

Отзыв официального оппонента

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

Диссертационная работа Николаева Ильи Александровича относится к области физической химии, рассматривающей механизм и кинетику многостадийных процессов, в данном случае реакций полимеризации. Одной из основных задач диссертации является поиск взаимосвязи между структурой соединений и их реакционной способностью, что является важной фундаментальной задачей физической химии. Важностью реакций полимеризации цианатных эфиров для получения цианатэфирных смол, востребованных в таких областях как аэрокосмическая и авиационная промышленность, и практически отсутствием количественных кинетических характеристик этих процессов, а также взаимосвязи структуры мономеров и их реакционной способности при полимеризации обусловлена **актуальность диссертационной работы.**

В диссертации И.А. Николаева изучена кинетика полимеризации цианатных эфиров и предложен подход к описанию их реакционной способности в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся.

– Установленные диапазоны варьирования эффективной энергии активации полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах.

– Обнаруженная корреляция между относительной реакционной способностью цианатных эфиров и их мольной энтальпией испарения и предложенная модель химических реакций в расплаве, объясняющая данную корреляцию.

– Выявление структурных факторов цианатных эфиров, увеличивающих температуру стеклования соответствующих полимеров и способствующих более раннему переходу процесса полимеризации в область диффузионного контроля (число цианатных групп и ароматических фрагментов в молекуле, наличие каркасных углеводородных фрагментов).

– Установленное различие механизмов твёрдо- и жидкофазной полимеризации цианатных эфиров, которое определяется кооперативным влиянием характера разрыва межмолекулярных взаимодействий и химических связей в мономере на скорость-лимитирующей стадии при протекании процесса в твёрдой фазе.

– Факт подавления витрификации и увеличения эффективной энергии активации при проведении полимеризации цианатных эфиров в дифенилсульфоне.

Эти результаты, безусловно, обладают **теоретической и практической значимостью.** В целом, описанные в диссертации основные результаты и выводы вносят вклад в создание фундаментальных представлений о взаимосвязи между структурой мономеров и кинетикой их полимеризации в конденсированной фазе, а также в развитие моделей для описания реакционной способности мономеров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах. Возможность применения полученных результатов на практике также достаточно очевидна, поскольку накоплен материал для оптимального управления процессами синтеза цианатэфирных смол и создания на их основе термостойких композиционных материалов.

Диссертация Николаева И.А. имеет классический формат и включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, заключение, список литературы и приложение. Список литературы содержит 224 ссылки. Работа изложена на 174 страницах, содержит 78 рисунков и 8 таблиц.

Литературный обзор, посвященный обзору современного состояния исследований в области механизма циклотримеризации и кинетики полимеризации цианатных эфиров, а также анализу исследований в области взаимосвязи между структурой соединений и их реакционной способностью, представляет самостоятельный интерес и еще раз доказывает актуальность задач диссертационного исследования.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной работы, а также модельных расчетов, выполненных И.А. Николаевым. Исследования проведены с использованием комплекса современных методов, включающих рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопию, ИК-спектроскопию, высокоэффективную жидкостную хроматографию, MALDI масс-спектрометрию.

Основной вклад внесли исследования методами термического анализа и калориметрии – дифференциальной сканирующей калориметрии, сверхбыстрой сканирующей калориметрии, термогравиметрии и термомеханического анализа.

Обработка и обсуждение экспериментальных и расчетных данных проведены грамотно, с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям. Широкий спектр физических методов исследования и современная приборная база обеспечили достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Результаты работы прошли хорошую апробацию, они опубликованы в 7 статьях в профильных высокорейтинговых международных журналах из перечня ВАК и баз Web of Science и Scopus и доложены на российских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

По тексту диссертации возникли некоторые замечания и вопросы.

1. При анализе диффузионно-контролируемой полимеризации цианатных эфиров автором был использован единственный подход, основанный на расчёте диффузионного фактора. Вместе с тем в литературном обзоре приведены и другие методы, применяющиеся для анализа кинетики реакций, контролируемых диффузией. Было бы интересно сравнить различные подходы применительно к полимеризации цианатных эфиров.

2. Выводы о влиянии растворителя на кинетику полимеризации сделаны исходя из анализа раствора единственной концентрации. Расширение диапазона изучаемых концентраций позволило бы более обоснованно оценить влияние растворителя на кинетику полимеризации.

3. Механизм твердофазной полициклотримеризации изучен недостаточно подробно. В частности важным является изменение фазового состава в ходе твердофазной полимеризации. Были ли попытки оценить такие изменения?

4. К сожалению, в тексте не удалось избежать некоторых грамматических и стилистических ошибок.

Вышеперечисленные замечания не снижают научной значимости и практической важности результатов, полученных диссертантом, и в целом не влияют на общую положительную оценку работы.

Задачи работы, круг объектов, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация И.А. Николаева является результатом

сложного, целенаправленного исследования, выполненного на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты вносят заметный вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии сложных процессов и полимерных материалов.

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой и по содержанию соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью» по своей актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов соответствует требованиям, установленным в пп. 9-11,13,14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Николаев Илья Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), профессор, профессор кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Зверева Ирина Алексеевна

15 сентября 2023 г.

Контактная информация:
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26.
Институт химии СПбГУ. Телефон: +7-9043305019 irina.zvereva@spbu.ru

Подпись Зверевой И.А. заверяю