

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от 27 ноября 2025 года № 22

О присуждении ученой степени доктора химических наук Сиротину Игорю Сергеевичу, представившему диссертационную работу на тему «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите «11» сентября 2025 года, протокол № 17, диссертационным советом РХТУ 2.6.05, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 15 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «25» мая 2022 года № 185А с изменениями, внесенными приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «05» июля 2024 года № 155А. и продлен приказом проректора по науке и инновациям № 251А от «27» сентября 2024 г.

Соискатель Сиротин Игорь Сергеевич, «06» апреля 1988 года рождения, окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2010 году, диплом серия ВСГ номер 4869618 с присвоением квалификации инженер по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения на тему «Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе» защитил в 2013 году в диссертационном совете Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева, диплом серия ДКН № 197907.

Соискатель работает деканом Факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, доцентом кафедры «Химической технологии пластических масс» в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный консультант профессор, доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), Киреев Вячеслав Васильевич профессор кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук Бермешев Максим Владимирович, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Доктор химических наук, профессор Кирилин Алексей Дмитриевич, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет».

Доктор технических наук, профессор, Дебердеев Рустам Якубович, профессор кафедры «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Основные положения и выводы диссертационного исследования (объем 360 с.) в полной мере изложены в 27 научных работах, опубликованных соискателем, все – в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Получено пять патентов РФ на изобретения. В публикациях по теме диссертационной работы представлены результаты синтеза и исследование комплекса свойств хлорциклофосфазеновых и гидроксикарбонилфосфазеновых прекурсоров, полученных на их основе функционализированных эпоксиарбонилфосфазенов и бензоксазинов, а также их применения в качестве компонентов связующих полимерных композиционных материалов. Личный вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве, составляет более 60 % и заключается в анализе литературных данных, постановке целей и задач исследований, разработке теоретических положений диссертации, выбор методологии и методов исследования, методик проведения экспериментов и технологических решений, непосредственном участии в написании статей.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Gorbunova E.A. Polymerization Scheme and Chemical Structure of Aromatic Diamine□ Based Polybenzoxazines: New Details / E.A. Gorbunova, V.V. Shutov, **I.S. Sirotin** // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2024. – Vol. 225. – No. 17. – P. 2400119. DOI:10.1002/macp.202400119 (Scopus, Web of Science)
2. **Sirotin I.S.** The Composition and Some Properties of Epoxy Oligomers Based on Hexachlorocyclotriphosphazene and Diphenylolpropane / **I.S. Sirotin**, V.X. Son, E.A. Gorbunova, R.S. Borisov, Yu.V. Bilichenko, T.I. Kuznetsova, V.V. Kireev // *Polymer Science, Series D*. – 2022. – Vol. 15. – No. 3. – P. 457–463. DOI:10.1134/S1995421222030261 (Scopus, Web of Science)
3. Tarasov I.V. Phosphazene-Containing Epoxy Resins Based on Bisphenol F with Enhanced Heat Resistance and Mechanical Properties: Synthesis and Properties / I.V. Tarasov, A.V. Oboishchikova, R.S. Borisov, V.V. Kireev, **I.S. Sirotin** // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – No. 21. – P. 4547. DOI:10.3390/polym14214547 (Scopus, Web of Science)
4. Petrakova V.V. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Characterization / V.V. Petrakova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, I.A. Sarychev, V.V. Shutov, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, M.V. Gorlov, N.V. Pavlov, A.V. Shapagin, R.R. Khasbiullin, **I.S. Sirotin** // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 9. – P. 1421. DOI:10.3390/polym13091421 (Scopus, Web of Science)
5. Sarychev I.A. Benzoxazine monomers based on aromatic diamines and investigation of their polymerization by rheological and thermal methods / I.A. Sarychev, V.V. Kireev, V.V. Khmel'nitskiy, V.V. Vorobyeva, A.S. Tupikov, M.A. Haskov, **I.S. Sirotin** // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Vol. 138. – No. 10. – P. 49974. DOI:10.1002/app.49974 (Scopus, Web of Science)
6. Bornosuz N.V. Synthesis and Application of Arylamino-phosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev, Y.V. Bilichenko, L.V. Chursova, Y.S. Svistunov, D.V. Onuchin, V.V. Shutov, V.V. Petrakova, A.A. Kolenchenko, D.T. Nguyen, N.V. Pavlov, A.V. Orlov, T.A. Grebeneva, **I.S. Sirotin** // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 263. DOI:10.3390/polym13020263 (Scopus, Web of Science)
7. Bornosuz N.V. Isothermal Kinetics of Epoxyphosphazene Cure / N.V. Bornosuz, I.Y. Gorbunova, V.V. Petrakova, V.V. Shutov, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, **I.S. Sirotin** // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – No. 2. – P. 297. DOI:10.3390/polym13020297 (Scopus, Web of Science)

8. **Sirotin I.S.** Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / **I.S. Sirotin**, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – No. 6. – P. 1225. DOI:10.3390/polym12061225 (Scopus, Web of Science)
9. Bornosuz N.V. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders / N.V. Bornosuz, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, M.L. Kerber, V.V. Petrakova, I.A. Kryuchkov, R.E. Nevskiy, A.V. Sokovishin, V.V. Khammatova, **I.S. Sirotin** // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – No. 24. – P. 5685. DOI:10.3390/ma13245685 (Scopus, Web of Science)
10. **Sirotin I.S.** Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes / **I.S. Sirotin**, Yu.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov, V.V. Kireev, O.V. Suraeva, R.S. Borisov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86, № 12. P. 1903–1912. DOI:10.1134/S1070427213120161 (Scopus, Web of Science)
11. **Sirotin I.S.** Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of $ZnCl_2$ / **I.S. Sirotin**, Yu.V. Bilichenko, O.V. Suraeva, A.N. Solodukhin, V.V. Kireev // *Polymer Science, Series B*. – 2013. – Vol. 55. – No. 1. – P. 63–68. DOI:10.1134/S1560090413020048 (Scopus, Web of Science)
12. Биличенко Ю.В. Синтез циклических хлорфосфазенов в присутствии цинка / Ю.В. Биличенко, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев, В.А. Поляков, **И.С. Сиротин** // *Химическая технология*. – 2019. – № 8. – С. 338–341. DOI:10.31044/1684-5811-2019-20-8-338-341 (Chemical Abstracts)

Основные результаты диссертационной работы также апробированы на 8 всероссийских и международных научных конференциях, опубликовано 8 материалов докладов.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Отзыв официального оппонента**, члена-корреспондента РАН, профессора, доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) **Бермешева Максима Владимировича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) В работе получены данные ГПХ и MALDI-TOF для широкого ряда олигомеров, однако не всегда приведено сопоставление их молекулярно-массовых характеристик с характеристиками отверждённых полимеров. Было бы полезно обсудить, каким образом молекулярная масса прекурсоров влияет на вязкость, технологичность и морфологию конечных связующих.

2) Хотя по данным ДСК и ДМА показано наличие переходов, связанных с сеткообразованием, морфологическая картина (однородность фаз, наличие доменов фосфазеновой природы) не раскрыта в достаточной мере. Исследования методами СЭМ, АСМ или РФА могли бы дополнить представление о микроструктуре материалов.

3) При описании многостадийных превращений (например, получения ГАрФ и ЭФ-олигомеров) не всегда показано, какие именно структурные изомеры преобладают и какова их доля. Приведение более детализированных спектров (1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопии) с указанием относительных интегралов повысило бы доказательность интерпретации.

4) Работа убедительно демонстрирует высокую термостабильность и негорючесть разработанных композиций, однако данные о долговременной термоокислительной стабильности, влагопоглощении и устойчивости к циклическим термо-нагрузкам представлены ограниченно.

Отмечено, что приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от работы. Совокупность полученных в диссертации результатов существенно расширяет синтетические возможности в химии и технологии полимеров на основе фосфазенов и бензоксазинов, эти результаты можно рассматривать как новые научные направления в указанной области. По

объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

В заключении отмечено, что диссертационная работа «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью», представленная на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, и пунктам 2, 3, 7 и 9 направлений исследований паспорта специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения. Автор диссертации Сиротин Игорь Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук.

2. Отзыв официального оппонента, профессора, доктора технических наук (05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов), профессора кафедры «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Дебердеева Рустама Якубовича. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Несмотря на достигнутые успехи регулированию состава смесей хлорциклофосфазенов по-прежнему остается нерешенной задача обеспечения количественного выхода циклического гомолога заданного размера.

2) В начале диссертационного исследования уделяется значительное внимание синтезу смесей хлорциклофосфазенов, но затем автор возвращается к производным циклического тримера, не давая четкого объяснения отказу от использования смесей олигомерных циклических гомологов, что явно облегчило бы будущий технологический процесс.

3) Особенности макрокинетики отверждения эпоксифосфазеновых систем могли бы выглядеть более ценными, если бы она были сопоставлены с известными теоретическими закономерностями формирования сетчатых полимеров.

4) В разделе по полимеризации функционализированных фосфазенсодержащих бензоксазинов не приведено объяснения эффекта понижения температуры начала отверждения при увеличении содержания бензоксазин-фосфазенов.

5) Не дано рекомендаций по наиболее предпочтительным фосфазеновым модификаторам для бензоксазиновых систем, в том числе не ясно почему в качестве приоритетного катализатора не предлагается гексахлорциклофосфазен несмотря на выраженный эффект от его введения.

В заключении указано, что работа безусловно заслуживает положительной оценки несмотря на сделанные замечания, которые носят дискуссионный и рекомендательный характер. Диссертация производит впечатление целостного и логически завершённого исследования, в котором синтетические подходы и решения последовательно доведены технологических характеристик в составе связующих и эксплуатационных свойств в составе полимеров. Автореферат отражает содержание диссертации. Диссертационная работа «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью», представленная на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, соответствует пунктам 2, 3, 7 и 9 направлений

исследований паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а её автор, Сиротин Игорь Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук.

3. Отзыв официального оппонента, профессора, доктора химических наук (02.00.08 Химия элементоорганических соединений) **Кирилина Алексея Дмитриевича**, профессора кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет». Отзыв положительный. Имеются замечания:

Отмечено, что основным достижением диссертанта в области синтеза фосфазеновых антипиренов следует признать разработку метода синтеза олигомерных хлорфосфазенов в присутствии в качестве катализатора порошкообразного цинка. Интересным здесь является предположение об удвоении размера тримерного цикла и образования шестичленного, однако, это предположение никак не подтверждено.

В разделе 2.2 диссертации приведены данные по результатам синтеза арилокси- и гидроксарилоксициклофосфазенов. Почти все синтезированные фосфазеновые и бензоксазиновые олигомеры охарактеризованы ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P -спектроскопией и MALDI-TOF-масс-спектрометрией. Исключение составляют ариламинные производные гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), упомянутые на стр. 9 автореферата, сведения о которых отсутствуют в тексте диссертации.

Отмечено, что несомненным достоинством является технологичность разработанных методов синтеза ФЭО и возможности их масштабирования на стандартном для производства эпоксидных смол оборудовании. При общей положительной оценке этой части диссертации можно указать на нечеткость некоторых формулировок. Например, трудно разделить термины однореакторный синтез ФЭО, одноступенчатый и двухступенчатый и смешанный.

Отмечено, что всего автором получено около 20 исходных бензоксазиновых мономеров, однако использованные шифры для их обозначений сильно затрудняют чтение «Бензоксазинового» раздела диссертации.

По разделу, касающемуся полимеров на основе монобензоксазинов сделано замечание: автор не объяснил причин появления на РФЭС-спектрах сигналов атомов кремния, которых не должно быть в полибензоксазине.

Кроме отмеченных выше по тексту замечаний по отдельным разделам диссертации, сделаны следующие замечания:

- диссертация написана на 358 страницах, из которых 100 стр. приходится на литературный обзор, а 60 стр. на список литературы. Однако на направление практического использования фосфазенов отведено всего лишь чуть больше 1/3 страницы, а имеющиеся литературные источники представлены в количестве 19;
- диссертант слишком детализирует материал в главах 2-5, описывая второстепенные детали, не всегда стремясь к обобщению;
- библиография из 693 ссылок содержит ряд неточностей, опечаток и ошибок, среди них: в с.с. 89, 96, 116, 126 названия написаны заглавными буквами; в докторской диссертации Филатова С.Н. (с.с. 231) не указано количество страниц; в с.с. 267 и 268 отсутствуют названия статей; в с.с. 285 патент РФ имеет 10-значный номер; с.с. 614 и с.с. 615 – это одна и та же статья.

Отмечено, что сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации, которая в совокупности представляет собой решение крупной научной проблемы – разработку эффективных и более совершенных методов синтеза самозатухающих или полностью негорючих фосфазеносодержащих и бензоксазиновых полимеров. Результаты диссертации могут быть рекомендованы к практическому использованию организациями-разработчиками материалов с пониженной горючестью – НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, АО «ЮМАТЕКС» и др.

Надёжность выводов обеспечивается согласованностью результатов независимых методов анализа на всех ключевых стадиях, воспроизводимостью экспериментальных данных

и непротиворечивостью их интерпретации. Представленные спектральные, масс-спектрометрические, хроматографические, термические и механические данные образуют взаимодополняющую систему доказательств.

Личный вклад автора отчётливо прослеживается в постановке синтетических задач, выборе и обосновании условий, проведении контрольных опытов и сведении многоканальных данных в обобщающие закономерности.

Работа подробно освещена в 27 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных научного цитирования, 5 патентах РФ и 8 докладах на всероссийских и международных конференциях.

В заключении указано, что диссертационная работа «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, предусмотренных Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а ее автор, Сиротин Игорь Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

4. Отзыв ведущей организации - Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Название диссертации не совсем точно отражает ее содержание. В составе синтезированных и исследованных полимеров нет бензоксазиновых гетероциклов, поскольку они подвергаются полимеризации превращаясь при этом во фрагменты полифенольной цепи полибензоксазина.

2) Работа явно перегружена мелкими деталями, которые затрудняют ее цельное восприятие. Это же относится к сокращениям - их количество явно превышает когнитивные способности специалистов.

3) Не полная характеристика 4-х модельных монобензоксазинов - только параметры ЯМР-спектров в табл. 4.1, причем данные приведенных спектров полностью идентичны.

4) Как понимать термин «олигомеры со свободными фенольными группами» на стр. 175-176? Что значить свободные?

5) Неуместны приведенные показатели огнестойкости полибензоксазинов в разделе, где изложен синтез исходных мономеров и олигомеров.

6) На стр. 190 исходные системы в тексте обозначены обычными цифрами, а в подписи под рис. 5.1 и далее по тексту римскими.

7) Не ясно откуда появляется сигнал атома кремния на РФЭС-спектрах модельного монобензоксазина и полимера на его основе.

8) Не понятно, как автор характеризует «реакционную способность» бензоксазинов на стр. 226: по конверсии, по скорости или константе скорости?

Отмечено, что замечания являются несущественными, а в заключении указано, что сделанные замечания не снижают ценности работы, а скорее носят редакционный характер. В целом докторская диссертация И.С. Сиротина представляет собой логически цельное и методически выверенное фундаментальное исследование, значительно расширяющее представления в химии гетероциклических полимеров. Выводы, рекомендации и теоретические положения, изложенные в диссертации Сиротина И.С. достоверны, отличаются научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Полученные результаты при последующем масштабировании и технологической адаптации могут быть использованы для организации малотоннажных производств описанных в диссертации соединений.

Диссертационная работа соответствует пунктам 2, 3, 7 и 9 паспорта специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»: п. 2 — «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.», п. 3 — «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров», п. 7. «Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов» и п. 9 — «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур, обладающих характеристиками, определяющими области их использования».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены на коллоквиуме лаборатории фосфорорганических соединений ИНЭОС РАН «05» ноября 2025 г., протокол № 8. Отзыв подготовлен д.х.н., профессором Брелем Валерием Кузьмичом, заведующим лабораторией фосфорорганических соединений ИНЭОС РАН, утвержден директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН) членом-корреспондентом РАН, д.х.н. Трифоновым Александром Анатольевичем.

5. Отзыв на автореферат академика РАН, доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), профессора, научного руководителя Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук **Берлина Александра Александровича**. Отзыв положительный. Имеется замечание: несоответствии подписи по рис. 5, в которой имеется ссылка на часть (б), отсутствующая на самом рисунке.

6. Отзыв на автореферат доктора технических наук, профессора **Тужикова Олега Олеговича**, заведующего кафедрой «Общая и неорганическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолГТУ). Отзыв положительный. Имеется замечание: не совсем ясно, какие механические свойства имеют фосфазенсодержащие негорючие материалы. Поскольку максимальная огнестойкость в эпоксидных системах достигается при 30–50 % фосфазена, полезно было бы добавить данные по компромиссу «огнестойкость-механические свойства» в этой области концентраций (модуль упругости, ударная вязкость, трещиностойкость) для ориентирования разработчиков связующих.

7. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, директор департамента исследований и разработок Акционерное общество «Препрег-СКМ» **Чурсовой Ларисы Владимировны**. Отзыв положительный. Имеется замечание. Как отражено в справке о внедрении, приложенной к диссертации И.С. Сиротина, она явилась заделом практических разработок, реализуемых нашей компанией. Несмотря на это, в качестве замечания по работе можно отметить, что задача создания бензоксазиновых связующих с коротким и низкотемпературным (< 150 °C) циклом отверждения пока не решена.

8. Отзыв на автореферат кандидата химических наук Антипова Юрия Валентинович, начальника отделения и главного химика - заместителя главного конструктора по материаловедению АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения». Отзыв положительный. Имеются замечания:

- на странице 12 п. 3.1 неясна причина выбора в качестве исходного мономера эвгенольного циклофосфазенового производного;
- на странице 26 не раскрыто значение термина «магическим» углом;

- на рисунке 7 стр. 32 на оси ординат отсутствуют значения исследований свойств, что не позволяет оценить эффективность применения фосфазеновых олигомеров.

9. Отзыв на автореферат доктора технических наук **Веселова Евгения Ивановича**, руководителя проекта, а также кандидата химических наук **Соловьёва Виктора Николаевича**, главного специалиста, Акционерного общества «Научно-исследовательский и конструкторский институт монтажной технологии – Атомстрой» (АО «НИКИМТ-Атомстрой»). Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) На стр. 7. в разделе «Основное содержание работы» автором говорится о том, что «...В первой главе проанализировано современное состояние области химии фосфазенов и бензоксазинов, полимеров на их основе.», однако далее по тексту результаты выполненного анализа автором не представлены.

2) На стр. 16 автором представлена Таблица 1 «Характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных взаимодействием ГХФ, эпихлоргидрина и различных дифенолов», а на стр. 19 - Таблица 2 «Состав и характеристики бензоксазин-фосфазенов» из содержимого которых непонятно, каким образом были получены отображённые в них результаты.

3) На стр. 33-34 в выводах по диссертационной работе автору следовало бы отразить в количественном и качественном выражении отличие полученных им новых результатов исследований от уже известных и уже опубликованными ранее научными коллективами.

10. Отзыв на автореферат доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук **Хотиной Ирины Анатольевны**. Отзыв положительный. Без замечаний.

11. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, доцента **Шилова Ивана Борисовича**, доцента кафедры «Химии и технологии переработки полимеров» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет». Отзыв положительный. Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области высокомолекулярных соединений и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны технологичные методы синтеза хлорфосфазеновых прекурсоров и арилоксифосфазенов, содержащих в связанных с атомами фосфора арилокси-радикалах эпоксидные и бензоксазиновые функциональные группы;

идентифицировано с помощью ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF-масс-спектрометрии более 50 индивидуальных соединений и установлены взаимосвязи между условиями указанных реакций, выходом и составами продуктов;

установлена высокая активность цинковых катализаторов в реакции частичного аммонолиза PCl_5 , достигнут повышенный выход хлорциклофосфазенов (ХЦФ), с содержанием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) до 75%.

получена линейка бензоксазиновых мономеров, в том числе семь ранее не описанных на основе ароматических диаминов, из которых многие после отверждения являются ограниченно горючими, а четыре – полностью негорючими;

обнаружена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов;

показано, что наличие электронодонорных заместителей в мета-положениях ароматического кольца амина бензоксазинового мономера способствует понижению

температуры и скорости полимеризации и повышению температуры стеклования образующихся полимеров. Заместители в орто- и пара-положениях, напротив, дезактивируют мономеры;

выявлены реологическими, термохимическими и спектральными методами закономерности и оптимальные температурно-временные режимы получения термореактивных полимерных матриц на основе синтезированных соединений;

показано, что введение функциональных фосфазенов повышает адгезию эпоксидных композиций к различным поверхностям, а также увеличивает прочность при изгибе, стойкость к ударным нагрузкам при сохранении необходимой жесткости;

установлены особенности образования полимеров на основе моно- и дибензоксазинов и их предшественников, описаны строение образующихся полимеров и побочные реакции;

найден связи структура-свойство новых эпокси-фосфазеновых и бензоксазин-фосфазеновых полимеров и установлено, что максимум физико-механических свойств эпоксидных систем достигается при 5-10 %-м, а полная негорючесть при 30-50 %-м содержании функционализированного фосфазенового модификатора в эпоксидном компоненте композиции; полибензоксазины на основе дифенолов являются полностью негорючими при 10-20 %-м содержании фосфазена;

решена крупная научная проблема – создание эффективных и легко адаптируемых к существующим технологиям методов синтеза новых компонентов связующих для ограниченно горючих, самозатухающих или полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

Теоретическая значимость исследования обусловлена найденными закономерностями, которые значительно расширяет существующие представления о химии фосфазенов, эпоксидов и бензоксазинов, а именно:

выявлены новые детали в механизме образования хлорциклофосфазенов, в том числе инструментально зафиксирован мономерный фосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ и показаны реакции удвоения циклов гексахлорциклотрифосфазена и октахлорциклотетрафосфазена;

найден отклоняющиеся от теории закономерности отверждения эпокси-фосфазеновых связующих, включая микроглобуллярность вблизи гель-точки;

подтверждено на основании данных ^{13}C твердотельной ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом две известные и **выявлено** две ранее неописанные ключевые стадии отверждения моно- и дибензоксазинов: формирование полифеноксидной структуры; перегруппировка цепи с формированием мостиков Манниха; дезаминирование, генерация хинонметидов, образование фенол-фенольных метиленовых мостиков; формирование полииминной цепи.

Практическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработаны оригинальные методы одностадийного синтеза бензоксазиновых олигомеров и эпокси-фосфазеновых смол, в том числе с использованием производимых в стране исходных компонентов, тем самым расширен спектр эпоксидов и бензоксазинов доступных для практического использования;

создана опытная установка мощностью до 10 кг/сутки, работа которой показала хорошую технологичность и возможность масштабирования с использованием типового химического оборудования;

доказана на основании реокинетических исследований и испытаний экспериментальных партий применимость синтезированных соединений в качестве компонентов связующих и установлена возможность их переработки в полимерные композиционные материалы существующими методами;

охарактеризованы физико-механические свойства матриц на основе фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых связующих, которые не уступают немодифицированным материалам и в зависимости от содержания фосфора в пределах от 2 до 5 % являются ограниченно горючими и самозатухающими, а при $P > 5\%$ - негорючими (по стандарту UL-94), а полимеры на основе некоторых дибензоксазинов на основе ароматических диаминов являются негорючими и без введения фосфора.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила:**

обоснованность и достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, использованием современных методик эксперимента и обработки данных;

обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена применением комплекса современных методов анализа, в том числе гельпроникающей хроматографии (ГПХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ(ВЭЖХ)-МС), ИК и ЯМР-спектроскопии (в т.ч. твердотельной ^{13}C с вращением под магическим углом), MALDI-TOF масс-спектрологии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), ротационной вискозиметрии и динамической осцилляционной реометрии, а также иных и стандартизованных методик определения эксплуатационных свойств;

обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена их внутренней непротиворечивостью, а также воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований;

Личный вклад автора был определяющим на всех этапах выполнения работы, включая выбор направления и темы исследования, формулирование гипотез, постановку цели и задач, выбор объекта и предмета исследований, разработку методологии и методов исследований, выполнение и руководство экспериментальными работами, интерпретацию и обработку экспериментальных данных, подготовку рукописей к публикации и текста диссертации, обобщение результатов и формулировку выводов.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация Сиротина Игоря Сергеевича представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой установлены закономерности синтеза хлорциклофосфазеновых и гидроксиарилорифосфазеновых предшественников, функционализированных эпоксидных олигомеров и бензоксазиновых мономеров, описано их использование в качестве компонентов связующих полимерных и композиционных материалов с пониженной горючестью и повышенными эксплуатационными характеристиками.

По своему содержанию диссертация соответствует пунктам 2, 3, 7 и 9 паспорта специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»: п. 2 — «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.», п. 3 — «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвлённых, в том числе сверхразветвлённых, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров», п. 7. «Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и

композитов» и п. 9 — «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур, обладающих характеристиками, определяющими области их использования».

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация Сиротина Игоря Сергеевича «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденном приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «14» сентября 2023 года № 103 ОД.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева «27» ноября 2025 года принято решение о присуждении Сиротину Игорю Сергеевичу ученой степени доктора химических по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Присутствовали на заседании 13 (тринадцать) членов диссертационного совета, из них в режиме видеоконференции 03 (три), в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 08 (восемь).

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» – 10 (десять), «против» – нет, «воздержались» – нет.

Проголосовали 03 (три) члена диссертационного совета, присутствующие на заседании в режиме видеоконференции.

«за» – 03 (три), «против» – нет.

Итоги голосования

«за» – 13 (тринадцать), «против» – нет, «воздержались» – нет.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор химических наук, доцент



С.Н. Филатов

Ю.В. Биличенко

Дата «27» ноября 2025 года