

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бабкина Александра Владимировича «Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полиемные композиционные материалы на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. – «Высокомолекулярные соединения»

Применение легких и прочных композиционных материалов вместо металлов является очевидной тенденцией развития в материаловедении для высокотехнологичных отраслей, таких как авиация, аэрокосмический комплекс, судостроение, энергетический комплекс, и.т.д. Разработанные к настоящему времени ПКМ на эпоксидных связующих, верхний температурный предел эксплуатации которых не превышает 120-150 С, уже часто не удовлетворяет техническим требованиям для новой техники. Поэтому разработка и последующее создание производства в России связующих - огнестойких и сохраняющих прочностные свойства при температурах до 280°-300°С, в настоящее время является важнейшей задачей государственного значения. Рецензируемая работа является очень важным и своевременным шагом для решения этой общей проблемы. Поэтому тему диссертации Бабкина следует признать чрезвычайно актуальной.

Конкретной целью работы Бабкина А.В является получение новых фталонитрильных (ФН) полимерных матриц с высокой теплостойкостью на основе новых ФН мономеров, содержащих в своем составе «гибкие» связывающие фрагменты O-Si-O или O-P-O, для создания термостойких и высокопрочных ПКМ с расширенной областью применения в высокотемпературных условиях; изучение физико-химических и механических свойств связующих и ПКМ на их основе.

Для достижения цели автор вполне логично структурировал свою работу, разделив ее на несколько самостоятельных задач, в круг которых вошел синтез новых ФН мономеров, содержащих гибкие связывающие фрагменты O-Si-O или O-P-O; установление влияния химической природы

мономеров на термические и физико-механические свойства отвержденных связующих, оптимизация режимов отверждения, дающих наилучшие результаты.

Научная новизна работы сформулирована диссертантом достаточно четко. Она заключается в том, что разработаны методики синтеза представительного ряда перспективных фталонитрильных мономеров с низкой температурой стеклования, продемонстрирована возможность их переработки инъекционными методами; показано, отверждением новых мономеров можно получить матрицы с теплостойкостью до 400°C. Изучено влияние химического строения и режима отверждения синтезированных мономеров на термических и механических свойств отвержденных связующих.

Практическая значимость работы очевидна. Полученные автором мономеры и связующие могут быть использованы для создания конструкций из ПКМ, устойчивых к температурам до 300-375°C и сохраняющих до 90% прочности при 300°C. Главное достоинство разработанных мономеров заключается в их высокой технологичности, а именно, в их жидком агрегатном состоянии; это позволяет использовать инъекционные технологии. Из автореферата следует, что разработанные материалы уже проходят испытания в ФГУП "ЦИАМ им. П.И. Баранова" представляют интерес для компании- разработчика газотурбинных двигателей.

Структура работы. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 83 рисунков, 23 таблиц. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы из 125 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность и практическая значимость получения полимерных композиционных материалов с высокой термической стабильностью на основе фталонитрильных мономеров, перечислены использованные в работе подходы и методы исследования, сформулированы

положения, выносимые на защиту, а также представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (125 наименований). Содержание диссертационной работы изложено на страницах машинописного текста, содержит 83 рисунка, 23 таблицы и 125 литературных источников.

Основное содержание работы

В обзоре литературы представлен анализ данных, имеющихся в мировой научной литературе, в основном, относящихся к методикам синтеза мономеров, режимам процесса отверждения, влиянию на этот процесс введенных иницирующих добавок. Отверждение ФН связующих характеризуется низким экзотермическим эффектом и не приводит к образованию низкомолекулярных летучих продуктов, что позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, а также формовать объемные изделия. Один из разделов посвящен свойствам отвержденных связующих. Комплекс этих свойств действительно уникален. Важными свойствами отвержденных ФН связующих является высокая собственная огнезащищенность без добавления антипиренов, высокий коксовый остаток, низкое тепловыделение и сравнительно малая токсичность газов при горении. Таким образом, показано, что эти материалы очень перспективны. Приведена также информация по свойствам ПКМ на основе ФН смол.

Отдельный раздел посвящен способам переработки ФН связующих. В конце обзора автором сделан вывод о том, «узким местом», сдерживающим применение известных на сегодняшний день ФН связующих для ПКМ является высокая температура перехода мономеров в жидкое. Таким образом, автор вполне логично обосновывает ту проблему, которую он будет решать в

своей работе, а именно, получение ФН связующих с хорошей технологичностью переработки в ПКМ.

В целом, обзор очень информативный, написан хорошим языком, хотя есть замечания, которые будут отмечены в соответствующем разделе

В главе 2 (Экспериментальная часть) детально описаны методики синтеза новых мономеров, отработки режимов отверждения, получения ПКМ методом вакуумной инфузии. Приведены методики проведения инструментальных испытаний. Эта часть работы высокую научно-методологическую эрудицию автора, его владение широким арсеналом средств и знаний в области от органической химии до методик специальных испытаний, принятых в области авиационного материаловедения.

В главе 3 (Результаты и обсуждение) приведены основные научные результаты диссертации. Разделы 3.1, 3.2, 3.3 посвящены разработке синтеза мономеров. Для снижения температуры перехода в жидкое агрегатное состояние автором предложено в состав мостиковых мономеров, содержащих два фталонитрильных фрагмента, вводить центральный гибкий диметилсилоксановый, фенилметилсилоксановый или фенилфосфонатный фрагмент. Оказалось однако, что связь Si-O-Ph неустойчива к гидролизу. Тогда автором в качестве промежуточного звена вместо бис-фенола был использован 4-гидроксibenзиловый эфир, и таким образом эта проблема была весьма изящно решена. Выбор фенилфосфонатного фрагмента в состав бис-фталонитрильного мономера также оказался удачным, так как, помимо снижения температуры перехода в жидкое состояние, введение в полимеры атома фосфорсодержащих компонентов всегда способствует повышению огнестойкости, а это одно из важнейших требований к связующим для ПКМ.

В результате автором синтезирован успешно представительный ряд новых и известных фталонитрильных мономеров.

В разделах 3.4, 3.5 описаны эксперименты, в которых осуществлен поиск добавок соединений с подвижным атомом водорода, способных

инициировать реакцию отверждения, и выполнен большой массив экспериментов по отверждению ФН мономеров в разных температурных режимах. В результате были разработаны оптимальные варианты состава композиций и выбраны оптимальные режимы их отверждения.

Раздел 3.6. посвящен изучению термических свойств методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, термомеханического анализа. Установлено, что все отвержденные связующие имеют температуру начала тепловой деформации выше 400 С и температуру начала термической и термоокислительной деструкции выше 500 С. Следует отметить, что это уникальные показатели для полимерных связующих материалов, выше чем для полиимидных связующих. Проведены также результаты исследования реологии связующих, измерение показателей влагопоглощения.

Большой объем экспериментальной работы автора связан с проведением испытаний физико-механических свойств отвержденных ФН связующих в разных модах: на трехточечный изгиб, растяжение (Раздел 3.7). Определены параметры, характеризующие хрупкость связующего: K_{Ic} , G_{Ic} . Все испытания показали достаточно высокие показатели, что подтверждает перспективность разработанных материалов.

Логично завершает главу 3 раздел, в котором приведены результаты испытаний образцов ПКМ, полученных по инъекционной технологии, которые демонстрируют возможность практического использования разработанных связующих.

В Заключение и выводах автор подводит общий итог проведенных исследований, констатируя, что цель работы полностью достигнута, что вполне соответствует действительности.

В конце диссертации приведен список использованных обозначений и список использованных литературных источников.

В целом, работа оставляет хорошее впечатление. Она получилась цельная и насыщенная. При этом работа носит междисциплинарный характер

с элементами органической химии, синтеза полимеров, исследовании структуры полимеров и переработки полимеров. В ней удачно сочетается фундаментальный и прикладной аспект, и достигнут отличный практически важный результат. Диссертант показал настойчивость и достаточно широкую эрудицию.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Основная претензия к автору по диссертации - отсутствие ссылок на работы советских и российских химических школ. В списке цитированных статей автор ссылается на публикации начиная с 1934 и описаны классические работы западных авторов 50-60 годов (Marvel C.S., Martin и др.), далее подробно разобраны работы Келлера (США) и других авторов, начиная с 1980 г. Таким образом обзор подан как ретроспектива всех исследований в данной области вплоть до настоящего времени. При этом, к сожалению, полностью отсутствуют ссылки на отечественные разработки гетероциклических соединений на основе о-фталодинитрилов, проведенные: под руководством проф. Б.Д.Березина в Ивановском Государственном Технологическом Институте начиная с 1960-х годов, на работы по синтезу о-фталодинитрильных мономеров в Ярославском Государственном Техническом Университете начиная с 1970 годов, где тематике, связанной с реакциями фталонитрилов, защищено 4 докторских диссертации (Устинов В.А., Плахтинский В.В., Смирнов А.В., Абрамов И.Г.) и описано несколько десятков поли- о-фталодтнитрилов различного строения, на работы проф. С.А.Силинг и И.И.Пономарева и в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, (1980-е годы), в которых были подробно изучены механизмы реакций о-фталодинитрилов с ароматическими моно- и диаминами. Нет ссылок, в том числе, на основополагающий обзор С. А. Силинг, С. В. Виноградова, "Реакции о-динитрилов поликарбоновых кислот с ароматическими диаминами", *Усп. хим.*, **63**:9 (1994), 810–824, на обзор А.А Кузнецова. с сотр. по перспективным термостойким связующим *Рос. Хим.Ж.*, 2009. Нет ссылок на работы проф. Телешова Э.Н. и Праведникова А.Н. по полимерам,

полученным по механизму изомеризационной циклизации о- аминонитрилов в НИФХИ им.Л.Я.Карпова (1980-годы).

2. При подборе рецептуры, а именно, при увеличении концентрации диамина авторы наблюдали выделение газа, причины этого эффекта остались автору неясны. Отметим, что механизм указанной реакции давно детально исследован в работах С.А.Силинг и И.И. Пономарева, которые показали, что реакция сопровождается выделением аммиака.

3. Вызывает сомнения приведенные названия химических соединений – мостиковых бис-фталодинитрилов с большим количеством скобок.

4. В работе имеются терминологические неточности, неудачные выражения и сравнения. Так, в нескольких местах диссертации и автореферата указано на то, что по свойствам нитрильные смолы превосходят полиимиды. Такое обобщение не вполне корректно, поскольку не конкретно выражено.

Сделанные замечания относятся, в основном, к подаче материала и не влияют на общую высокую оценку содержательной части.

Диссертация Бабкина А.В. оценивалась в соответствии с требованием пункта 9 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым ВАК Минобрнауки РФ к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно разработаны высокотермостойкие связующие на основе новых фталонитрильных мономеров, содержащих в своем составе «гибкие» связывающие фрагменты O-Si-O или O-P-O, получены образцы высокопрочных ПКМ с расширенной областью применения и изучены их термические и физико-механические свойства. Разработанные новые термо-

теплостойкие фталонитрильные связующие могут перерабатываться методом вакуумной инфузии. Это исключительно важное преимущество открывает возможность для их широкого практического использования. Результаты вносят ощутимый вклад в развитие научно-технологического потенциала России, что особенно ценно на фоне трудностей, имеющих в России в области производства высокотехнологичных полимерных материалов.

Результаты работы соответствует мировому уровню в данной области. Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны, практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности разработанных рекомендаций соответствует требованиям, а ее автор Александр Владимирович Бабкин безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Зав. лабораторией термостойких
термопластов,

доктор химических наук, проф. Александр Алексеевич Кузнецов

ФБГУН Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С.Ениколопова
(ИСПМ РАН), 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70
e-mail: kuznets24@yandex.ru,
тел.+7(495)332-5857

01.12.2006

Подпись А.А.Кузнецова удостоверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Т.В. Попова