

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

г. Казань

«13» 10 2022 г.

Диссертация «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью» выполнена Николаевым Ильёй Александровичем в Химическом институте им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

В период подготовки диссертации соискатель ученой степени кандидата химических наук Николаев Илья Александрович работал в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» в должности лаборанта-исследователя по с 2016 по 2020 гг., с 2020 г. по н/в – в должности младшего научного сотрудника, с 2021 г. по н/в – ассистента кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

В 2018г. окончил Химический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО Казанского (Приволжского) федерального университета по специальности/ направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Николаев Илья Александрович в 2022 г. окончил очную аспирантуру Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению подготовки 02.00.04 Физическая химия.

Кандидатские экзамены сданы в соответствии со справкой № 0.1.1.81.1.21-16/135/22 от 27 сентября 2022 г.

Научный руководитель: Галухин А.В., к.х.н., с.н.с., доцент кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет".

По итогам рассмотрения диссертации принято следующее заключение:

Цель и актуальность диссертации. Цианатэфирные смолы, получаемые в результате полимеризации цианатных эфиров (арилцианатов), сочетают в себе такие свойства, как высокая химическая и термическая стабильность, устойчивость к ионизирующему излучению, низкие диэлектрическая проницаемость и влагопоглощение, незначительная усадка при полимеризации. Перечисленные свойства цианатэфирных смол определяют их применение в качестве связующих при получении термостойких композиционных материалов,

востребованных со стороны аэрокосмической, авиационной и военной промышленности. Практическая значимость данных мономеров обуславливает интерес исследователей к фундаментальным аспектам их полимеризации, таким как кинетика процесса, а также влияние структуры мономеров на их реакционную способность, которые к настоящему времени остаются малоизученными. Таким образом, изучение кинетики полимеризации цианатных эфиров, а также установление влияния различных факторов на их реакционную способность является актуальной задачей физической химии.

Целью работы является создание подхода к описанию реакционной способности цианатных эфиров в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации. Суть подхода раскрывается через решение следующих задач:

1. Получение экспериментальных данных по кинетике полимеризации синтезированных мономеров в расплаве, растворе и твёрдой фазе в широком диапазоне температур.
2. Анализ собственных и литературных данных по кинетике полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах.
3. Сопоставление реакционной способности цианатных эфиров различного строения в режиме кинетического контроля, а также разработка модели для количественного учета влияния структуры мономеров на кинетику полимеризации.
4. Анализ влияния структуры цианатных эфиров на точку перехода полимеризации в режим диффузионного контроля.

Личный вклад автора. Автором выполнена значительная часть экспериментальной работы по синтезу целевых мономеров; изучена кинетика полимеризации синтезированных мономеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии; проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных. Автор провёл анализ литературных данных, а также принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных физических и физико-химических методов исследования, апробированных методик, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных и расчетных данных.

Научная новизна:

1. Синтезирован и охарактеризован комплекс физических методов ряд новых цианатэфирных мономеров.
2. Получены экспериментальные данные по кинетике жидко- и твердофазной полимеризации цианатных эфиров в широком диапазоне температур. Установлено различие механизмов реакции для жидко- и твердофазных процессов.
3. 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.
4. Установлено влияние структуры цианатных эфиров на переход полимеризации в режим диффузионного контроля.

Теоретическая и практическая значимость результатов научных исследований:

1. Установлены структурные факторы цианатэфирных мономеров, определяющие их реакционную способность в кинетически-контролируемом режиме, а также влияющие на переход процесса в режим диффузионного контроля.
2. Установлено, что реакционная способность цианатных эфиров в режиме кинетического контроля коррелирует с энтальпией их испарения. Предложена модель химических реакций в

конденсированных средах, объясняющая данную корреляцию.

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

4. Полученные данные по кинетике полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах могут быть использованы для определения оптимальных условий переработки мономеров в готовые изделия.

5. Полученные данные по взаимосвязи структуры мономеров и их реакционной способности могут быть использованы для направленного синтеза цианатэфирных мономеров с заданными свойствами.

Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:

- Galukhin, A. Solid-state polymerization of a novel cyanate ester based on 4-tert-butylcalix[6]arene / A. Galukhin, **I. Nikolaev**, R. Nosov, S. Vyazovkin // Polym. Chem. – 2020. – V. 11. – № 25. – P. 4115-4123 (Q1);
- Galukhin, A. Solvent-induced changes in the reactivity of tricyanate esters undergoing thermal polymerization / A. Galukhin, **I. Nikolaev**, R. Nosov, D. Islamov, S. Vyazovkin // Polym. Chem. – 2021. – V. 12 – № 42. – P. 6179-6187 (Q1);
- Galukhin, A. Polymerization kinetics of adamantane-based dicyanate ester and thermal properties of resulting polymer / A. Galukhin, R. Nosov, G. Taimova, **I. Nikolaev**, D. Islamov, S. Vyazovkin // React. Funct. Polym. – 2021. – V. 165. – Art. 104956 (Q1);
- Galukhin, A. Synthesis and Polymerization Kinetics of Rigid Tricyanate Ester / A. Galukhin, R. Nosov, **I. Nikolaev**, E. Melnikova, D. Islamov, S. Vyazovkin // Polymers. – 2021. – V. 13. – № 11. – P. 1686 (Q1);
- Galukhin, A. Novel adamantane-based dicyanate ester: Synthesis, polymerization kinetics, and thermal properties of resulting polymer / A. Galukhin, R. Nosov, **I. Nikolaev**, A. Kachmarzhik, R. Aleshin, D. Islamov, S. Vyazovkin // Thermochim. Acta. – 2022. – V. 710. – Art. 179177. (Q2);
- Galukhin, A. The Kinetics of Formation of Microporous Polytriazine in Diphenyl Sulfone / A. Galukhin, **I. Nikolaev**, R. Nosov, S. Vyazovkin // Molecules. – 2022. – V. 27. – № 11. – P. 3605. (Q1);
- Nagrimanov, R. N. Thermochemical Properties of Phase Transitions and Solvation for Some Mono- and Di-cyanate Esters at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. R. Ibragimova, A. V. Buzurov, B. N. Solomonov, R. V. Nosov, **I. A. Nikolaev**, A. V. Galukhin // J. Chem. Eng. Data. – 2022. – V. 67. – № 12. – P. 3575-3582 (Q1).

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует пунктам 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

С рецензией на работу выступил д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М.Бутлерова КФУ Амиров Р.Р. **Рецензия**

положительная: Термореактивные полимеры, получаемые в ходе полициклотримеризации цианатных эфиров, обладают совокупностью уникальных характеристик, включающих высокую термическую и химическую стабильность, низкую диэлектрическую проницаемость, низкое влагопоглощение, устойчивостью к гидролизу, хорошую адгезию к металлам. Перечисленные характеристики предопределили роль полимеров на основе цианатных эфиров (цианатных смол) в качестве “материалов выбора” в аэрокосмической и военной области, а также микроэлектронике. Практическая значимость цианатных эфиров обуславливает интерес исследователей к фундаментальным аспектам их полимеризации, среди которых следует выделить аспекты кинетики реакции. Прикладная значимость последних заключается в том, что они определяют условия промышленной переработки мономера в полимер. Таким образом, изучение кинетики полимеризации цианатных эфиров, а также установление влияния структурных факторов на их реакционную способность является актуальной фундаментальной и прикладной задачей.

Решению проблемы установления взаимосвязи между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью посвящена диссертационная работа Николаева И.А. Работа изложена на 137 страницах, состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы (239 литературных источников).

Диссертационная работа Николаева И.А. состоит из следующих частей.

1. Введение, где сформулированы актуальность темы исследования, степень её разработанности, цели и задачи исследования, научная новизна, выносимые на защиту положения, теоретическая и практическая значимость, а также методология исследования.

2. В первой главе представлены экспериментальные методы и методики, применявшиеся автором в ходе выполнения диссертационной работы. Представлены методики синтеза целевых соединений, рассмотрены физические методы характеристики целевых соединений. Представлена методика проведения кинетического анализа на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии, а также методика проведения термического анализа в целом.

2. Вторая глава (литературный обзор) разделена на три части. Первая часть литературного обзора посвящена обобщению существующих представлений о механизме циклотримеризации. В данной части подробно рассмотрены интермедиаты и продукты циклотримеризации, а также физические и физико-химические методы анализа их структуры. Вторая часть литературного обзора посвящена кинетическому анализу циклотримеризации. В ней представлен кинетический анализ циклотримеризации в реакционно-контролируемом режиме, а также рассмотрены существующие методы учёта влияния диффузионных ограничений на кинетику полимеризации, и применение данных методов к полимеризации цианатных эфиров. Третья часть литературного обзора посвящена анализу существующих корреляций между структурой и реакционной способностью органических соединений, в том числе описано и применение данных корреляций к реакциям полимеризации.

4. В третьей главе представлено обсуждение полученных результатов. Данная глава разделена автором на четыре параграфа в соответствии с решаемыми задачами. В первом представлены результаты изучения влияния структурных факторов цианатных эфиров (длины углеводородного радикала, функциональности) на кинетику циклотримеризации в области реакционного контроля. Во второй части приведены результаты исследования влияния высококипящего растворителя на кинетику полимеризации трифункционального мономера. В третьей части впервые рассмотрена твердофазная полициклотримеризация. В заключительной

части автором представлены результаты исследования влияния структурных факторов цианатных эфиров (конформационной жёсткости и функциональности) на кинетику полимеризации в диффузионно-контролируемом режиме.

5. В заключении представлены выводы, сделанные автором на основе полученных результатов.

Николаевым И.А. был получен большой массив кинетических данных для представителей класса цианатных эфиров как в реакционно-, так и в диффузионно-контролируемой области. Предположение о влиянии силы межмолекулярных взаимодействий на кинетику тримеризации нашло своё отражение в эмпирически-обнаруженной корреляции между реакционной способностью цианатных эфиров на ранних этапах циклотримеризации и энтальпией их испарения. Для полимеризации цианатных эфиров данная зависимость в области корреляций “структура – реакционная способность” является пионерской.

На примере полимеризации трифункционального мономера в дифенилсульфоне диссертантом изучено влияние высококипящего растворителя на реакционную способность цианатных эфиров, склонных к витрификации. Установлено, что влияние растворителя сводится к двум факторам. Первый фактор заключается в эффекте пластификации и приводит к подавлению витрификации. Второй фактор связан с эффектом сольватации и приводит к уменьшению реакционной способности цианатного эфира в растворителе. Практическая значимость полученных в данной области результатов заключается в их применении для реализации контролируемого получения цианатных смол, обладающих постоянной микропористостью.

Одним из наиболее интересных аспектов работы является проведённое впервые изучение твердофазной полициклотримеризации. Продемонстрировано, что механизм твердофазной полимеризации цианатных эфиров отличается от механизма процесса в расплаве кооперативностью разрыва цианатных групп на скорость-лимитирующей стадии. Неожиданным результатом стал нулевой кинетический порядок процесса, который был объяснён особенностями протекания топохимической реакции на поверхности тонких кристаллов.

Николаевым И.А. было также проанализировано влияние структуры мономера на точку перехода полимеризации цианатных эфиров в режим диффузионного контроля. Было впервые продемонстрировано, что с увеличением структурной жёсткости мономеров и их функциональности увеличивается вероятность перехода полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

Таким образом, можно констатировать, что при выполнении работы Николаевым И.А. получены результаты, обладающие научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Принципиальные замечания к диссертации отсутствуют. В качестве замечаний и пожеланий отмечу следующее:

1. В тексте работы содержатся некоторые грамматические ошибки;
2. Имеются ошибки при оформлении списка литературы;
3. В работе дано недостаточно глубокое теоретическое объяснение эмпирической зависимости между относительной реакционной способностью цианатных эфиров и энтальпией их испарения.

4. Выводы носят описательный характер, отсутствуют какие-либо количественные характеристики, хотя в работе приведены результаты математической обработки кинетических данных с использованием различных моделей.

Следует отметить, что высказанные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

Диссертация хорошо апробирована, материалы работы докладывались на конференциях различного уровня. Тексты статей, опубликованные в журналах первого и второго квартала, полно отражают основные результаты и выводы, приведённые в диссертации.

Подводя итог, можно заключить, что диссертация Николаева И.А. всецело соответствует требованиям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утверждённым Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Считаю, что работа Николаева И.А. может быть рекомендована для представления в диссертационный совет по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выводы:

Диссертация «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью» отвечает критериям, установленным Порядком присуждения ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», и требованиям, установленным в «Положении о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по оценке влияния структуры цианатных эфиров на их реакционную способность, что соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней».

Диссертация «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью», представленная соискателем ученой степени кандидата химических наук Николаевым Ильёй Александровичем рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М.Бутлерова ФГАОУ ВО «КФУ».

Присутствовало на заседании 16 чел., в том числе 6 докторов наук, 6 кандидатов наук.

Результаты голосования: за – 16 чел., против – 0 чел., воздержались – 0 чел., протокол от «13» октября 2022 г. № 4.

Председательствующий на заседании
д.х.н., профессор, директор Химического института им. А.М.Бутлерова КФУ

Соломонов Борис Николаевич,

Секретарь заседания

Хабибуллина Альбина Ринатовна

Заместитель руководителя основного структурного подразделения, в полномочия которого входят вопросы по научной деятельности