

Отзыв
официального оппонента
на диссертацию Николаева Ильи Александровича
«Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь
между строением мономеров и их реакционной способностью»
на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

В последние десятилетия при создании композитных материалов для электроники, в аэрокосмической сфере получили признание полимеры на основе циановых эфиров, как альтернатива эпоксидным полимерным материалам, вследствие большей привлекательности их физических, механических и электрических характеристик. Преимуществами полициануратной сетки являются высокая прочность и ударная вязкость, высокая температура стеклования, малое водопоглощение и газовыделение, низкие диэлектрическая проницаемость и радиолокационная прозрачность, хорошая адгезия к различным субстратам. Безусловно, внедрение таких полимеров в промышленность даёт большие технические преимущества. В свете изложенного, выбранная Николаевым Ильей Александровичем тема работы «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью» важна и **актуальна**, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку позволяет прогнозировать реакционную способность мономера исходя из знания его структуры.

Анализ содержания работы.

Диссертация Николаева И.А. имеет традиционный формат: содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, заключение, список литературы. Текст работы изложен на 174 страницах, включая 224 ссылки на литературные источники (из них 7 ссылок на собственные публикации в рамках диссертации) и приложение.

Во введении обоснован выбор тематики и конкретных объектов исследования, показана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературных источников по теме исследования. В обзоре достаточно глубоко освещаются существующие представления о механизме полимеризации цианатных эфиров, представлены данные о кинетике полимеризации цианатных эфиров, как в кинетически-, так и в диффузионно-контролируемом режиме, а также проанализировано современное состояние исследований в области взаимосвязи между структурой и реакционной способностью органических соединений. Представленные в обзоре данные дают исчерпывающее представление о состоянии и уровне исследований и позволяют выбрать направление собственных исследований.

Литературный обзор неплохо организован, логически выстроен, в нем содержится обоснование мотивации в выборе темы диссертационной работы и объектов исследования. Главный вывод, сделанный соискателем на основе анализа литературных источников, – недостаточный уровень исследований в области кинетики полимеризации цианатных эфиров, а также отсутствие сведений о влиянии структуры цианатных эфиров на их реакционную способность.

Во второй главе представлена экспериментальная часть диссертации. В данной главе приведены характеристики используемых соединений, рассмотрены методики синтеза целевых цианатных эфиров, даны характеристики полученных соединений, подтверждающие их структуру и чистоту. Чистота соединений оценивалась с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, структура соединений подтверждалась спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопией, а также, в ряде случаев, рентгеноструктурным анализом.

В этой же главе представлена методика проведения кинетических экспериментов циклотримеризации целевых мономеров, и подробно описана методика кинетических расчётов в рамках изоконверсионной методологии.

Третья глава «Обсуждение результатов» разделена на четыре подраздела.

В первом подразделе проанализировано влияние структуры цианатных эфиров на их реакционную способность в области кинетического контроля. В частности, проанализировано влияние количества ароматических фрагментов и функциональности цианатных эфиров на кинетические параметры полимеризации. Основным, на мой взгляд, результатом данной части

исследования стало выявление корреляции между реакционной способностью цианатных эфиров и энтальпией их испарения. Более того, предложена теоретическая модель, объясняющая данную корреляцию, которая является универсальной для реакций в расплаве и твёрдой фазе.

Во втором подразделе представлены результаты по изучению структуры цианатных эфиров на переход полимеризации в диффузионно-контролируемый режим. Показано, что увеличение функциональности и конформационной жёсткости мономера приводит к увеличению температуры стеклования образующегося полимера, что обуславливает более ранний переход полимеризации в режим диффузионного контроля.

Третий подраздел посвящен изучению твердофазной полициклотримеризации. Отмечу, что до представленного в диссертации исследования в литературе никогда не встречалась информация о твердофазной полимеризации цианатных эфиров. Николаевым И.А. было установлено, что твердофазная полимеризация цианатных эфиров протекает с необычайно большой энергией активации по отличному от жидкофазного процесса механизму.

Последний подраздел посвящен изучению полимеризации цианатных эфиров в высококипящем растворителе. Было продемонстрировано, что высококипящий растворитель подавляет витрификацию, в результате чего полимеризация протекает исключительно в кинетически-контролируемом режиме. Энергия активации процесса увеличивается при проведении реакции в растворителе.

Николаевым И.А. также была продемонстрирована возможность применения кинетического анализа для оптимизации условий получения микропористых полимеров в ходе растворной полимеризации.

В «Заключении» представлены основные научные и практические результаты и выводы, которые соответствуют целям и задачам исследования, а также положениям, выносимым на защиту.

Содержание диссертации отвечает паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия (п.п. 2, 7, 9).

Автореферат диссертации полностью соответствует тексту диссертации.

После ознакомления с результатами исследования, изложенными в диссертации, можно согласиться с соискателем в формулировках **научной новизны работы**, которая заключается в следующем:

- синтезирован и охарактеризован комплексом физических методов ряд новых цианатэфирных мономеров;

- получены экспериментальные данные по кинетике жидко- и твердофазной полимеризации цианатных эфиров в широком диапазоне температур, и установлено различие механизмов реакции для жидко- и твердофазных процессов;

- выявлена корреляция между реакционной способностью цианатных эфиров в режиме кинетического контроля и энтальпией их испарения, а также предложена модель химических реакций в жидкой фазе, объясняющая данную корреляцию;

- установлено влияние структуры цианатных эфиров на переход полимеризации в режим диффузионного контроля.

Полученные результаты имеют **теоретическую значимость**, заключающуюся в следующем:

- установлены структурные факторы цианатэфирных мономеров, определяющие их реакционную способность в кинетически-контролируемом режиме, а также влияющие на переход процесса в режим диффузионного контроля;

- установлено, что в режиме кинетического контроля реакционная способность цианатных эфиров коррелирует с энтальпией их испарения; предложена модель химических реакций в конденсированных средах, объясняющая данную корреляцию;

- показано, что механизмы жидко- и твердофазной полимеризации цианатных эфиров различаются кооперативностью разрыва межмолекулярных и химических связей в мономере на скорость-лимитирующей стадии реакции.

Практическая значимость результатов исследования Николаева И.А. заключается в том, что данные по кинетике полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах могут быть использованы для определения оптимальных условий переработки мономеров, а данные о взаимосвязи структуры мономеров и их реакционной способности будут востребованы для направленного синтеза цианатэфирных мономеров с заданными свойствами.

Достоверность результатов подтверждается использованием апробированных методик, современных физических методов исследования,

комплекс которых соответствует поставленным целям и задачам, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных и расчетных данных.

Существенных, тем более принципиальных, замечаний к диссертационной работе нет. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, написана хорошим научным языком. Автором проведена большая экспериментальная работа и сложная работа по анализу и интерпретации полученных данных. Результаты исследования **опубликованы** в 7 научных статьях в высокорейтинговых международных изданиях, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science. Опубликованные статьи всецело отражают содержание диссертационной работы.

Работа достаточно хорошо – апробирована на ряде конференций различного уровня.

Отмеченные недостатки и вопросы носят скорее технический характер.

1. Почему соискатель для кинетического анализа полимеризации цианатных эфиров выбрал метод дифференциальной сканирующей калориметрии, а не спектроскопические методы?

2. Несмотря на то, что диссертационное исследование выполняется по научной специальности Физическая химия, не возникало ли у соискателя планов (желания) модернизировать некоторые использованные им известные методики синтеза цианатов, в которых выход целевого продукта составлял 60% и менее?

3. Чем определялся выбор условий для приготовления пористого полимера на основе 4,4'-дициано-1,1'-бифенила (стр. 60)?

4. При оформлении работы следовало предусмотреть наличие списка сокращений и обозначений, который облегчил бы восприятие работы, а также унифицировать единицы измерения температуры (в каких-то местах используется «°C», а в каких-то – К).

5. Не лишним было бы обозначить в заключении перспективы развития работы.

6. Также не лишним было бы в литературном обзоре более широко упомянуть работы российских исследователей. Например, обзорные работы: Мирзабекова Н.С., Харченко И.С., Казаков П.В., Зинина Е.А. Циановые эфиры и преполимеры на их основе (обзор) // Химия и технология органических веществ. 2021. N 3 (19). С. 37-48.; Гусева М.А. Циановые эфиры –

перспективные термореактивные связующие (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С.45-50; ряд трудов ВИАМ.

Сделанные критические ремарки не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Считаю, что диссертация Николаева Ильи Александровича представляет собой самостоятельно выполненную, завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую по своему содержанию, по актуальности, по научной новизне и полученным результатам требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), предъявляемым к работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата наук, в которой решена важная научно-практическая задача по оценке влияния структуры цианатных эфиров на их реакционную способность.

Считаю, что автор диссертации Николаев Илья Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, 02.00.08– Химия элементоорганических соединений), профессор, профессор кафедры технологии синтетического каучука, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Адрес организации: г. Казань, 420015, ул. К. Маркса, 68. Тел. +7843(231-4214), cherezova59@mail.ru

Черезова Елена Николаевна

19 сентября 2023 г.