

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертационную работу Кузмич Анастасии Анатольевны
на тему: «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров
и полимеров», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по научной специальности**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Одной из первостепенных задач современной химии высокомолекулярных соединений в контексте развития полимерного материаловедения и создания высокотехнологичных материалов, обладающих заданным комплексом свойств и одновременно технологичных в производстве и практике применения, является синтез новых мономеров и полимеров на их основе. Так полимеры на основе дибензоксазинов в настоящее время рассматриваются как одна из наиболее перспективных систем для разработки связующих нового поколения для авиастроения, автомобилестроения, специальной техники и космоса. Благодаря комплексу важных свойств, таких как высокая термическая и химическая стойкость, устойчивость к открытому пламени с ограниченным выделением нетоксичных продуктов деструкции, и, кроме того, отверждения без выделения низкомолекулярных побочных продуктов, что обеспечивает минимальную усадку и высокую прочность, полибензоксазины имеют конкурентное преимущество по сравнению с традиционно используемыми эпоксидными и фенолформальдегидными полимерами.

Однако, высокие требования современной техники к функциональным материалам диктуют необходимость постоянного их совершенствования, в том числе за счет возможности целенаправленного регулирования структуры макромолекулярной цепи, надмолекулярной организации и свойств полимерного материала в целом. Здесь, явным ограничением для практического применения полибензоксазинов, с учетом высоких требований ряда отраслей промышленности к пожарной безопасности, может являться недостаточно высокий уровень их огнестойкости. Поэтому при разработке

связующих нового поколения для авиационной и транспортной промышленности на основе полибензоксазинов необходимо предусмотреть сценарии направленного регулирования именно огнестойкости. Здесь наиболее результативным подходом может быть использование фосфорсодержащих антипиренов, например, фосфазенов, которые сами по себе обладают высокой термической стабильностью, выраженной антипиренной активностью и характеризуются многообразием структурных модификаций. Введение фосфорсодержащих фрагментов непосредственно в макромолекулярную цепь позволит исключить трансляционную подвижность антипиренового компонента, присущую смесевым композициям, а также его вымывание в процессе эксплуатации.

Таким образом, научная проблема настоящего исследования заключается в разработке эффективных ковалентно-связанных фосфорсодержащих модификаторов на основе фосфазенов, обеспечивающих повышение огнестойкости полибензоксазинов до уровня, отвечающего требованиям ответственных конструкционных применений.

Научная новизна работы определяется предложением принципиально новых подходов к модификации полибензоксазинов, что позволяет одновременно повысить огнестойкость, сохранить механические характеристики и обеспечить долговременную стабильность эксплуатационных свойств.

Дополнительно отмечу, что технологическая и практическая значимость проведенных исследований и полученных результатов обусловлена тем, что автором впервые получены полностью негорючие фосфазенсодержащие бензоксазиновые композиции, не уступающие базовым полибензоксазинам по термическим и прочностным характеристикам, что является важным шагом на пути создания новых серийных связующих для полимерных композиционных материалов в рамках решения стратегических задач высокотехнологичных секторов экономики.

Оценка содержания диссертации и ее завершенности:

Диссертационная работа Кузмич Анастасии Анатольевны построена по оригинальной схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов исследования, изложенных в двух главах, методической части и заключения. Важно, что автором сформирован перечень сокращений и условных обозначений, широко используемых в работе, который приведен в отдельном разделе. Библиографический список цитируемых источников содержит 95 позиций, включая классические монографии и современные публикации в периодической научной литературе. Общий объем диссертации составляет 119 страниц и включает 22 рисунка и 12 таблиц. Работа написана четким и ясным языком, принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферата не имею.

Основные результаты работы, полученные Кузмич А.А. в ходе выполнения исследования, изложены в 8 научных работах, в том числе в 2 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus (Q1) и 6 публикациях тезисов докладов в рамках апробации и обсуждения на 4 международных и всероссийских профильных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

Во введении представлена общая характеристика работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены теоретическая и практическая значимость, приведены сведения об апробации и публикациях по теме диссертации. На защиту вынесены три основных положения, которые соответствуют поставленной цели исследования и конкретным задачам, а также отвечают актуальности и практической значимости работы.

В первой главе работы представлен подробный литературный обзор, который включает пять разделов, где автором проанализирован комплекс научных исследований, посвященных химии фосфазенов и бензоксазинов, закономерностям полимеризации и возможности использования бензоксазинов и фосфазенсодержащих бензоксазинов, а также систем на их

основе, для разработки связующих для ПКМ. Представленный раздел опирается на широкий круг источников, содержащих достаточное количество ссылок на актуальные публикации. При этом около половины использованной библиографии составляют работы, опубликованные в течение двух последних десятилетий, что еще раз подчеркивает актуальность исследований в выбранной области знаний.

Обсуждение полученных результатов представлено во второй и третьей главах диссертационной работы и выполнено на основе значительного объема оригинальных экспериментальных данных. **Во второй главе** рассмотрен синтез бензоксазиновых мономеров с использованием дифенилолпропана, параформальдегида и, в одном случае анилина, во втором – *m*-толуидина. В ходе работы подобран температурный режим синтеза, позволяющий избежать термодеструкции параформальдегида, а также использован его 5% избыток в реакционной смеси для устранения негативных эффектов от образующейся в ходе реакции воды. При таком подходе диссертанту удалось минимизировать образование побочных продуктов, содержащих гидроксильные группы, а также избежать трудоемкой и нежелательной стадии промывки продукта раствором щелочи. Полученные продукты синтеза охарактеризованы. Показано, что помимо целевого бензоксазинового мономера, в смеси содержатся димеры, тримеры и более высокомолекулярные олигомеры.

Гидроксиарилоксифосфазеновые прекурсоры были получены на основе гексахлорциклотрифосфазена с избытком дифенилолпропана. Важно отметить, что, изучив предыдущий опыт, в настоящей работе диссертант предложила более рациональный способ проведения синтеза в среде кипящего ацетонитрила, что позволило снизить температуру реакционной смеси и избежать образования побочных продуктов, а также достигнуть полного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене за 12 часов.

На следующем этапе с использованием ранее синтезированных прекурсоров были получены фосфазенсодержащие бензоксазины с различным содержанием фосфазеновых фрагментов.

Полимеризацию бензосазинового мономера, а также фосфазенсодержащих бензоксазинов, исследовали методом ДСК. Показано, что в сравнении с бензоксазиновым олигомером, с увеличением содержания фосфазенового компонента закономерно снижаются температуры начала и пика отверждения, а также тепловой эффект реакции, что автор связывает с каталитическим эффектом последнего. Кроме того, введение фосфорсодержащих компонентов положительно влияет на термостойкость системы, смещая температуру начала деструкции в область более высоких значений.

Третья глава диссертационного исследования посвящена исследованию полимеризации бензоксазинов в присутствии ариламинофосфазенов, которые выступают в роли катализаторов. Влияние выбранных модификаторов на процесс отверждения бензоксазинов также исследовали методом ДСК. Показана общая тенденция к снижению значений характеристических температур отверждения и энтальпии полимеризации в присутствии всех модификаторов, описаны термические свойства, а также зафиксированы аномалии поведения систем в определенном концентрационном диапазоне содержания модификаторов, характеризующиеся образованием эндотермических пиков на кривых ДСК, что автор связывает с кристаллизацией избытка органофосфазенов в матрице отвержденной композиции. Необходимо отметить, что в присутствии практически всех модификаторов наблюдается сложный двухстадийный процесс отверждения, который фиксируется на калориметрических кривых. Одновременно, неоднозначно влияние модификаторов на температуру стеклования полибензоксазинов, что требует более детального и фокусного исследования, поскольку при создании связующих для ПКМ на основе предложенных систем, узким местом может оказаться неконтролируемое снижение их термостойкости.

Анализ морфологии отвержденных композиций показал, что в отличие от немодифицированного полибензоксазина, введение модификаторов приводит к формированию гетерогенной фазовой организации типа матрица – включение. Здесь открытым остается вопрос о влиянии таких структурно-морфологических особенностей системы на функциональные и эксплуатационные характеристики материалов в целом.

В ходе работы показана возможность за счет введения ряда модификаторов значительным образом снизить воспламеняемость отвержденных композиций и достичь категории огнестойкости V-0 (UL-94).

Заключительный раздел главы 3 диссертационного исследования посвящен изучению закономерностей отверждения в трехкомпонентной системе бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен. Подобраны условия для максимального соотверждения компонентов в тройной системе (220°C, 6 часов). Показано, что при температурах до 180°C преимущественно протекают реакции между бензоксазиновым циклом и аминогруппами ариламинофосфазена, что приводит к формированию первичной сетки, а наличие эпоксидной смолы в системе не вносит значительного вклада на данной стадии. Однако, при повышении температуры до 220°C эпоксидные группы начинают вступать в химическое взаимодействие с остаточными аминогруппами ариламинофосфазена, что приводит к дополнительной сшивке полимерной структуры, в результате чего формируется более плотная и термостойкая пространственная сетка.

Глава 4 работы является экспериментальной частью, в которой подробно описаны физико-химические свойства всех использованных веществ, методики синтеза, рецептуры и режимы отверждения композиций, а также инструментальные методы анализа, использованные в работе.

Следует подчеркнуть, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением современного комплекса физических и физико-химических методов исследования. Достоверность полученных результатов и сделанных выводов сомнений не вызывает.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В ходе исследования термического поведения бензоксазина, а также фосфазенсодержащих бензоксазинов в процессе полимеризации, отмечено, что наблюдаемые значения температуры стеклования значительно отличались для систем, отвержденных в различных режимах (стр. 65). Для более полного понимания и прогнозирования термического поведения материалов на основе исследуемых систем, было бы целесообразно дополнить иллюстративный материал диссертации кривыми ДСК для отвержденных композиций с различной термической предысторией, обсудить механизм формирования полимерной сетчатой структуры и ее характеристики, в том числе с учетом наличия в системе побочных продуктов, не извлеченных на более ранних этапах синтеза.
2. В рамках исследования процесса термической деструкции полимеров представляется более обоснованным использовать метода ТГА, комбинированный с масс-спектрометрической детекцией газовых продуктов, что позволяет, с одновременным построением кривой потери массы в дифференциальной форме, определить температуру максимального выхода каждого продукта деструкции, а также идентифицировать его состав.
3. Совместный анализ данных по температурам стеклования (таблица 3.2, стр. 76) и морфологии модифицированных систем (рисунок 3.12) требует дополнительного пояснения, поскольку для двухфазных систем характерно наличие двух температур стеклования.
4. Поскольку в работе предложен подход к регулированию огнестойкости полимерных объектов – потенциальных композиций связующих для ПКМ – без потери других функциональных характеристик, было бы целесообразно дополнительно охарактеризовать деформационно-прочностные свойства целевых композиций.
5. На стр. 12 автореферата структурная формула 1 на схеме 4 требует пояснения в части количества заместителей (Cl- / OPh) у атома фосфора

Необходимо отметить, что высказанные замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения в частях «синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности; разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм».

В целом считаю, что диссертационная работа Кузмич Анастасии Анатольевны на тему «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, выполнена на высоком уровне и является завершенным научным исследованием, в котором решен ряд актуальных научных и практически значимых задач: разработан синтез новых фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров, показана возможность получения на их основе полимерных систем с регулируемой структурой и заданным комплексом свойств, заложены основы для разработки новых связующих для полимерных композиционных материалов с необходимыми эксплуатационными характеристиками и возможностью их целенаправленного варьирования в зависимости от условий эксплуатации, что существенно расширяет потенциал практического использования синтезированных соединений. Формирование таких материалов открывает перспективы их применения в аэрокосмической, авиационной и транспортной промышленности, а также в других высокотехнологичных отраслях, где предъявляются повышенные требования к огнестойкости, термической стабильности и механической прочности.

Приведенные результаты работы можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие научное и практическое значение для научных и

образовательных организаций, промышленного сектора исследований и разработок, предприятий высокотехнологичных отраслей экономики.

Таким образом, по актуальности, новизне, научной и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД, а ее автор Кузмич Анастасия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

д.х.н., доцент, старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук»

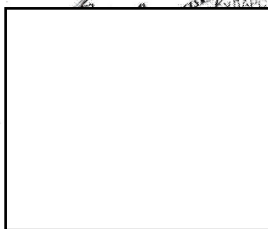


А.А. Щербина

09.09.2025 г.

Российская Федерация, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
+7 (495) 955-46-53
aasherbina@phychе.ac.ru

Подпись официального оппонента Щербиной А.А. заверяю:



секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, к.х.н. Варшавская И.Г.