

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ленского Максима Александровича,

выполненную на тему «Эфиры, полиэфиры и полиметиленэфиры одно- и двухатомных фенолов и борной кислоты – синтез, структура, свойства и применение», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Поиск путей получения новых соединений заданного полимерного строения, доказательное исследование структуры и свойств полученных индивидуальных продуктов и вопросов их практического использования является актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений.

Особый интерес представляют элемент-содержащие соединения, поскольку процессы их синтеза, как правило, сопровождаются специфическими особенностями, характерными только для соединений, содержащих этот конкретный элемент (например, бор, фосфор, кремний и др.), что зачастую может влиять на химизм получения высокомолекулярных соединений и, как следствие, создает необходимость более широко изучать уже известные реакции. С практической точки зрения такие полимеры широко используются в промышленности как связующие для большого числа полимерных композиционных материалов различного назначения, а также в качестве модификаторов.

Диссертационная работа Ленского М.А. посвящена разработке научных основ получения полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты за счет взаимодействия фенилборатов и полиэфиров моно- и диоксибензолов и борной кислоты с формальдегидом. На основе модельной реакции трифенилового эфира борной кислоты с формальдегидом, с использованием в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора, разработан способ получения борсодержащих полиметиленэфиров, что позволило синтезировать

ряд полиметилэфиров. Изучение особенностей поликонденсации олигоэфиров (эфиров), содержащих в структуре элементарного звена фрагменты различных ароматических колец, и поиск взаимосвязи "структура-свойство" в полученном олигомерном ряду представляют интерес как фундаментальное исследование в области химии высокомолекулярных соединений, а также имеют практическое значение в поиске новых соединений, обладающих повышенной термостойкостью. В связи с вышесказанным, диссертационная работа Ленского М.А. является **актуальной** как с научной, так и с практической точек зрения.

Диссертация построена по традиционному принципу, изложена на 371 страницах, состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованных источников, включающего 341 наименование, из них 256 на иностранном языке, и шести приложений. Работа содержит 18 таблиц, 145 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, аргументирована достоверность результатов работы, приведены данные об апробации работы и информация о публикациях по теме диссертации, описан личный вклад автора в работу.

Первая глава является обзором отечественной и зарубежной литературы. Обзор состоит из 51 страницы машинописного текста и включает 272 литературных источника. В главе показано многообразие бор-фенол-содержащих полимеров, приведены достоинства и недостатки данного класса соединений. Основное внимание направлено на синтетические особенности получения эфиров и полиэфиров различных фенолов и полифенольных соединений и борной кислоты, а также на закономерности взаимодействия последних с формальдегидом. Проанализированы литературные данные об основных свойствах ранее полученных соединений, в том числе реакции отверждения. Рассмотрены практические аспекты использования борсодержащих полимеров в качестве модификаторов. Анализ литературных

данных свидетельствует о росте числа публикаций в области синтеза и изучения свойств бор-фенол-содержащих полимеров. Обзор построен логично, последовательно и дает представление о том, что исследовано в этой области ранее. Однако было бы уместным использовать литературные данные для обоснования направлений исследований диссертационной работы.

Во **второй, третьей, четвертой и пятой** главах обсуждаются результаты собственных исследований, которые содержат необходимые для диссертационной работы сведения, **соответствующие критериям научной новизны и практической значимости.**

Вторая глава посвящена разработке синтеза полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты. Автором на основе модельной реакции трифенилового эфира борной кислоты с формальдегидом разработан эффективный способ получения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты. В реакции в качестве катализатора впервые использован эфират трехфтористого бора, приведены предполагаемые механизмы поликонденсации. Следует отметить, что в приведенной реакции электрофильное замещение ароматических протонов фенола происходит селективно в *n*-положение, что доказано данными спектроскопии ЯМР ^1H как самого олигомера, так и продукта его гидролиза. Произведен расчет пространственной структуры бората, который позволил объяснить наличие стереозатруднений. На основе разработанного способа синтезированы полиметиленаэфиры двухатомных фенолов (резорцина, гидрохинона, бисфенола А, пирокатехина). Впервые обнаружено, что взаимодействие пирокатехинилфенилбората с формальдегидом зависит от природы растворителя, поскольку оксаборолановый цикл бората способен образовывать водородные связи с метильными протонами *o*-ксилола, что препятствует прохождению электрофильной атаки в пирокатехиновое кольцо. Все сведения о структуре синтезированных соединений подтверждены данными спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , которые для удобства приведены непосредственно в самой главе. Хотелось бы особо отметить прекрасную

доказательную базу при исследовании строения всех полученных соединений: использование взаимодополняющих методов ЯМР на различных изотопах, ИК-спектроскопии.

В **третьей главе** приводятся данные по изучению свойств синтезированных в работе продуктов имеющих олигомерное строение. В качестве основного способа определения молекулярной массы выбран метод концевых групп, показано, что все полученные соединения являются олигомерами. Исследованы реакции отверждения олигомеров серой и эпоксидиановой смолой. На основе анализа ИК-спектров продуктов отверждения предложены предполагаемые механизмы этих процессов. Большое внимание в главе уделено изучению вопросов термической устойчивости олигомеров как в среде воздуха, так и в атмосфере инертного газа. Автором на основе анализа кинетических кривых деструкции установлена взаимосвязь между структурой элементарного звена олигомера и устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции. Полученные данные имеют прикладное значение.

Четвертая и пятая глава посвящены практическому применению полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты в качестве модификаторов тормозных накладок и стеклопластиков. Впервые установлено значительное увеличение эксплуатационных характеристик, в частности, прочности, термо- и износоустойчивости, изготовленных в условиях промышленного производства фрикционных полимерных композиционных материалов модифицированных полиметилен-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты за счет изменений, происходящих в полимерной сетке.

На примере полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты впервые показана возможность применения данных олигомеров в качестве добавок, позволяющих направленно регулировать устойчивость стеклопластиков к ультрафиолетовому воздействию. Важно отметить, что добавки олигомеров позволяют сохранить физико-механическую прочность модифицированных

изделий, а эффективность их использования выше, чем у зарубежных аналогов.

В **шестой главе** приведено описание материалов и методов, использованных в работе. Все синтезированные соединения охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (температура плавления, элементный анализ, спектроскопия ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{11}B). Приведено описание способов исследования свойств полученных соединений и методов модификации композитных материалов на основе каучука и эпоксидной смолы. Для проведения физико-механических испытаний использованы стандартные методы.

Основные результаты диссертационного исследования Ленского М.А. дополняют имеющиеся теоретические представления в области химии высокомолекулярных соединений о поликонденсационных процессах получения борсодержащих олигомеров на основе одно- и двухатомных фенолов и борной кислоты, свойствах этих соединений, реакций их модификации и путях практического использования, представляют интерес для исследователей в области химии высокомолекулярных борсодержащих соединений, а также в области создания полимерных композиционных материалов с прогнозируемым комплексом свойств.

Заключение, сделанное в конце работы, соответствует полученным результатам и базируется на большом объеме экспериментального материала. Также в заключение отражены пути дальнейшего развития направлений исследования.

Обоснованность и достоверность научных выводов и положений, сформулированных автором, подтверждается адекватностью выбора методов исследования, достаточным объемом экспериментальных данных, полученных с использованием широкого набора современного аналитического оборудования, и их анализом. **Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений**. Теоретические и практические выводы диссертационной работы не противоречат основным представлениям

органической химии и химии высокомолекулярных соединений. Выводы диссертации доказательны, обоснованы достоверны.

В приложения вынесены акты об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе и в промышленности.

Рассмотрев диссертацию можно отметить завершенность исследования и успешное решение основной цели работы и поставленных задач на высоком научном уровне. Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ. Материал изложен логично, ясным и грамотным языком, аккуратно оформлен. Практическая значимость диссертационной работы выходит далеко за рамки, обозначенные автором.

Диссертационная работа Ленского Максима Александровича **соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней** (пункты 9 - 14) и паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в части формулы специальности «синтез олигомеров, в ряде случаев специальных мономеров, полимеров и сополимеров» и области исследований «синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности». Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях. По материалам диссертации опубликовано 89 работ, из них 23 в рецензируемых и приравненных к ним изданиях, в том числе 22 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 статья в высокорейтинговом международном журнале (Q1 - Scopus, WoS), 4 патента РФ, также на конференциях различного уровня.

Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертации и раскрывает ее основные положения.

Несмотря на общее положительное впечатление от работы, при подробном ознакомлении с материалами диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы**:

1. Каковы возможности предложенного метода синтеза для получения соединений большей молекулярной массы?

2. Почему в качестве метода определения молекулярной массы синтезированных в работе олигомеров автор выбрал метод концевых групп, тогда как в настоящее время существуют инструментальные методы определения средней молекулярной массы полимеров, которые обладают более высокой объективностью результатов и дают представление о молекулярно-массовом распределении?

3. Данные термического анализа некоторых синтезированных олигомеров, в частности, некоторых соединений на основе резорцина, показывают высокие значения массы остатка при окончании деструкции как в окислительной, так и в инертной атмосфере, почему автор не рассматривает области использования этих продуктов в качестве самостоятельных термостойких связующих?

4. В главах 4 и 5 автор описывает результаты применения в качестве модификаторов ПКМ полученных в работе полиметилэфиров – полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты. Исследовались ли для этих целей другие, синтезированные в работе олигомеры?

В качестве замечаний следует отметить:

1. При исследовании молекулярных характеристик методом вискозиметрии автор ограничился значениями характеристической вязкости синтезированных олигомеров в ряде растворителей, хотя возможности даже только этого метода позволяют оценить гидродинамический радиус молекулы и другие термодинамические характеристики систем олигомер – растворитель.

2. Исследование влияния температуры на физико-механические характеристики наполненных полимерных композиций автор неудачно называет термомеханическими испытаниями (стр.255, 258, 260). Следует отметить, что известный в физико-химии полимеров термомеханический метод относится к исследованию релаксационных свойств полимеров и подразумевает изучение зависимости деформации от температуры при постоянной нагрузке.

3. Некоторые ЯМР спектры отдельных соединений удобнее было бы перенести в приложение, например, спектры ЯМР ^{13}C полиэфиров и часть спектров ЯМР ^{11}B , что позволило бы сократить основной объем диссертации.

4. Автореферат диссертации не свободен от опечаток. Так в автореферате отмечено, что диссертация изложена на 374 страницах, содержит 147 рисунков и список использованных источников включает 335 наименований. Тогда как текст диссертации изложен на 371 странице, содержит 145 рисунков, а список литературы включает 341 литературный источник.

Указанные вопросы и замечания не имеют принципиального значения и не снижают научной ценности, практической значимости и достоинств диссертационного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Ленского Максима Александровича «Эфиры, полиэфиры и полиметилэфиры одно- и двухатомных фенолов и борной кислоты – синтез, структура, свойства и применение» является завершённой, научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области направленного синтеза борсодержащих полиэфиров заданного строения с прогнозируемым комплексом свойств, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в химии высокомолекулярных соединений.

По актуальности и научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню опубликованности и степени апробации, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа Ленского Максима Александровича отвечает критериям, установленным пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (ред. от 01.10.2018 г., с изм. от 26.05.2020 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

заведующая кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 117997, Российская Федерация, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, тел. +7 (495) 811-01-01 доб. 1126, e-mail: kildeeva@mail.ru

доктор химических наук (05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов),

профессор

_____  _____ Кильдеева Н.Р.

Подпись д.х.н., проф. Кильдеевой Н.Р. удостоверяю,

Ученый секретарь РГУ имени А.Н. Косыгина

 _____
В.А. Парахин

« _____ г.

