



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева
к.н., проф. Е.В. Румянцев

23 июня

2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Кузмич Анастасия Анатольевна, «05» декабря 1995 года рождения, являлась аспирантом кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» с «01» сентября 2020 года по «31» августа 2024 года.

В настоящее время работает ассистентом кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2025 году.

Научный руководитель – кандидат химических наук по научной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, доцент, декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Сиротин Игорь Сергеевич.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что дибензоксазины представляют собой гетероциклические соединения, способные без выделения низкомолекулярных побочных продуктов отверждаться с раскрытием цикла с незначительной усадкой и образованием неплавких нерастворимых полимеров с высокими показателями прочности и модуля упругости. Полибензоксазины характеризуются высокими

термическими и химическими свойствами, низким влагопоглощением, хорошей огнестойкостью, при контакте с пламенем выделяют малый объем нетоксичного дыма. Благодаря такой совокупности качеств они являются многообещающей альтернативой материалам на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Хотя в сравнении с эпоксидными смолами полибензоксазины менее горючи, без модификации многие из них не отвечают требованиям наивысшего класса огнестойкости V-0 по стандарту UL-94. Поскольку на практике в состав связующих на основе бензоксазинов часто вводят эпоксиды для регулирования технологичности, это еще более ухудшает огнестойкость. Одним из способов компенсации этого нежелательного последствия является использование фосфорсодержащих соединений, которые, с учетом контекста применения в основном в авиации и транспорте, являются практически единственным приемлемым классом антипиренов. Фосфазены, имеющие наивысшие показатели термостойкости в сравнении с другими фосфорсодержащими антипиренами, являются наиболее перспективными модификаторами для получения негорючих полимеров. Однако для ответственных конструкций необходима долговременная стабильность свойств и недопустимо понижение механических характеристик, что возможно только при ковалентном связывании антипирена с матрицей. В отношении бензоксазина задача создания таких антипиренов на основе фосфазенов в настоящее время не решена и является актуальной.

Научная новизна заключается в следующем:

- синтезированы не описанные ранее бензоксазины на основе бисфенола А и анилина с регулируемым содержанием бензоксазин-фосфазенового компонента;

- впервые обнаружена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов, установлен двухстадийный характер отверждения и определены его температурно-временные характеристики;

- получены полностью негорючие фосфазенсодержащие бензоксазиновые композиции, не уступающие базовым полибензоксазинам по термическим и механическим свойствам.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в синтезе бензоксазин-фосфазены на основе бисфенола А и установлении каталитической активности ариламинофосфазенов при полимеризации бензоксазинов, а также подтверждена применимость их в качестве основы двух- (бензоксазин-ариламинофосфазен) и трехкомпонентных (бензоксазин-ариламинофосфазен-эпоксид) композиций, что дает больше средств для регулирования процессов полимеризации бензоксазинов, что необходимо для расширения линейки связующих для полимерных композиционных материалов на их основе.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 2 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (г. Москва, 2018 г.); I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (г. Москва, 2019 г.); XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (г. Москва, 2019 г.); XV Международном Конгрессе по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (г. Москва, 2019 г.); 22-й Международной конференции «Авиация и космонавтика» (г. Москва, 2023 г.); 5th International Symposium on Polybenzoxazines (Bangkok, 2024).

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. 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.Y. Gorbunova, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 6. – P. 1225-1242. DOI: 10.3390/polym12061225. **(WoS, Scopus)**.

2. Petrakova V.V. Benzoxazine Monomers and Polymers Based on 3,30-Dichloro-4,40-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. V. 13. – №9. – P. 1421-1439. DOI: 10.3390/polym13091421. **(WoS, Scopus)**.

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. Сарычев И.А. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / И.А. Сарычев, **А.А. Кузмич**, В.В. Воробьева // Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – М.: Перо Москва, 2018. – С. 188.

2. Кузмич А.А. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / **А.А. Кузмич**, И.С. Сиротин, В.В. Воробьева, И.А. Сарычев // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18-20 февраля 2019 года. Программа и тезисы докладов. – М.: ИНЭОС РАН, 2019. – С. 103.

3. Воробьева В.В. Синтез бензоксазинов на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (куамина) и исследование реакции конденсации / В.В. Воробьева, **А.А. Кузмич**, И.А. Сарычев, И.С. Сиротин // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т.33, №6 (216). – С. 15-17.

4. Воробьева В.В. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров / В.В. Воробьева, И.А. Сарычев, **А.А. Кузмич** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019» / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2019. ISBN 978-5-317-06100-5.

5. Кузмич А.А. Разработка методики оценки свойств бензоксазиновых полимеров / А.А. Кузмич, И.С. Сиротин // Авиация и космонавтика: Тезисы 22-ой Международной конференции, Москва, 20-24 ноября 2023 года. – Москва: Издательство «Перо», 2023. – С. 295.

6. 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.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения 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-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм;

п. 4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны 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 Кузмич А.А.; 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 фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры химической технологии пластических масс, состоявшемся «16» июня 2025 года, протокол № 15.

В обсуждении приняли участие: профессор кафедры, д.х.н., профессор Киреев Вячеслав Васильевич; доцент кафедры, к.х.н., доцент Сиротин Игорь Сергеевич; и. о. заведующего кафедрой, д.х.н., доцент Биличенко Юлия Викторовна; профессор кафедры, д.х.н., профессор Дятлов Валерий

Александрович; доцент кафедры, д.х.н., доцент Чистяков Евгений Михайлович; доцент кафедры, к.х.н. Бредов Николай Сергеевич; доцент кафедры, к.х.н. Тупиков Антон Сергеевич; профессор кафедры, д.х.н., профессор Филатов Сергей Николаевич.

Принимало участие в голосовании 8 человек. Результаты голосования: «За» - 8 человек, «Против» - 0 человек, «Воздержались» - 0 человек, протокол № 15 от «16» июня 2025 г.

Председатель заседания
и.о. заведующего кафедрой
д.х.н., доцент



Ю.В. Биличенко

Секретарь заседания
ассистент

А.А. Рыбян

ПРОТОКОЛ

заседания кафедры химической технологии пластических масс
РХТУ им. Д.И. Менделеева
от «16» июня 2025 г. № 15

Присутствовали: профессор кафедры, д.х.н., профессор Киреев Вячеслав Васильевич; доцент кафедры, к.х.н., доцент Сиротин Игорь Сергеевич; и. о. заведующего кафедрой, д.х.н., доцент Биличенко Юлия Викторовна; профессор кафедры, д.х.н., профессор Дятлов Валерий Александрович; доцент кафедры, д.х.н., доцент Чистяков Евгений Михайлович; доцент кафедры, к.х.н., доцент Бредов Николай Сергеевич; доцент кафедры, к.х.н. Тупиков Антон Сергеевич; профессор кафедры, д.х.н., профессор Филатов Сергей Николаевич, ассистент кафедры Рыбян Артем Алексеевич.

Всего присутствовало: 9 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы Кузмич Анастасии Анатольевны, ассистента кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на тему: «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров».

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Кузмич Анастасии Анатольевны и научный руководитель к.х.н., доцент, декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Сиротин Игорь Сергеевич утверждены на заседании Ученого совета факультета нефтегазохимии и полимерных материалов от «26» мая 2025 г. (протокол № 4).

СЛУШАЛИ:

Сообщение Кузмич Анастасии Анатольевны, изложившей основное содержание своей диссертационной работы.

Кузмич Анастасии Анатольевне были заданы следующие вопросы:

д.х.н., профессор Киреев В.В.: 1. «Зачем вам нужно определять энергию активации?» 2. «Зачем добавлять органосфосфазены в бензоксазиновые полимерные материалы?»

д.х.н., профессор Дятлов В.А.: 1. «Какая вторая стадия в ESI+ масс-спектрометрии после введения образца в прибор?» 2. «Выделялись ли промежуточные соединения при анализе механизма полимеризации?»

к.х.н., доцент Бредов Н.С.: «Фосфазен является основанием в реакции полимеризации бензоксазина?»

к.х.н. доцент Тупиков А.С.: «На какой коленке ГПХ проводился съем данных образцов?»

д.х.н., доцент Биличенко Ю.В.: 1. «Какой избыток ДФП использовался при синтезе ГАрФ?» 2. «Почему избыток K_2CO_3 такой маленький?» 3. «В какой атмосфере проводились исследования ТГА?»

В обсуждении приняли участие: профессор кафедры, д.х.н., профессор Киреев Вячеслав Васильевич; доцент кафедры, к.х.н., доцент Сиротин Игорь Сергеевич; и. о. заведующего кафедрой, д.х.н., доцент Биличенко Юлия Викторовна; профессор кафедры, д.х.н., профессор Дятлов Валерий Александрович; доцент кафедры, д.х.н., доцент Чистяков Евгений Михайлович; доцент кафедры, к.х.н. Бредов Николай Сергеевич; доцент кафедры, к.х.н. Тупиков Антон Сергеевич; профессор кафедры, д.х.н., профессор Филатов Сергей Николаевич.

ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Кузмич Анастасии Анатольевны, принять следующее заключение по диссертации на тему: «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров».

Председатель заседания
и.о. заведующего кафедрой
д.х.н., доцент

Секретарь заседания
ассистент



Ю.В. Биличенко

А.А. Рыбян