту впервые осуществить взаимодействие альдегидных производных арилоксициклотрифосфазенов с малоновой кислотой. При этом было установлено, что оптимальным для полного превращения карбонильных групп в этенилкарбоксильные при синтезе гексазамещенных карбоксилфосфазенов является 10-кратный избыток малоновой кислоты.

Проведенные химические взаимодействия позволили Панфиловой Д.В. синтезировать ранее неизвестные карбоксилсодержащие олигофосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора в органических радикалах одновременно двойные связи и карбоксильные группы. А также получить и охарактеризовать карбоксилсодержащие арилоксициклофосфазены, содержащие

от 2 до 4 β -карбокситенильных групп, на основе частично замещенных арилоксихлорциклотрифосфазенов. Следует отметить, что для полученных новых органофосфазенов диссертантом установлены состав и строение с привлечением современных методов физико-химических исследований.

Логичным продолжением исследований Панфиловой Д.В. явилось установление возможности применения полученных карбоксильных производных органоциклофосфазенов пониженной функциональности в качестве эффективных отвердителей эпоксидных смол, повышающих огнестойкость композиций на их основе.

Кроме того, диссертантом показано, что использование смешанных β -карбокситенильных и эвгенольных циклотрифосфазенов в качестве модификаторов стоматологических пломбирочных композиций на основе промышленной смеси бисметакрилатов, позволяет улучшить адгезионные характеристики образующихся материалов к тканям зуба и металлам.

Диссертационная работа Панфиловой Д.В. является законченным исследованием, выполненным на должном теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследований, таких как: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, метод малоуглового рентгеновского рассеяния, метод динамического термогравиметрического анализа, а также современных методов исследования физико-механических свойств полимерных композиций. Обращает на себя внимание тщательность проработки полученного экспериментального материала, подробное обсуждение ЯМР-, ИК- и масс-спектров, а также подробное описание методик проведенных синтезов.

Автореферат диссертации изложен на 16 страницах, текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

Приходится отметить, что в тексте как самой диссертации, так и автореферата встречается ряд неточностей и опечаток.

В качестве замечаний следует отметить следующие:

В литературном обзоре диссертации:

- На стр. 9 диссертант приводит фамилии ученых Либих, Велер, Шенк, Ремер, Стокс и не указывает их инициалы.

- В ряде случаев стр. 9, 10, 13, 17, 21, 34 диссертант описывает способы получения соединений, но при этом не приводит схемы соответствующих химических реакций, что затрудняет восприятие материала.

- На стр. 17 диссертант приводит следующую фразу: «...такими как спирты и амины, содержащими в своем составе свободную карбонильную группу».

Остается непонятным о каких спиртах и аминах, содержащих карбонильную группу, здесь идет речь.

- В ряде схем химических превращений, в том числе на стр.20 схемы (2.12-2.14), стр.21 схема (2.15), стр.22 схема (2.18), стр.23 схема (2.19), стр.30 схема (2.24), стр.31 схема (2.25) реагенты, растворители, катализатор указаны под знаком « \rightarrow » (обозначающим протекание реакции), где принято указывать выделяющие продукты.

- На стр. 23 в схеме (2.19) не ясно, куда в итоге исчезает циклофосфазеновая составляющая соли пиридония.

- На стр. 32 рассматривается: «...электроноакцепторный характер $-(C=O)OON$ группы».

В обсуждении результатов диссертации:

- На стр. 51 говорится: «необходимо было установить наличие возможных побочных превращений, которые могли бы сопровождать основную реакцию 3.2». Однако, в диссертационной работе так и не конкретизируется какие же побочные превращения возможны в данном случае.

- В большинстве ЯМР спектров полученных соединений не указаны значения интегральных интенсивностей сигналов, что позволяет рассматривать данные спектры лишь с точки зрения качественного подтверждения строения данных соединений.

- На стр. 60 приведена схема термического распада синтезированных гексакис-(β-карбокситенилфеноксид)циклотрифосфазенов (КФЦФ), согласно которой изомерные образцы КФЦФ распадаются на 2 составляющие: диоксид углерода и «твердые продукты». При этом Панфилова Д.В. не поясняет, что собой представляют данные «твердые продукты».

- На стр. 65 сообщается, что температуры плавления синтезированных КФЦФ «находятся или выше температуры разложения (п-изомер) или близки к ним (м- и о-изомеры)». При этом в тексте диссертации не приводятся конкретные значения температур плавления обсуждаемых соединений.

- В таблице 4 стр.68 остается непонятным каким образом были рассчитаны выходы гекса- и пентаэвгенольных производных гексахлорциклофосфазена.

- Для модификации базовой стоматологической композиции состава бис-ГМА/ТГМ-3 был использован ТКАФ-3 в количестве от 1 до 7.5 массовых процентов, при этом диссертант не поясняет, какими факторами был обусловлен выбор верхнего предела содержания модификатора в композиции.

- В таблице приводятся физико-химические характеристики отвержденных композиций на основе базовой смеси ГМА/ТГМ-3 модифицированной ТКАФ-3. Полученные характеристики Панфилова Д.В. сопоставляет с требованиями ГОСТа, было бы целесообразно сравнить также полученные данные с физико-химическими характеристиками существующих композиций, содержащих другие модификаторы.

В экспериментальной части диссертации:

- В разделе 4.1 Характеристика исходных соединений на стр. 95 для полученного гексахлорциклотрифосфазена указан широкий интервал температур плавления – 112-115°C.

- В разделе 4.2 Методики синтеза стр. 98-102 при описании методик получения соединений диссертант использует выражение: «В круглодонную колбу на 100 мл.....», считаю более корректным использовать выражение: «В круглодонную колбу **объемом** 100 мл.....».

- В разделе 4.3 Методы анализа на стр. 103 диссертант указывает: «В качестве внутренних стандартов использовали сигналы дейтерированных растворителей», однако какие конкретно дейтерированные растворители были применены в работе не сообщается.

- В разделе 4.2 Методики синтеза ни для одного из впервые синтезированных соединений диссертант не приводит значения температуры плавления.

В списке литературы диссертации:

- для литературных источников №№ 43 и 86 не указан год публикации.

- при оформлении литературной ссылки № 73 не указан номер редакции МПК (международной патентной классификации), соответствующей году выхода патента, а также авторы патента.

Однако эти замечания не касаются существа работы, ни в коей мере не снижают ее научную и практическую значимость и высокую оценку.

Основные положения диссертации опубликованы в 4 химических журналах, входящих в перечень изданий рекомендованных ВАК РФ, и доложены на 4 международных научных конференциях, в форме 5 докладов.

Заявленная Панфиловой Д.В. в диссертации «КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОФОСФАЗЕНЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ» научная новизна является обоснованным фактом, выводы достаточно хорошо сформулированы и доказаны.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Панфиловой Дарьи Викторовны «КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОФОСФАЗЕНЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ» является завершенной научно-квалификационной работой.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» (Полимеры синтетические и природные, включающие карбо-, гетероцепные и элементосодержащие. По особенностям технологии, строению и назначению – полученные по цепными ступенчатым реакциям: поликонденсации, полиприсоединения, полимеризации).

Диссертационная работа Панфиловой Д.В. выполнена на современном научном уровне, отвечает требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 29.05.2017), предъявляемым к кандидатским диссертациям. А ее автор, Панфилова Дарья Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Профессор кафедры химии и
технологии элементоорганических
соединений имени К.А. Андрианова
МИРЭА - Российского технологического
университета
Института тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук, доцент



Лия Олеговна Белова

Подпись Беловой Л.О. заверяю
Первый проректор
МИРЭА - Российского технологического
университета,
доктор химических наук, профессор



Н.И. Прокопов

Адрес места работы:
119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86
belova.lya@inbox.ru
тел. 8(495)246 0555 (доб. 469)

