

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Волгоградский
государственный технический
университет»
академик РАН Лысак В.И.



19.06.2018

ОТЗЫВ

ведущей организации

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»

Олигомерные и полимерные фосфазены в последние годы привлекают все большее внимание в связи с перспективами их использования в различных областях современной техники, начиная с материалов медико-биологического назначения и заканчивая авиационно-космической отраслью. Одним из интересных и перспективных направлений использования таких соединений является применение органофосфазенов в качестве добавок-модификаторов, улучшающих свойства различных полимерных композиционных материалов за счет улучшения стойкости к горению, термостойкости и биоинертности. При этом функциональные органофосфазены способны химически встраиваться в полимерные цепи, что способствует повышению механических показателей за счет лучшей совместимости компонентов композиции. Однако, несмотря на большое число публикаций в этой области, широкое промышленное применение функциональных фосфазенов ограничено. Поэтому диссертация Панфиловой Д.В., посвященная решению актуальной задачи, а именно разработке нового метода синтеза для получения карбоксильных органофосфазенов.

Главной целью автора рецензируемой диссертации являлся синтез карбоксилсодержащих олигомерных фосфазенов конденсацией формилфеноксициклотрифосфазенов с малоновой кислотой (метод Дебнера),

позволяющий получить соединения, содержащие кроме карбоксильных групп также и двойные связи.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 122 страницы и содержит 125 литературных ссылок, 32 рисунка и 8 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, задачи и описана научная новизна работы.

В литературном обзоре проведен анализ современной научной литературы по тематике диссертации. Обсуждены методы синтеза и химические свойства галоген- и органофосфазенов. Описаны подходы к синтезу карбоксильных производных органофосфазенов, методы модификации и отверждения эпоксидных смол функциональными фосфазенами и возможное применение известных соединений.

Обсуждение результатов диссертации состоит из двух основных разделов, отражающих её основные итоги.

В первой части автор представил новый метод получения гексазамещенных карбоксилсодержащих олигофосфазенов, содержащих двойные связи. В основе синтеза - известная в органической химии реакция конденсации альдегидов с малоновой кислотой в присутствии пиридина. В результате реакции происходит дегидратация и частичное декарбоксилирование. Наличие межмолекулярных связей не позволяет применить эти соединения для модификации или отверждения эпоксидных композиций из-за недостаточной растворимости продуктов в органических растворителях, поэтому второй раздел диссертации посвящен получению и исследованию смешанных карбоксилсодержащих циклотрифосфазенов.

Частичное замещение атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на инертные радикалы позволило автору синтезировать циклофосфазены, содержащие в арильных заместителях карбоксильные группы, способные отверждать эпоксидные олигомеры.

Было показано, что синтезированный 1,3,5-три-фенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситетилфенокси)циклотрифосфазен может быть использован в качестве отвердителя-модификатора композиций на основе промышленной эпоксидной

смолы ЭД-20, эффективно повышая огне- и термостойкость композиций на её основе. При этом модификатор значительно увеличивает адгезию полученной композиции к стали.

Во втором разделе диссертации Панфилова Д.В. анализирует применение полученных соединений для модификации метакриловых стоматологических связующих на основе бис-ГМА и ТГМ-3. В случае ненаполненных композиций наблюдается рост адгезии к тканям зуба и металлу. Интересно, что при 5 %-ном содержании фосфазена адгезия превышает требования ГОСТ. При модификации водорастворимость остается на уровне требований ГОСТ. Водопоглощение композиции при модификации изменяется мало и существенно уменьшается для наполненных систем.

Таким образом, полученные автором олигомерные карбоксилсодержащие органофосфазены представляют не только научный, но и значительный практический интерес в области полимерных материалов и конструкционных пластиков специального назначения. Полученные соединения прошли испытания на опытном заводе «ВладМиВа» (в г.Белгороде), что доказывает возможность их применения в стоматологии.

По диссертации Панфиловой Д.В. можно сделать следующие замечания:

1. Спектры ЯМР в работе записаны на приборе с частотой 200 МГц, что является достаточно низкой частотой. Автор решает эту проблему дополнительными методами исследования, такими как MALDI-TOF, однако можно рекомендовать использовать в будущем приборы с частотой 400 МГц и выше.
2. Помимо адгезии к стали следовало бы дополнить раздел механическими характеристиками полученной композиции, что позволило бы более полно оценить влияние введения фосфазеновой добавки-модификатора на свойства эпоксидной композиции.
3. На стр. 81 дана неверная ссылка на рис. 8 с MALDI-TOF-спектром ТКАФ и отнесение к табл. 5 : на самом деле следует сослаться на рис. 28 (стр. 84) и на табл. 6 (стр. 83).
4. В работе имеются опечатки и не совсем удачные выражения.

В целом же рецензируемая диссертация заслуживает положительной оценки, работа представляется перспективной, так как в ней решена актуальная научная задача: разработан метод синтеза фосфазенсодержащих карбоксильных олигомеров, установлен состав и строение полученных соединений, выявлена возможность их использования для создания полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.

Результаты работы имеют существенное значение для науки и производства по направлению, связанному с технологией переработки полимеров и композитов в области стоматологического материаловедения, модификации термореактивных эпоксидных и акриловых композиций с целью получения изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Кроме того, они могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов для соответствующей области в ведущих вузах РФ: МИРЭА-Российском технологическом университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Волгоградском государственном техническом университете, Вятском государственном университете и других, а также в военно-промышленной отрасли промышленности, связанной с изготовлением армированных пластиков.

Автореферат и опубликованные статьи, 4 из которых в журналах, рекомендованных ВАК, а также патент РФ, отражают основное содержание диссертации.

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 цепным ступенчатым реакциям:- поликонденсации, полиприсоединения, полимеризации).

По актуальности и научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертация отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, соответствует паспорту специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов», а ее

автор, Панфилова Дарья Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на заседании кафедры «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», протокол № 11 от 19 июня 2018 г.

Доктор химических наук (02.00.06-Высокомолекулярные соединения), профессор, заведующий кафедрой «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Навроцкий Александр Валентинович

19.06.2018 Г.

Подпись Навроцкого А.В.
УДОСТОВЕРЯЮ 19 июня 2018
Нач. общего отдела А.А. Сидорова
(подпись)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28, +7(8442) 23-00-76, rector@vstu.ru.