

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сиротина Игоря Сергеевича на тему «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения

Актуальность исследования. Современное развитие авиационно-космической техники, энергетического и транспортного машиностроения требует создания новых классов полимерных материалов с повышенной термоокислительной стабильностью, огнестойкостью и прочностью. Существенный интерес вызывает разработка термореактивных связующих и матриц для композиционных материалов, обеспечивающих сочетание технологичности переработки и эксплуатационной надёжности. В этом контексте актуальными представляются исследования по синтезу и изучению фосфазен- и бензоксазинсодержащих полимеров, обладающих регулируемыми физико-химическими и термомеханическими свойствами, а также пониженной горючестью.

Организация в 70-х годах в СССР первого в мире промышленного производства олигофосфазенов, запущенного при непосредственном участии сотрудников МХТИ им. Д.И. Менделеева, заложило основы для дальнейшего изучения в РФ этого оригинального класса полимеров. Интерес к полибензоксазинам, «потомкам» фенольных и аминокформальдегидных олигомеров, возрос в последние годы в связи со способностью моно- и дибензоксазинов к термической безусадочной полимеризации без выделения низкомолекулярных побочных продуктов с образованием трудногорючих полимеров с высокими механическими показателями.

Диссертация И. С. Сиротина посвящена разработке методов синтеза новых олигомеров и полимеров, содержащих фосфазеновые и бензоксазиновые фрагменты, и изучению их структуры, свойств и перспектив использования в качестве компонентов композиционных материалов специального назначения. Тематика исследования отвечает приоритетным направлениям развития науки в области химии высокомолекулярных соединений и направлена на решение актуальных задач создания материалов с заданными свойствами и повышенной эксплуатационной стойкостью.

Степень разработанности темы и анализ литературных данных. Во введении и обзоре литературы диссертационной работы подробно рассмотрено современное состояние исследований в области синтеза фосфазеновых и бензоксазиновых соединений. Автор последовательно анализирует основные подходы к получению цикло- и линейных фосфазенов, особенности их модификации, а также механизмы формирования термореактивных полимерных сеток на основе бензоксазинов. Приведены данные о структуре и свойствах различных типов фосфазенов, включая материалы с антипиренными и термостойкими характеристиками, а также указаны направления их применения в композитах и покрывных системах. Отмечается, что несмотря на значительный объём накопленных данных, остаются

недостаточно изученными механизмы влияния строения фосфазенового и бензоксазинового фрагментов на кинетику и характер полимеризации, а также взаимосвязь между составом прекурсоров и свойствами получаемых термореактивных материалов. Этот пробел и определяет актуальность и научную значимость выполненного исследования.

Цели и задачи исследования. Цель работы сформулирована как разработка технологически приемлемых методов синтеза новых фосфазеновых и бензоксазиновых олигомеров и полимеров, включая установление взаимосвязи между их структурой, процессами формирования полимерных сеток и физико-химическими свойствами получаемых на их основе материалов. Для достижения поставленной цели автором решён комплекс задач, включающий:

- совершенствование методов синтеза исходных циклофосфазенов и их функциональных производных;
- разработку подходов к синтезу гидроксиарилоксициклофосфазенов и эпоксидных олигомеров;
- получение и исследование бензоксазиновых мономеров различной структуры;
- изучение процессов термического отверждения и формирования полимерных сеток;
- определение термостойкости, огнестойкости и механических характеристик полученных полимерных материалов.

Научная новизна исследования заключается в комплексном изучении закономерностей синтеза, строения и свойств новых фосфазен- и бензоксазинсодержащих олигомеров и полимеров. Так, в представленной диссертационной работе впервые:

- предложен усовершенствованный метод частичного аммонолиза пятихлористого фосфора в присутствии металлического цинка, позволивший значительно повысить выход и сократить продолжительность реакции;
- установлены закономерности взаимодействия циклохлорфосфазенов с дифенолами при различных условиях, определяющие степень замещения и состав образующихся гидроксиарилоксициклофосфазенов;
- выявлено влияние состава реакционной среды и соотношения реагентов на молекулярно-массовые и функциональные характеристики олигоэпоксифосфазенов;
- предложена и обоснована схема микроглобулярного механизма отверждения эпоксифосфазенов;
- разработаны новые мономеры бензоксазинового типа и изучены закономерности их полимеризации с образованием негорючих полимеров.

Теоретическая значимость работы заключается в ряде положений. Во-первых, впервые инструментально подтверждено существование мономерного фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, а также выявлена высокая каталитическая активность цинковых соединений в синтезе хлорциклофосфазенов. Во-вторых, разработаны и обоснованы кинетические модели процессов отверждения фосфазенсодержащих эпоксидно-аминных и бензоксазиновых систем,

продемонстрировано влияние фосфазенового компонента на их протекание. В-третьих, получены новые данные о химическом строении отверждённых сетчатых полибензоксазинов и предложены возможные механизмы образования фенол-фенольных, хинонметидных и иминных фрагментов в их структуре.

Практическая значимость полученных в работе результатов определяется возможностью применения разработанных фосфазен- и бензоксазиновых связующих в качестве компонентов конструкционных и защитных композитов, обладающих повышенной термо- и огнестойкостью. Используемые реагенты доступны, а методы синтеза технологичны и адаптируемы к опытно-промышленным условиям. Показана реализуемость предложенных подходов для получения материалов с требуемыми реологическими и термомеханическими свойствами. Полученные связующие демонстрируют низкую горючесть, высокую адгезию к армирующим наполнителям и устойчивость к термоокислительному старению, что позволяет рассматривать их как перспективные для применения в авиационно-космических и электроизоляционных композициях.

Описание структуры и содержания диссертации. Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 360 страницах машинописного текста и состоит из общей характеристики диссертационного исследования (введение), обзора литературы, обсуждения результатов (4 главы), экспериментальной части, списка сокращений и условных обозначений, заключения, списка использованных источников (693 ссылки), раздела Благодарности и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации посвящена анализу современного состояния исследований в области фосфазеновых и бензоксазиновых полимеров, систематизации известных данных по их синтезу, структуре и свойствам.

Во второй главе диссертации приведены результаты исследования процессов синтеза гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАрФ) — исходных соединений для получения эпоксидных и бензоксазиновых олигомеров. Сопоставлены различные методы взаимодействия хлорциклофосфазенов с дифенолами (бисфенол А, резорцин): в расплаве с акцептором K_2CO_3 , в растворе хлорбензола в присутствии пиридина и в растворе ацетонитрила со связыванием выделяющегося хлороводорода карбонатом калия. Автор признал оптимальным последний метод, а именно с точки зрения минимальной продолжительности процесса и низкой доли побочных превращений. Полученные ГАрФ охарактеризованы без их выделения из реакционной массы с использованием 1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

В третьей главе проведено сопоставление различных методов синтеза олигомерных эпоксифосфазенов: эпоксидированием эвгенольных органоциклофосфазенов надбензойными кислотами и взаимодействием ГАрФ с эпихлоргидрином в различных вариантах, позволяющих регулировать основные параметры фосфазенсодержащих олигомеров. Подраздел, посвящённый эпоксидированию эвгенольных производных циклофосфазенов,

носит демонстрационный характер: основным результатом здесь стало установление возможности использования для синтеза эпоксидов смесей циклофосфазеновых прекурсоров.

Наиболее значимым разделом главы 3 является исследование процессов образования эпоксифосфазенов на основе дифенолов. Выявлены основные параметры этих процессов (природа реакционной среды, соотношение исходных реагентов и порядок их введения в реакционную систему), показано их влияние на состав и строение индивидуальных компонентов, формирующих эпоксидные олигомеры. Использование избытка дифенолов позволяет исключить гелеобразование при их взаимодействии с циклохлорфосфазенами и повысить степень замещения атомов хлора. Снизить необходимый избыток дифенола удалось благодаря применению частично замещённых циклохлорфосфазенов, содержащих инертные арилокси-группы.

Установлено, что при использовании избытка эпихлоргидрина в качестве реакционной среды полное замещение атомов хлора на арилокси-группы не достигается даже при температуре 117 °С, тогда как в ацетонитриле при 80 °С реализуется полное замещение. Регулирование вязкости олигоэпоксифосфазенов и содержания в них эпоксидных групп возможно варьированием соотношения исходных циклофосфазенов и дифенолов либо их смесей с монофенолами. Синтезированные фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры достаточно полно охарактеризованы (таблица 3.13, стр. 174 и др.).

В четвёртой главе рассмотрены результаты реакций образования моно- и дибензоксазинов путём взаимодействия моно- и дифенолов с аминами либо диаминов с монофенолами. Полученные мономеры очищены перекристаллизацией и охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрией; всего описано 19 соединений.

В пятой, заключительной главе раздела Обсуждение результатов, наиболее объёмной и насыщенной по содержанию, изложены закономерности процессов формирования и свойств полифосфазенов и полибензоксазинов на основе синтезированных мономеров и олигомеров. Реологическими, термохимическими и спектроскопическими методами установлены оптимальные температурно-временные режимы образования термореактивных полимерных матриц. Предложен микроглобулярный механизм отверждения эпоксифосфазенов.

Анализ состава полимеров, образующихся при термическом отверждении моно- и дибензоксазинов, выполненный с использованием твердотельной ЯМР-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволил предложить наиболее вероятную схему полимерообразования, существенно отличающуюся от известной в литературе схемы полимеризации с раскрытием бензоксазинового цикла.

Шестая часть представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены характеристики используемых материалов и описание методов исследования, методики проведения синтезов, выделения и анализа получаемых олигомеров и полимеров, а также их прекурсоров. Описание экспериментальной части детальное и всестороннее, что обеспечивает возможность воспроизведения представленных результатов.

Содержательная часть диссертации завершается заключением. Обоснованность и достоверность выводов, а также результатов исследований подтверждены широким комплексом использованных физико-химических методов анализа и теоретическими исследованиями, сериями оптимизаций условий.

Основные результаты диссертационного исследования. Автором синтезирована обширная серия новых гидроксарилоксициклофосфазенов и эпоксидных олигомеров, оптимизированы условия реакций взаимодействия циклохлорфосфазенов с дифенолами и эпихлоргидрином. Установлены зависимости состава и свойств продуктов от природы и соотношения реагентов.

Для бензоксазиновых соединений выявлено влияние электронных и стерических факторов на термохимические параметры полимеризации. Полученные материалы охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР- и ИК-спектроскопии, РФЭС.

Исследованы термомеханические и огнестойкие свойства отверждённых систем, показано формирование пространственно-сшитых структур с высокой степенью термостабильности и низкой горючестью. Предложенные материалы демонстрируют улучшенные характеристики по сравнению с известными промышленными аналогами.

Основное содержание диссертации изложено в 27 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных, 5 патентах РФ и 8 основных докладах на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

По рецензируемой диссертации можно сделать следующие **замечания**:

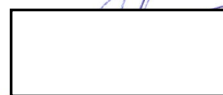
1. В работе получены данные ГПХ и MALDI-TOF для широкого ряда олигомеров, однако не всегда приведено сопоставление их молекулярно-массовых характеристик с характеристиками отверждённых полимеров. Было бы полезно обсудить, каким образом молекулярная масса прекурсоров влияет на вязкость, технологичность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

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.

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.

Официальный оппонент:
Бермешев Максим Владимирович



«10» ноября 2025 г.

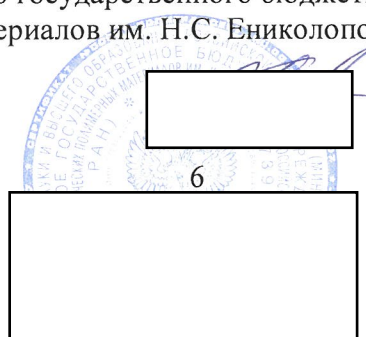
доктор химических наук (02.00.06 (1.4.7) – Высокомолекулярные соединения), доцент, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН).
E-mail: m.bermeshev@ispm.ru; тел.: +7 926 133 03 61.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70.

E-mail: getmanovaev@ispm.ru; тел.: +7 (495) 332-58-27 / +7 (495) 335-91-00. Сайт организации: <https://ispm.ru/>

Подпись доктора химических наук, доцента, члена-корреспондента РАН, заместителя директора по научной работе Максима Владимировича Бермешева заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
к.х.н.



Е.В. Гетманова
МП
«10» ноября 2025 г.