

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Д.Х.Н., профессор Е.В. Румянцев



« 05 » 05 2025 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук 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 (химические науки) выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» на кафедре химической технологии пластических масс.

В процессе подготовки диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук Сиротин Игорь Сергеевич, «06» апреля 1988 года рождения, работал в должности декана факультета нефтегазохимии и полимерных материалов и доцента кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В 2013 году Сиротин Игорь Сергеевич защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе» по научной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в диссертационном совете Д 212.204.01, созданном на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева. Приказом Минобрнауки России от 10 февраля 2014 г. № 51/нк выдан диплом кандидата химических наук.

Научный консультант – доктор химических наук по специальности 02.00.06 – Высокмолекулярные соединения, профессор, профессор кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Киреев Вячеслав Васильевич.

По результатам рассмотрения диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук на тему: «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) и компоненты для них, входят в число основных приоритетов СНТР РФ и национального проекта технологического лидерства «Новые материалы и химия». В таких высокотехнологичных отраслях как авиация, космос, транспорт, электроника и энергетика, применяют в основном эпоксидные связующие, ПКМ на основе которых отличаются высокими прочностными свойствами, способностью к низко- и высокотемпературному отверждению, низкой объемной усадкой и перерабатываемостью различными методами. Известными подходами к понижению горючести ПКМ являются введение в их состав антипиренов или использование ограничено горючих или полностью негорючих связующих. К числу последних относятся прежде всего, полифосфазены и полибензоксазины. Расширение возможных областей применения полимерных фосфазенов требует совершенствования известных и разработки новых методов синтеза исходных для их получения мономеров и олигомеров. Особенно перспективными в этом плане представляются производные с боковыми органическими заместителями, содержащими различные функциональные группы. Наличие заместителей в арилоксициклотрифосфазеновых радикалах в совокупности с регулируемой функциональностью открывает широкие возможности в области синтеза и модификации полимеров на их основе. Однако синтез указанных фосфазенов зачастую является многостадийным и не поддается масштабированию, что требует разработки соответствующих подходов. Другим перспективным классом связующих являются бензоксазины – мономеры и олигомеры, способные при

повышенных температурах полимеризоваться с переходом в неплавкое и нерастворимое состояние без выделения летучих побочных продуктов и с незначительной усадкой. В сравнении с эпоксидными полимерами, полибензоксазины отличаются в 1,5 раза большей жесткостью, низким водопоглощением, негорючестью и бездымностью. Однако, в чистом виде бензоксазины почти не применяют ввиду высоких температур их переработки. На практике в состав композиций на основе бензоксазинов обычно входят добавки: катализаторы полимеризации, эпоксидные разбавители, антипирены. Задача уменьшения негативных эффектов от этих добавок (понижение эксплуатационных свойств – механических, огнестойких) на настоящий момент также не решена. Несмотря на успехи в синтезе функциональных фосфазенов и бензоксазинов, объем данных для их применения в качестве связующих все еще недостаточен, и на решение указанных задач направлена рассматриваемая диссертация.

Научная новизна диссертации состоит в установлении основных закономерностей реакций синтеза фосфазеносодержащих олигомеров по цепи превращений хлорциклофосфазены → функциональные арилоксициклофосфазены → олигоэпоксифосфазены и олигобензоксазины → связующие для ПКМ:

1. Установлена высокая активность цинковых катализаторов в реакции частичного аммонолиза  $PCl_5$ , достигнут повышенный выход хлорциклофосфазенов (ХЦФ), с содержанием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) до 75%.
2. Разработаны двух- и одностадийные one-pot методы синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), позволяющие регулировать содержание эпоксидных групп в пределах 5 – 25 %, молекулярную массу от 800 до 2 000 и содержание фосфора до 5% и выше.
3. На основании результатов калориметрии и реометрии эпоксидно-аминных систем, содержащих ФЭО, установлены температурно-временные режимы их отверждения и признаки микроглобулярного механизма этого процесса.
4. Впервые обнаружена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов.
5. Синтезирован ряд бензоксазинов, в том числе 7 ранее не описанных мономеров на основе ароматических диаминов, из которых 4 после полимеризации являются полностью негорючими. Выявлено, что наличие электронодонорных

заместителей в *мета*-положениях ароматического кольца амина способствует понижению температуры и скорости полимеризации и повышению температуры стеклования, образующихся полимеров. Заместители в *орто*- и *пара*-положениях, напротив, дезактивируют мономеры.

6. На основании данных  $^{13}\text{C}$  твердотельной ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом подтверждено две известные (а,б) и выявлено две ранее неописанные (в,г) ключевые стадии отверждения моно- и дибензоксазинов: а) формирование полифенокси-структуры; б) перегруппировка цепи с формированием мостиков Манниха; в) дезаминирование, генерация хинонметидов, образование фенол-фенольных метиленовых мостиков; г) формирование полииминной цепи. Предложены возможные схемы указанных процессов и побочных реакций.

7. 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.

8. На основании реокинетических исследований и испытаний экспериментальных партий показана применимость синтезированных соединений в качестве компонентов связующих, установлена возможность их переработки в полимерные композиционные материалы существующими методами.

9. Найдены взаимосвязи структура-свойство новых эпоксифосфазеновых и бензоксазин-фосфазеновых полимеров. 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.

10. Методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF и газовой и ВЭЖХ хромато-масс-спектрометрии установлены состав и строение более 50 основных компонентов в ГАрФ, ФЭО и бензоксазинов.

Разработаны оригинальные методы одностадийного синтеза бензоксазиновых олигомеров и эпоксифосфазеновых смол, в том числе с использованием производимых в стране исходных компонентов. Для реализации разработанных методов синтеза создана опытная установка мощностью до 10 кг/сутки, работа которой показала хорошую технологичность и возможность масштабирования с использованием типового химического оборудования.

Установленные закономерности образования полимеров на основе моно- и дибензоксазинов значительно расширяют существующие представления о термической и каталитической полимеризации гетероциклов, в частности о протекающих побочных реакциях, изменяющих строение образующихся полимеров.

Физико-механические характеристики матриц на основе фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых связующих 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). Полимеры на основе некоторых дибензоксазинов на основе ароматических диаминов являются негорючими без введения фосфора.

Основное содержание работы изложено в 27 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных научного цитирования Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts. Получено 5 патентов РФ.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены в 8 докладах на всероссийских и международных конференциях, в том числе на: Baekeland-2019 VII International Baekeland Symposium (Испания, г. Таррагона, 2019 г.); 5th International Symposium on Polybenzoxazines (Тайланд, г. Бангкок, 2024 г.); Международной конференции «Олигомеры-2019» (г. Нижний Новгород, 2019 г.); VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Россия, г. Туапсе, 2023 г.); XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Эльбрус, 2024 г.); I и II Коршаковской конференции (г. Москва, 2018 и

2021 г.); Девятой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2024» (г. Москва, 2024 г.).

Публикации по теме диссертации:

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Gorbunova E.A. Structure–Property Relationship of Diaminodiphenylmethane-Based Benzoxazines—Precursors for High-Performance Thermoset Polymers / E.A. Gorbunova, L.A. Soboleva, V.V. Shutov, M.V. Gorlov, V.V. Kireev, I.S. Sirotin // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2024. – Vol. 6. – No. 18. – P. 11103–11109. DOI:10.1021/acsapm.4c01318 (Scopus, Web of Science)
2. 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)
3. 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)
4. Shutov V.V. Kinetics of benzoxazine and epoxy oligomer copolymerization / V.V. Shutov, N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, I.Yu. Gorbunova, I.S. Sirotin // *Thermochimica Acta*. – 2022. – Vol. 714. – P. 179254. DOI:10.1016/j.tca.2022.179254 (Scopus, Web of Science)
5. Kireev V.V. Advances in the Synthesis of Oligomer Epoxyphosphazenes with Reduced Inflammability / V.V. Kireev, Yu.V. Bilichenko, I.S. Sirotin, S.N. Filatov // *Polymer Science, Series B*. – 2022. – Vol. 64. – No. 2. – P. 89–108. DOI:10.1134/S1560090422020051 (Scopus, Web of Science)
6. 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)

7. Bornosuz N.V. Benzoxazine Copolymers with Mono- and Difunctional Epoxy Active Diluents with Enhanced Tackiness and Reduced Viscosity / N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, V.V. Shutov, I.S. Sirotin, I.Y. Gorbunova // Journal of Composites Science. – 2021. – Vol. 5. – No. 9. – P. 250. DOI:10.3390/jcs5090250 (Scopus, Web of Science)
8. 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)
9. 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)
10. Bornosuz N.V. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene 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)
11. Gorlov M. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes  $[Cl(PCl_2=N)_n-PCl_3]^+[PCl_6]^-$  / M. Gorlov, N. Bredov, A. Esin, I. Sirotin, M. Soldatov, V. Oberemok, V.V. Kireev // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22. – No. 11. – P. 5958. DOI:10.3390/ijms22115958 (Scopus, Web of Science)
12. Bornosuz N.V. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing / N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, A.A. Kolenchenko, A.V. Shapagin, A.V. Orlov, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev, I.S. Sirotin // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 18. – P. 3111. DOI:10.3390/polym13183111 (Scopus, Web of Science)
13. 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)

14. Sirotin I.S. Physicomechanical Properties of Epoxy Composites Based on Low-Viscosity Phosphazene-Containing Epoxy-Resorcinol Resins / I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, I.V. Terekhov, M.A. Khaskov, S.N. Filatov, V.V. Kireev // Polymer Science, Series B. – 2020. – Vol. 62. – No. 4. – P. 362–367. DOI:10.1134/S1560090420040107 (Scopus, Web of Science)

15. 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)

16. 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)

17. Kireev V.V. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity / V.V. Kireev, Y.V. Bilichenko, R.S. Borisov, J. Mu, D.A. Kuznetsov, A.V. Eroshenko, S.N. Filatov, I.S. Sirotin // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 12. – P. 1914. DOI:10.3390/polym11121914 (Scopus, Web of Science)

18. Sarychev I.A. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / I.A. Sarychev, I.S. Sirotin, R.S. Borisov, J. Mu, I.B. Sokolskaya, J.V. Bilichenko, S.N. Filatov, V.V. Kireev // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 4. – P. 614. DOI:10.3390/polym11040614 (Scopus, Web of Science)

19. Onuchin D.V. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / D.V. Onuchin, I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, N.V. Bornosuz, V.V. Kireev, I.Y. Gorbunova, Y.A. Gorbatkina // Polymer Science, Series B. – 2019. – Vol. 61. – No. 3. – P. 286–293. DOI:10.1134/S1560090419030084 (Scopus, Web of Science)

20. Onuchin D.V. Features of Curing of a Diane Epoxy Oligomer Modified with Epoxyphosphazene / D.V. Onuchin, I.S. Sirotin, G.A. Pavlova, S.N. V.V. Filatov, Kireev,

M.L. Kerber, I.Y. Gorbunova // Polymer Science, Series B. – 2018. – Vol. 60. – No. 2. – P. 182–187. DOI:10.1134/S1560090418020069 (Scopus, Web of Science)

21. Onuchin D.V. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes / D.V. Onuchin, K.A. Brigadnov, I.Y. Gorbunova, I.S. Sirotin, Y.V. Bilichenko, S.N. Filatov, M.L. Kerber, T.P. Kravchenko, V.V. Kireev // Polymer Science, Series B. – 2015. – Vol. 57. – No. 5. – P. 402–407. DOI:10.1134/S1560090415050103 (Scopus, Web of Science)

22. Sirotin I.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers / I.S. Sirotin, Yu.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov, V.V. Kireev, B.M. Prudskov, R.S. Borisov // Polymer Science, Series B. 2014. – Vol. 56. – No. 4. – P. 471–476. DOI:10.1134/S1560090414040113 (Scopus, Web of Science)

23. 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)

24. Sirotin I.S. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers / I.S. Sirotin, Yu.V. Bilichenko, A.N. Solodukhin, V.V. Kireev, M.I. Buzin, R.S. Borisov // Polymer Science, Series B. – 2013. – Vol. 55. – No. 5. – P. 241–251. DOI:10.1134/S1560090413050060 (Scopus, Web of Science)

25. 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)

26. Petrakova V.V. Study of the Products of Monobenzoxazine Polymerization by X-ray Photoelectron Spectroscopy / V.V. Petrakova, V.V. Kireev, A.V. Naumkin, I.S. Sirotin // Polymer Science, Series B. – 2023. – Vol. 65. – No. 2. – P. 111–119. DOI:10.1134/S1560090423700884 (Scopus, Web of Science)

27. Биличенко Ю.В. Синтез циклических хлорфосфазенов в присутствии цинка / Ю.В. Биличенко, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев, В.А. Поляков, И.С. Сиروتин // Химическая технология. – 2019. – № 8. – С. 338–341. DOI:10.31044/1684-5811-2019-20-8-338-341 (Chemical Abstracts)

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. Sirotin I.S. Synthesis and properties of bisphenol A based phosphazene-containing benzoxazines / I.S. Sirotin, A.A. Kuzmich, S.N. Filatov, V.V. Kireev //

VII International Baekeland Symposium. Book of abstracts. – Tarragona: The Universitat Rovira i Virgili, 2019. – P. O19-20.

2. Sirotin I.S. Curing features and performance of bisphenol A based epoxy resins modified with epoxyphosphazenes / I.S. Sirotin, I.Y. Gorbunova, D.V. Onuchin, N.V. Bornosuz, I.A. Kryuchkov, V.V. Kireev // VII International Baekeland Symposium. Book of abstracts. – Tarragona: The Universitat Rovira i Virgili, 2019. – P. P21-22.

3. Sirotin I.S. Benzoxazine polymerization in presence of aryloxyphosphazenes and arylaminophosphazenes / I.S. Sirotin, A.A. Kuzmich, V.V. Petrakova, V.V. Shutov // ISPBZ-2024. 5th International symposium on polybenzoxazines: Book of abstracts. – Bangkok: Chulalongkorn University, 2024. – P. 23.

4. Кирьянова Ю.Д. Разработка методик синтеза фосфазенсодержащих бензоксазинов с регулируемой функциональностью на основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, бисфенола А и анилина / Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Малышев А.М., Сиротин И.С. // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 146.

5. Сиротин И.С. Одностадийный синтез негорючих эпоксифосфазеновых олигомеров / Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Борисов Р.С., Сиротин И.С. // Олигомеры-2019: сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т.2. / [отв. ред. М.П. Березин] – Черногловка: ИПХФ РАН, 2019. – С.12. ISBN 978-5-91326-543-2

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. Кирьянова Ю.Д. Синтез бензоксазинов с функциональными гидроксигруппами / Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Сиротин И.С. // Полимеры-2024: Сборник тезисов Девятой Всероссийской Каргинской конференции, Москва, 01 – 03 июля 2024 года. – Москва: ООО «Месол», 2024. – С. 500.

2. Сиротин И.С. Новые подходы к получению негорючих полимерных композиционных материалов на основе бензоксазиновых и эпоксидных связующих

/ Сиротин И.С., Петракова В.В., Борносуз Н.В., Кузмич А.А., Биличенко Ю.В., Коленченко А.А., Шутов В.В., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Киреев В.В. // II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». Тезисы докладов. – Москва: ИНЭОС РАН, 2021. – С. 34. ISBN 978-5-6046000-0-9

3. Тарасов И.В. Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F / Тарасов И.В., Киреев В.В., Борносуз Н.В., Константинова А.Н., Жуков Р.О., Сиротин И.С. // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции и 17-й Школы молодых ученых, Национальный парк «Марий Чодра», 17 – 21 августа 2020 года. – Национальный парк «Марий Чодра»: Издательство «Перо», 2020. – С. 190-191.

#### Патенты:

1. Патент № 2756360 С1 Российская Федерация, МПК С08К 5/5399, С08L 63/00. Антипирен-катализатор для получения полимерных материалов на основе полибензоксазинов, композиции с его использованием : № 2020142538 : заявл. 23.12.2020 : опубл. 29.09.2021 / И.С. Сиротин, И.Ю. Горбунова, Д.В. Онучин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

2. Патент № 2743697 С1 Российская Федерация, МПК С08К 5/5399, С08L 85/02, С08G 79/025. Фосфазенсодержащий олигоэфиракрилат и способ его получения : № 2019145319 : заявл. 30.12.2019 : опубл. 24.02.2021 / И.С. Сиротин, Е.А. Горбунова, С. Ш. Ву [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

3. Патент № 2653533 С2 Российская Федерация, МПК С07F9/659. Способ получения хлорциклофосфазенов : № 2015157246 : заявл. 31.12.2015 : опубл. 11.05.2018 / И.С. Сиротин, В.В. Киреев, Д.В. Онучин [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Полиофит».

4. Патент 2639708 С1 Российская Федерация, МПК С08G59/02, С08G59/06, С08F130/02. Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ ее получения : № 2016151252 : заявл. 26.12.2016 : опубл. 22.12.2017 / И.С. Сиротин, К.А. Бригаднов, Ю.В. Биличенко [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

5. Патент № 2537403 С1 Российская Федерация, МПК С08G59/02, С08L63/00. Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами: № 2013130205/04 : заявл. 03.07.2013 : опубл. 10.01.2015 / И.С. Сиротин, Ю.В. Биличенко, К.А. Бригаднов, В.В. Киреев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части:

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-коррдинационных 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;

п. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих

характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук Сиротина Игоря Сергеевича является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Сиротину Игорю Сергеевичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертация рассмотрена на расширенном заседании кафедры химической технологии пластических масс, состоявшемся «27» марта 2025 года, протокол № 6. В обсуждении приняли участие: профессор кафедры химической технологии пластических масс, д.х.н., профессор Киреев Вячеслав Васильевич; профессор кафедры химической технологии пластических масс, д.х.н., профессор Филатов Сергей Николаевич; доцент кафедры химической технологии пластических масс, к.х.н., доцент Бредов Николай Сергеевич; доцент кафедры химической технологии пластических масс, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс,

д.х.н., профессор Горбунова Ирина Юрьевна; заведующий кафедрой биоматериалов, д.х.н., профессор Межуев Ярослав Олегович, профессор кафедры химической технологии пластических масс, д.х.н., профессор Дятлов Валерий Александрович.

Принимало участие в голосовании 10 человек. Результаты голосования: «За» - 10 человек, «Против» - нет, воздержались - нет, протокол № 6 от «27» марта 2025 г.

Председатель заседания,  
И.о. заведующего кафедрой  
химической технологии пластических масс  
к.х.н., доцент

Ю.В. Биличенко

Секретарь заседания

А.А. Рыбьян