

## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Национальный  
исследовательский Нижегородский  
государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского»

к.ф.-м.н. Грязнов М.Ю.  
«*10*» *сентября* 2023 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

на диссертационную работу

**Николаева Ильи Александровича**

**«Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и  
взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной  
способностью»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Николаева И.А. посвящена изучению кинетики полимеризации цианатных эфиров, установлению взаимосвязи между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью с целью создания критериев к описанию реакционной способности цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемых режимах полимеризации.

**Актуальность работы.** Цианатэфирные смолы, получаемые в результате полимеризации цианатных эфиров в расплаве, обладают

уникальным сочетанием полезных эксплуатационных характеристик, что определило их практически безальтернативное использование в составе композиционных материалов, используемых в авиакосмической отрасли. Несмотря на то, что в литературе имеется достаточное количество работ, посвящённых изучению кинетики полимеризации цианатных эфиров, некоторые принципиальные вопросы остаются малоизученными. Ввиду сложности анализа полимеризующихся систем, остаётся открытым вопрос о влиянии структуры цианатных эфиров на их реакционную способность. В целом поиск взаимосвязей между структурой и реакционной способностью является одной из центральных задач физической органической химии. Наиболее известными примерами количественных взаимосвязей подобного типа являются корреляции Гаммета, учитывающие электронное влияние заместителей на протекание некоторых реакций в разбавленных растворах. Корреляции Гаммета и их модификации, однако, неприменимы для многостадийных процессов с изменяющейся скоростью-лимитирующей стадией. Более того, для процессов полимеризации установление количественных корреляций «структура – реакционная способность» дополнительно осложняется переходом реакции из кинетически- в диффузионно-контролируемый режим. В литературе примеры подобных корреляций между структурой и реакционной способностью мономеров для реакций полимеризации в конденсированных фазах не представлены. Таким образом, **актуальность работы, научная новизна и практическая значимость** не вызывают.

**Содержание диссертации.** Диссертация Николаева И.А. изложена на 174 страницах, содержит 78 рисунков, 8 таблиц, список литературы со 224 ссылками, включая 7 публикаций автора по теме диссертации. Отметим качество рисунков, которые способствуют пониманию материала неподготовленному читателю. Диссертация построена согласно

классическому канону: содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, заключение, список литературы и приложение. Важно отметить высокий уровень обсуждения и интерпретации полученных результатов.

**Цели и задачи работы.** Целью диссертационной работы заключалась в разработке критериев к описанию реакционной способности цианатных эфиров в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации. В ходе исследования решались следующие задачи:

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.

Широкая выборка самостоятельно синтезированных цианатных эфиров, отличающихся функциональностью, количеством ароматических фрагментов между функциональными группами, а также жёсткостью структуры полностью соответствуют целям работы. Поставленные в работе задачи выполнены в полном объеме.

**Научная новизна** диссертационной работы Николаева И.А. заключается в следующем:

1. Синтезированы и охарактеризованы новые цианатэфирные мономеры.

2. Получены экспериментальные данные по кинетике жидко- и твёрдофазной полимеризации цианатных эфиров в широком диапазоне температур, установлены различия механизмов жидко- и твёрдофазных процессов.
3. Выявлена корреляция между реакционной способностью цианатных эфиров в режиме кинетического контроля и энтальпией их испарения, предложена модель химических реакций в жидкой фазе, объясняющей обнаруженную корреляцию.
4. Установлено влияние структуры цианатных эфиров на переход полимеризации в режим диффузионного контроля.

**Основным результатом диссертационной работы** стало получение большого массива новых данных по сложнейшей кинетике полимеризации цианатных эфиров в расплаве, растворе, твёрдой фазе в широком интервале температур, на основании которых установлены критерии их реакции в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации. Достоверность результатов подтверждается использованием большого набора современных физических методов исследования, выбор которых для решения поставленных в работе задач корректен.

В качестве наиболее значимых достижений данной диссертационной работы можно указать **следующие результаты**:

1. Установлены диапазоны варьирования эффективной энергии активации полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах.
2. Обнаружена корреляция между относительной реакционной способностью цианатных эфиров, выражаемой фактором  $Z_{a,T}$ , и мольной энтальпией их испарения. Предложена модель химических реакций в расплаве, объясняющая данную корреляцию.

3. Выявлены структурные факторы цианатных эфиров, способствующие более раннему переходу процесса в диффузионно-контролируемую область.
4. Впервые изучена твердофазная полимеризация цианатных эфиров.
5. Установлено, что роль растворителя в процессе полимеризации цианатных эфиров сводится к двум факторам – подавлению витрификации и увеличению значений эффективной энергии активации.

**Практическая значимость** диссертационной работы обусловлена тем, что полученные в рамках диссертации данные по кинетике полимеризации цианатных эфиров могут быть использованы для определения оптимальных условий переработки мономеров в полимеры с целью получения композиционных материалов, применяющихся в аэрокосмической отрасли. Более того, данные по взаимосвязи структуры мономеров и их реакционной способности могут быть использованы для направленного синтеза цианатэфирных мономеров с необходимыми характеристиками.

**Выводы** диссертации объективны и соответствуют полученным результатам.

Работа не содержит серьезных недостатков, отметим лишь незначительные **замечания и вопросы:**

1. В промышленности для получения цианатэфирных смол часто используются каталитические комплексы переходных металлов. Целесообразно было бы рассмотреть влияние катализаторов на кинетику реакции?
2. Цианатэфирные смолы характеризуются совокупностью уникальных свойств. На наш взгляд, можно было бы рассмотреть свойства получаемых полимеров.

3. Весьма интересными могли бы быть экспериментальные данные по сольватационным эффектам мономеров дифенилсульфоном, которые в работе, к сожалению, не представлены.
4. В тексте диссертации и в автореферате имеются некоторые грамматические ошибки и опечатки.

Высказанные замечания носят частный характер и не снижают значимости рецензируемой диссертационной работы Николаева И.А., которая является законченным исследованием и вносит большой вклад в развитие знаний о выработке критериев к описанию реакций полимеризации в конденсированной среде.

Результаты диссертации изложены в 7 международных публикациях реферативных баз данных Scopus и Web of Science в изданиях, рекомендованных ВАК. Публикации отражают основные результаты диссертационной работы. Результаты работы представлены на четырёх конференциях, включая три международных. Диссертационная работа была поддержана двумя грантами РНФ, грантом РФФИ «Аспиранты», субсидией для выполнения государственного задания, а также программой «Приоритет – 2030», что лишний раз подтверждает актуальность и значимость диссертационной работы.

Считаю, что с результатами диссертационной работы Николаева И.А. следует ознакомить специалистов профильных институтов и научных групп, объектом исследований которых являются термореактивные полимеры.

**Заключение.** Диссертационная работа Николаева И.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по разработке подхода к описанию реакционной способности цианатных эфиров в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации, что является вкладом в современную физическую химию. Диссертация по своему содержанию, актуальности,

научной новизне и полученным результатам соответствует требованиям, установленным в пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» (с изменениями, внесёнными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, Николаев Илья Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Николаева И.А. обсуждена на расширенном заседании кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (протокол заседания № 2 от 12 сентября 2023 г.).

Профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского»,  
доктор химических наук, профессор  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5  
Тел. (831)4623235  
E-mail smirnova\_la@mail.ru

\_\_\_\_\_ Смирнова Лариса Александровна

«15» сентября 2023 г.