

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Сазонова Олега Олеговича «Синтез и исследование полиуретановых иономеров на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Полиуретановые иомеры (ПУИ) сочетают в себе преимущества как полиуретанов, так и иономеров. Например, неионные ПУ обычно являются гидрофобными по своей природе, введение ионных групп открывает возможность включения гидрофильных сегментов в ПУ цепочку с образованием гидрофильных или амфифильных полимеров. Полиуретановые иомеры могут быть синтезированы путём использования ионогенных ди- или полиолов или пост-ионизации полиуретанов. Перспективными полиольными компонентами для получения полиуретановых иономеров являются эфиры *орто*-фосфорной кислоты в связи с их невысокой стоимостью и стабильностью. Наиболее широко используемым фосфорилирующим агентом для спиртов является оксихлорид фосфора, характерной особенностью которого является высокая токсичность и большое количество хлорсодержащих отходов, образующихся при синтезе эфиров. Непосредственное использование для получения эфиров *орто*-фосфорной кислоты (ОФК), доступной и малотоксичной, ограничено в связи с её низкой реакционной способностью в реакции этерификации спиртами, протекающей, как правило, при высоких температурах и с низкой конверсией. Диссертационная работа Сазонова О.О. посвящена исследованию этерификации ОФК, синтезу аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) и их использованию в качестве разветвлённых ионогенных полиольных компонентов для получения полиуретановых иономеров, что определяет **актуальность** избранной темы.

В работе при решении ряда задач, необходимых для достижения поставленной цели, были получены **новые научные результаты**:

- выявлено, что реакция этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем протекает в присутствии третичных аминов. Показано, что при использовании триэтиламина происходит полная этерификация ОФК с последующим образованием терминированных гидроксильными группами разветвленных эфиров ОФК. Установлены реакционные условия, способствующие проявлению каталитической активности триэтанолamina (ТЭА) и триэтиламина (ТЭЛА) в низкотемпературной этерификации ОФК.

- установлено, что гидроксильные группы триэтаноламина полностью вовлекаются в реакцию этерификации ОФК, но при этом ослабевает каталитическая активность третичного амина вследствие уменьшения его доступности в разветвленной структуре АЭФК. В результате, в составе синтезируемых аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты остаются непрореагировавшими часть фосфат-анионов.

- показано, что с увеличением содержания анионов РО- в составе АЭФК происходит закономерный рост термостойкости полиуретановых иономеров на их основе

**Новым достижением автора, особенно важным с практической точки зрения,** является разработка устойчивых покрытий металлов, было установлено, что иономерная природа полиуретанов, получаемых на основе АЭФК является причиной высоких физико-механических, адгезионных и защитных свойств АЭФК-ПУ. Покрытия проявляют высокие значения масло-бензостойкости, практически не набухая в минеральном масле и уайт-спирите в течение одного месяца, проявляют высокую стойкость к воздействию агрессивных сред и коррозионную стойкость. Отдельно показано, что полиуретановые покрытия, полученные на основе АЭФК, проявляют стойкость к термоокислительной деструкции, характерную для полиуретановых материалов. При этом, в отличие от обычных ПУ материалов, с повышением температуры (после 50%-ной потери массы) скорость термоокислительного распада полиуретанов заметно падает. С помощью методов ТМА и ДМА показано, что АЭФК-6-ПУ и АЭФК-9-ПУ не изменяют своего термомеханического поведения до 210 °С.

Диссертация Сазонова О.О. включает в себя 3 главы - литературный обзор, экспериментальная часть и главу, посвященную описанию результатов и их обсуждению. Литературный обзор хорошо отражает проблематику исследований. Список цитируемых работ включает в себя 162 ссылки. Текст диссертации проиллюстрирован 75 рисунками и содержит 17 таблиц. В экспериментальной части описаны методики синтеза полимеров и материалов на их основе, а также методов их исследования.

**Первая глава** посвящена обобщению и систематизации литературных данных по синтезу и свойствам полиуретановых иономеров. В обзоре проанализированы полиуретановые катиомеры, аниомеры и цвиттер-иомеры. Отдельно упомянуты фосфонатные иомеры и особенности реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты спиртами.

В выводах по разделу совершенно справедливо указано, что полиуретановые иомеры сочетают в себе полезные свойства как полиуретанов, так и иономеров, обосновано использование *орто*-фосфорной кислоты в качестве ионизируемой основы

для синтеза аминоэфирфосфатов и указаны проблемы катализа реакции этерификации третичными аминами.

**Во второй главе** приведены характеристики исходных используемых веществ, их предварительная подготовка и очистка перед использованием в реакции, описаны методики проведения синтезов олигоэфиров фосфорной кислоты и полиуретановых иономеров на их основе. Описаны методы, используемые при исследовании реакционной способности соединений, химических, физических, механических и спектроскопических свойств полученных объектов. Описание методов исследования дано с приведено с достаточной степенью подробности для того, чтобы их результаты могли бы быть независимо воспроизведены. Используемые подходы необходимы и достаточны для установления строения полученных соединений и доказательства их свойств.

**В третьей главе** изложены основные результаты работы. Автором систематизированы, проанализированы и грамотно изложены данные, полученные в результате исследований реакции этерификации ОФК и ППГ в присутствии ТЭА и ТЭЛ методами динамического светорассеивания, спектроскопии ИК и ЯМР, а также реологическими методами. Автор обсуждает методы синтеза полиуретанов на основе полученных эфиров фосфорной кислоты, их термические, механические и эксплуатационные свойства в качестве защитных покрытий на металлах.

**Научная новизна.** Впервые путём этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем и триэтаноломином получены АЭФК в качестве разветвлённого ионогенного полиольного компонента для синтеза полиуретановых иономеров. Установлено, что при использовании в качестве катализатора триэтаноломина протекает неполная этерификация ОФК в результате которой в составе АЭФК остаются ионогенные фосфат-анионы. При использовании же в качестве катализатора триэтиламина протекает полная этерификация ОФК, сопровождающаяся образованием в ЭФК полифосфатных структур. Показано, что полиуретановые покрытия, полученные на основе АЭФК, обладают высокими адгезионными и прочностными характеристиками, стойкостью к воздействию агрессивных сред и коррозионной стойкостью благодаря их иономерной природе.

**Теоретическая и практическая значимость исследований заключается в следующем.** Выявлено, что полиуретановые иомеры, полученные на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты проявляют свойства высокоэффективных защитных антикоррозионных покрытий, проявляющих стойкость к воздействию агрессивных сред.

Поставленные в работе цели и задачи, полученные результаты соответствуют паспорту специальности 02.00.06 — Высокмолекулярные соединения.

**В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее:**

1. В разделах 1-3: в целом автор корректно употребляет общепринятую научную терминологию, однако периодически использует не совсем корректные выражения: например, называть «скоростью горения» (стр. 103) процесс термического разложения в среде азота явно не следует; «ЯМР спектры» - это калька с английского, на русском языке принято писать «спектры ЯМР», что становится очевидным при расшифровке аббревиатуры и т.д.

2. Раздел 3. Авторами показано, что ключевым фактором образования АЭФК и ЭФК является роль ППГ в экранировании аминов, препятствующая образованию кислых фосфатов аммония, интересно было бы провести сравнение с низкомолекулярными спиртами различной природы, например, этанолом с коротким алифатическим «хвостом» и октанолом с длинным жирноалифатическим заместителем и проверить, работает ли высказанная гипотеза на низкомолекулярных объектах.

3. Раздел 3. Авторы основывают свои выводы в том числе на основе анализа спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Следует отметить, что химический сдвиг фосфатов зависит от  $\text{pH}$  среды, а она в свою очередь зависит от концентрации вещества в растворе и количестве остаточных молекул основания. Я бы рекомендовал проводить такие исследования в водном буфере, чтобы исключить возможность некорректной интерпретации данных, которая может возникать в связи с различиями в  $\text{pH}$  образца к образцу.

4. Раздел 3. Автором проводилось сравнение ТЭА и ТЭЛА в реакции каталитической этерификации орто-фосфорной кислоты и обсуждается разница между двумя катализаторами. Однако следует отметить некоторую неудачность подбора партнера для сравнения. Во-первых, содержащий гидроксильные группы ТЭА очевидно выполняет две функции – реагента и катализатора, в то время как ТЭЛА выступает только в роли катализатора. В случае ТЭА кинетика реакции будет крайне осложнена тем фактом, что катализатор расходуется в процессе реакции. Также следует отметить, что основность ТЭА заметно выше основности ТЭЛА и факт различия в основности никак не обсуждается в работе, в то время как для основного катализатора этот параметр является ключевым. Гидрофобность ТЭА и ТЭЛА тоже значительно отличается (что и было показано в работе при обсуждении сворачивания цепочек вокруг молекул ТЭЛА). Было бы интересно увидеть сравнение сериоаминов различной основности в реакции этерификации орто-фосфорной кислоты. Тем не менее, такой, на первый взгляд, неудачный выбор партнера привел к серии интересных открытий.

5. В выводах к обзору литературы авторы совершенно верно отмечают, что использование токсичного оксихлорида фосфора менее предпочтительно, по сравнению с

фосфорной кислотой, однако не упоминают, что при использовании оксихлорида фосфора в качестве отходов образуется хлорид используемого основания в огромных количествах. Это дополнительный «забытый» авторами аргумент в пользу каталитической системы.

6. В разделе 2 (стр. 41) вместо озаглавленного триэтиламина структурная формула изображает триметиламин.

7. Раздел список использованных источников оформлен небрежно, названия журналов часто даются в виде общепринятых сокращений, вместо полных (например 1,2,11,20,30,32-35,39,48-53, используются не верные знаки препинания (например 8), опечатки в инициалах авторов (49) и регулярно используется знак № в тексте англоязычной ссылки, что не соответствует ГОСТ Р7.0.100-2018, однако эта небрежность не приводит искажению библиометрической информативности, а лишь относится к качеству ее оформления

Необходимо отметить, что сделанные замечания не снижают положительной оценки работы.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации,** не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных физических методов исследования: ЯМР и ИК-спектроскопии, динамического светорассеяния, кинетический и термогравиметрический анализ, изотермы поверхностного натяжения, кинематическая вязкость. Для исследования полимеров были использованы термогравиметрический, термомеханический и динамо-механический анализ, проведены испытания физико-механических характеристик полиуретанов, их коррозионной устойчивости и стойкости к воздействию агрессивных сред.

Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам. Научная обоснованность результатов диссертации обеспечена соотношением полученных экспериментальных результатов с данными, опубликованными в открытой печати, разносторонностью и обширностью экспериментального исследования.

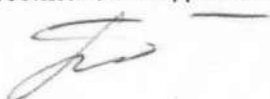
Работа прошла тщательную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Результаты в полной мере опубликованы и обсуждены на конференциях. Уровень публикаций отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК и в том числе 2 стати, индексируемые в системе WoS (Q1 и Q3). Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

В диссертационной работе решена научно-практическая задача по получению полиуретановых иономеров, проявляющих свойства высокоэффективных защитных антикоррозионных покрытий и стойкость к воздействию агрессивных сред.

Диссертационная работа Сазонова О.О. «Синтез и исследование полиуретановых иономеров на основе аминокэфиров орто-фосфорной кислоты», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335 и 20 марта 2021 г. № 426), а ее автор, Сазонов Олег Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

Кандидат химических наук, по специальности  
(02.00.08-химия элементоорганических соединений)  
Полежаев Александр Владимирович,  
заведующий лабораторией гетероцепных полимеров,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

9 февраля 2022 г.



Адрес организации:  
119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28.  
Телефон: (499) 135-92-02  
E-mail: aleksandr.polezhaev@gmail.com

Подпись Полежаева Александра Владимировича заверяю

Ученый секретарь  
к.х.н., Гулакова Елена Николаевна



Вход. № 05-7350  
« 11 » 02 2022 г.  
подпись 