


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки

Института элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук  
академик  А.М. Музафаров

«30» ноября 2016



## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

**Бабкина Александра Владимировича**

«ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ И  
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические  
науки.

Диссертационная работа Александра Владимировича посвящена разработке новых типов фталонитрильных связующих и полимерных композиционных материалов на их основе. **Актуальность** данного исследования обусловлена необходимостью создания термостойких материалов для нужд современной техники. Существующие в настоящий момент полимерные композиционные материалы на основе, например, полиимидных или бисмалеимидных связующих имеют ряд ограничений в связи с их недостаточно высокой термической стабильностью. Фталонитрильные (ФН) связующие и материалы на их основе являются перспективными в связи с высокой температурной стойкостью и хорошей технологичностью, однако их применение ограничено ввиду высокой температуры отверждения и узкого температурного интервала

перерабатываемости существовавших мономеров. Основной причиной обозначенных недостатков является высокая температура плавления традиционных ФН мономеров. Диссертационная работа Александра Владимировича направлена на разработку новых типов полимерных матриц с высокой теплостойкостью на основе легкоплавких ФН, содержащих в структуре гибкие силоксановые и фосфатные мостики. С фундаментальной точки зрения актуальность исследования заключается в выявлении закономерностей термического поведения ФН мономеров в зависимости от их строения, в том числе от природы связывающего фрагмента. С практической точки зрения разработка инновационных связующих и материалов позволит расширить области применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных областях новой техники. О значимости и необходимости данного исследования свидетельствует интерес к результатам работы со стороны институтов и предприятий, таких как «ЦИАМ им. П.И. Баранова» и АО «Климов».

**Научная новизна** диссертационной работы Бабкина А.В. заключается в получении 9 новых ФН мономеров с низкой температурой стеклования. Автором выявлены закономерности влияния связывающего мостика в составе ФН на скорость отверждения. В работе впервые получены ФН полимерные матрицы с высокой теплостойкостью и термической стабильностью до 400°C. Александром Владимировичем впервые проведено комплексное исследование и систематизация термических и механических свойств полученных связующих, а также впервые изготовлены высокотемпературные ПКМ на основе углеродных волокон инъекционным методом. Стоит отметить, что полученные материалы по совокупности свойств превосходят мировые аналоги.

### **Структура диссертации.**

Диссертационная работа Бабкина Александра Владимировича состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (123

наименований). Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 83 рисунка, 23 таблицы и 123 литературных источника.

Во **введении** автор приводит обоснование актуальности исследования, формулирует цель и задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, представляет положения, выносимые на защиту, перечисляет подходы и методы исследования, а также приводит данные по апробации работы и опубликованным статьям.

Первая глава представляет собой хорошо написанный **литературный обзор**, в котором автор приводит данные по синтезу, полимеризации и свойствам ФН мономеров, проводит сопоставление существующих ФН связующих и ПКМ на их основе. Глава завершается выводами о преимуществах и недостатках ФН, что логично подводит нас к постановке задачи.

В **экспериментальной части** работы (глава 2) приведены методики синтеза фталонитрильных мономеров, методика отверждения ФН связующих и получения ПКМ. Глава содержит данные о методах исследования с описанием характеристик используемых приборов и режимов проведения исследований термических и механических свойств мономеров, полимеров и ПКМ на их основе.

Третья глава **результаты и обсуждение** отражает основное содержание работы и представляет анализ проведенных исследований с последовательным рассмотрением трех основных блоков: (1) обоснование структуры мономеров и их синтез, (2) отверждение ФН, изучение механических и термических свойств связующих, (3) получение ПКМ, изучение механических свойств. Неоспоримым преимуществом работы, на мой взгляд, является ее логичность и завершенность: каждый блок начинается с анализа предпосылок и обоснования, почему выбраны именно эти компоненты или методики синтеза, далее излагается суть работы и в конце выводы о результатах работы..

Глава начинается с обоснования выбора структуры мономеров, с учетом которого автором был предложен новый подход к синтезу ФН за счет введения гибких силоксановых и фосфатных связывающих мостиков, что, как предполагалось, должно привести к уменьшению температуры стеклования мономеров. На основании анализа литературных данных и собственных тестовых испытаний автором был предложен ряд ФН мономеров для синтеза в рамках настоящей работы. Для синтеза мономеров автор детально прорабатывает стратегию синтеза и при варьировании условий проведения реакций получает вещества с высоким выходом. В результате были синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР и ДСК девять новых ФН мономеров, температура стеклования которых от  $-1$  до  $26^{\circ}\text{C}$ , что соответствует ожиданиям автора о понижении температуры стеклования по сравнению с существующими ФН мономерами. Автор также приводит данные о стабильности полученных мономеров и делает некоторые выводы о влиянии расположения групп заместителей в пара-или мета-положении и увеличения размера заместителя на температуру стеклования мономеров. На этом автор не останавливается, он выделяет наиболее перспективные с его точки зрения мономеры и проводит отработку методики синтеза, что позволит в дальнейшем перейти к масштабированию производства.

Второй блок работы связан с полимеризацией полученных мономеров. Перед диссертантом стояла задача подбора катализатора полимеризации и условий проведения процессов смешения и полимеризации связующих. Были установлены закономерности полимеризации кремний-и фосфорсодержащих мономеров в присутствии различных инициаторов 1,3-бис(3-аминофенил)бензол, 4,4'-диаминодифенилсульфон и NiOct. Впервые методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  была исследована структура полученных полимеров. Несмотря на повышение технологичности процесса полимеризации мономеров (снижение температуры их плавления), термические свойства полимеров на их основе остались на высоком уровне, характерном для данного класса соединений.

Преимуществом работы является тот факт, что автор не только синтезирует новые полимеры, но комплексно исследует их различными термическими и механическими методами, с помощью которых удалось определить температуру тепловой деформации, термическую и термоокислительную стабильность, прочность при изгибе, модуль упругости, показатели трещиностойкости. На основании комплексного анализа свойств мономеров и полученных из них полимеров были разработаны составы связующих, необходимые для получения углепластиков инъекционными методами.

Таким образом, впервые в мировой практике были получены композиционные материалы с ФН матрицами методом вакуумной инфузии и инъекцией в форму (RTM-процесс). Прочностные характеристики материалов оказались на характерном для конструкционных ПКМ уровне, а «изюминкой» стало сохранение механических характеристик при 300°C на уровне 90% от исходного уровня.

Обобщая, стоит отметить полноту подхода к разработке новых материалов, начиная от молекулярного дизайна и синтеза мономеров в колбе, до получения образцов ПКМ и изучения их макроскопических свойств.

При прочтении диссертационной работы Бабкина А.В. возникли следующие замечания и вопросы:

- 1) Автор, исходя из общих представлений, предполагает, что введение фосфора в структуру полимера уменьшит его горючесть. К сожалению, в работе это предположение экспериментально не оценивается.
- 2) Связь Si-O-C не устойчива к гидролизу. Необходимо было на количественном уровне оценить эту характеристику для мономеров.
- 3) Не корректно предположение о большей гибкости матрицы исходя из качественной оценки ширины сигналов в твердотельных спектрах ЯМР-<sup>13</sup>C (стр.111).

- 4) На рисунке 54, на котором приведена схема синтеза мономера RPPhPN, в структуре мономера ошибочно указано п-замещение вместо м-замещения.
- 5) Было бы желательно изучить процесс полимеризации и структуры получаемых соединений на примере модельной реакции с использованием фталонитрила.

Перечисленные замечания не влияют на надежность и обоснованность сделанных выводов и общую положительную оценку рассматриваемой работы.

Работа прошла хорошую апробацию на российских и международных научных конференциях. По материалам диссертационной работы опубликован 4 статьи в ведущих международных и российских журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также один патент РФ.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Выводы, сделанные по результатам работы, обоснованы.

Полученные в диссертационной работе А.В. Бабкина результаты могут быть использованы при проведении исследований в области высокомолекулярных соединений в МГУ имени М.В.Ломоносова, в КНИТУ-КАИ, в ЦИАМ им. П.И. Баранова и других институтах, специализирующихся на разработке и внедрении полимерных композиционных материалов.

### **Заключение**

Таким образом, диссертация Бабкина Александра Владимировича «Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полимерные композиционные материалы на их основе» является законченной научной работой. Научные результаты являются достоверными и новыми. Диссертация оценивалась в соответствии с требованием п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа Бабкина А.В. является научно-квалификационной работой, в которой

содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно: предложен новый подход к синтезу низкоплавких фталонитрилов за счет введения гибких силоксановых и фосфатных мостиков, установлены закономерности термического поведения мономера в зависимости от типа связывающего мостика и структуры мономера, разработаны новые типы связующих, получены высокотермостойкие композиционные полимерные материалы на основе синтезированных мономеров.

По своей актуальности, научной и практической значимости, диссертация Бабкина А.В. соответствует требованиям предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки, а автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Бабкина А.В. заслушана и обсуждена на заседании коллоквиума лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (протокол № 9 от 11 ноября 2016)

Отзыв составил:

Васнев Валерий Александрович  
Заведующий лаборатории № 302 гетероцепных полимеров  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)  
доктор химических наук, профессор  
119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.  
Тел. (499) 135-92-02  
E-mail [vasnev@ineos.ac.ru](mailto:vasnev@ineos.ac.ru)

Подпись В.А. Васнева заверяю  
Ученый секретарь ИНЭОС РАН



 Васнев В.А.

Любимов С.Е.

**Сведения о ведущей организации**  
 по диссертации Бабкина Александра Владимировича  
 «Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полимерные композиционные материалы на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Название	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28. Web: <a href="https://www.ineos.ac.ru/">https://www.ineos.ac.ru/</a> E-mail: <a href="mailto:larina@ineos.ac.ru">larina@ineos.ac.ru</a> (уч. секретарь) Тел.: +7(499) 135-92-02, Факс.: +7(499) 135-50-85
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Наименование подразделения	Отдел высокомолекулярных соединений
Публикации по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки:	
1. Kirikova M.N., Agina E.V., Bessonov A.A., Sizov A.S., Borshchev O.V., Trul A.A., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxysilanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4(11). P. 2211-2218	
2. Vasil'kov A.Y., Migulin D.A., Naumkin A.V., Belyakova O.A., Zubavichus Y.V., Abramchuk S.S., Maksimov Y.V., Novichikhin S.V., Muzafarov A.M. Hybrid materials based on core-shell polyorganosilsesquioxanes modified with iron nanoparticles // Mendeleev Communications. 2016. V. 26(3). P.187-190	
3. Vasiliev V.G., Sheremetyeva N.A., Buzin M.I., Turenko D.V., Papkov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Yu. Magnetorheological fluids based on hyperbranched polycarbosilane matrix and iron microparticles // Smart Materials and Structures. 2016. V. 25. P. 055016(1)-(9)	
4. Самойлова Н.А., Краюхина М.А., Волков И.О., Образцова Е.А., Комарова Л.И., Яминский И.В., Ямсков И.А. Поверхностные свойства биосинтетических покрытий на основе полиэлектролитных сополимеров малоновой кислоты // Высокомолек. Соед. 2009. Т. 51(2). С. 241-249	
5. Khotina I.A., Kabachi Y.A., Khlebnikov V.S., Loginova T.P., Kochev S.Y., Kulikova N.L., Lvov Y.M. Nanoassembly of Diblock-copolymer Polyelectrolytes on DNA Cores to Promote DNA Delivery into Cells // Polymeric materials: Science and Engineering. 2008. V. 99. P. 659.	
6. Кушакова Н.С., Шаповалов А.В., Рудь Д.А., Витухновский А.Г., Кротов А.В., Тимофеева Г.И., Хотина И.А. Получение разветвленных полифениленов по реакции Сузуки и их спектральные характеристики // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51(10). С. 1844 – 1850.	
7. Т. П. Логинова, О. В. Лыхина, Е. А. Юданова, И. А. Хотина, Г. И. Тимофеева, О. Л. Лепендина, В. В. Волков, К. А. Дембо, С. П. Солодовников. Синтез и	



<p>исследование свойств наночастиц феррита кобальта в гибридных мицеллах полистирол-блок-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия // Высокомол. Соедин., Серия А, 2010, том 52, № 8, с. 1–8</p>
<p>8. И.А.Хотина, А.В.Шаповалов, Н.С.Кушакова А.М.Сергеев, А.С.Перегулов, А.Л.Русанов, С.А.Бабич, Н.А.Быстрова, А.И.Ковалев. Новые разветвленные олигофениленфлуорены: синтез и спектрально-люминесцентные свойства // Высокомолекулярные соединения, Сер. Б. 2011. Т. 53(11). С. 2005–2012.</p>
<p>9. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р. Особенности синтеза и молекулярно-массовые характеристики некоторых кардовых полибензимидазолов, Высокомолекулярные соединения, серия Б. 2009. Т. 51(5). С. 874-882.</p>
<p>10. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М., Пономарев И.И., Сидоренко В.И. Адгезионная способность термостойкого лестничного полимера и прочность углепластиков на его основе // Механика композитных материалов. 2008. Т. 44(4). С. 535-546.</p>
<p>11. Никольский О.Г., Пономарев И.И., Перов Н.С., Мартиросов В.А., Оболонкова Е.С., Волкова Ю.А., Русанов А.Л., Виноградова С.В. Новые блок-сополимеры на основе жестко- и гибкоцепных полигетероариленов // Высокомолекулярные соединения, сер. А. 2004. Т. 46(4). С. 624–633.</p>
<p>12. Аскадский А. А., Голенева Л. М., Бычко К. А., Афоничева О. В. Синтез и исследование механического поведения градиентных полиизоциануратных материалов на основе полибутадиендиолового каучука // Высокомолек. соед. 2008. Т. 50(5). С. 1209 - 1222.</p>
<p>13. Петунова М. Д., Аскадский А. А., Лучкина Л. В., Коврига О.В. Синтез и свойства полиуретанизоциануратных полимерных материалов на основе полиокситетраметилэтиленгликоля //Высокомолек. соед. 2009. Т. 51(5). С. 801 – 808.</p>
<p>14. Аскадский А. А., Марков В. А., Голованов А. В., Пахнева О. В., Попова М. Н., Коврига О. В., Лепедина О. Л. Казанцева В. В., Бузин М. И., Корлюков А.А. Анализ релаксации напряжений в нелинейной области механического поведения // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51(5). С. 838 – 844.</p>
<p>15. Афанасьев Е.С., Петунова М.Д., Голенева Л.М., Аскадский А.А, Климова Т.П. Влияние условий образования сетчатого полиуретана на степень сшивания и механические свойства. // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52(12). С. 2131-2139.</p>
<p>16. Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Batalova T.L., Zabegaeva O.N., Belavtseva E.M., Sakharova A.A., Gasanov R.G., Sapozhnikov D.A., Voytekunas V.Yu. Copolymers obtained by <math>\epsilon</math>-caprolactam and methyl methacrylate polymerization in the presence of polyimides // High Performance Polymers. 2009. V. 21. P. 579.</p>
<p>17. Shaplov A.S., Goujon L., Vidal F., Lozinskaya E.I., Meyer F., Malyshkina I.A., Chevrot C., Teyssie D., Odinets I.L., Vygodskii Ya.S. Ionic IPNs as novel candidates for highly conductive solid polymer electrolytes // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 4245-4266.</p>
<p>18. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Забегаева О.Н., Чистякова З.Ю., Шандицев В.А., Бузин М.И., Зубавичус Я.В., Сеницына О.В., Никифорова Г.Г., Гарбузова И.А., Белавцева Е.М. Синтез и свойства композитов поликапроамида и многостенных углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед., Сер. С. 2009. Т. 51(7). С. 1319.</p>
<p>19. Мельник О.А., Шаплов А.С., Лозинская Е.И., Попова Н.А., Макаров М.В., Одинец И.Л., Лысенко К.А., Тимофеева Г.И., Малышкина И.А., Выгодский Я.С. Полимеры на основе ионных мономеров с боковыми фосфонатными группами // Высокомол. Соед., Сер. Б. 2010. Т. 52(6). С. 1018-1029.</p>
<p>20. Мельник О.А., Шаплов А.С., Лозинская Е.И., Попова Н.А., Макаров М.В., Одинец И.Л., Лысенко К.А., Тимофеева Г.И., Малышкина И.А., Выгодский Я.С. Полимеры на основе ионных мономеров с боковыми фосфонатными группами //</p>

Высокомол. Соед., Сер. Б. 2010. Т. 52(6). С. 1018-1029.

21. Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ерофеев А. С., Ямсков И. А.  
Комплексообразование хитозана с сополимерами малеиновой кислоты //  
Высокомолекулярные соединения, А. 2010. Т.52(3). С.394-402

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
элементоорганических соединений

им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Академик

А.М. Музафаров

