

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**

В России и за рубежом внимание химиков синтетиков уже давно приковано к производным фосфазенов. Это связано, как с возможностью синтеза широкого набора соединений с закономерно изменяемым строением, так и созданием олигомеров и полимеров, обладающих комплексом уникальных свойств.

Сам характер данных соединений с одной стороны располагает к изучению фундаментальных важнейших проблем, а с другой – позволяет рассматривать их как стартовые субстраты или целевые продукты, характеризующиеся высокой прикладной значимостью в различных областях использования.

Синтез именно таких соединений, позволил уже создать ряд продуктов, которые можно применять в качестве исходных мономеров, олигомеров и получение на их основе полимеров и композиционных материалов пониженной горючести.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, все еще остается нерешенным целый ряд задач, особенно в плане целенаправленного изучения их способности понижения горючести полимерных материалов введением антипиренов, при использовании которых, как правило, ухудшаются механические свойства.

В этом свете продолжение исследований по разработке методов синтеза линейных олигохлорфосфазенов с регулируемой длиной фосфазеновой цепи и их диалкоксипроизводных, а также изучению их экстракционной способности является весьма актуальной задачей.

В отличие от широко распространенного метода понижения горючести полимерных материалов введением антипиренов, при использовании которых, как правило, ухудшаются механические свойства, автор использовал введение в состав молекул исходных олигомеров атомов и групп атомов, препятствующих горению или вообще его не поддерживающих.

Для решения возможностей использования указанных соединений необходимо было разработать более эффективные и технологичные методы их синтеза, способные к масштабированию.

Это, в первую очередь, относится к исходным хлорфосфазенам, успехи в области их синтеза частичным аммонолизом пентахлорида фосфора.

Основным достижением диссертанта в этом направлении 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.

Представляются интересными полученные автором данные по высокотемпературному расплавленному синтезу гидроксарилоксициклотрифосфазенов на основе дифенилолпропана (ДФП). В диссертации установлены все побочные продукты деградации ДФП и их участие в последующих процессах,

в частности, арилирования дифенольных фрагментов образующимся изопропенилфенолом.

Наиболее впечатляющим является материал главы 3, посвященный синтезу олигоэпоксифосфазенов (ФЭО). Автор исследовал различные варианты получения ФЭО и предложил в качестве оптимального с точки зрения продолжительности, выхода и состава олигомеров, одностадийный метод. В этом, более простом и технологичном методе, все исходные компоненты (ГХФ, избытокДФП, избыток эпихлоргидрина (ЭХГ) и твердой щелочи) вводят в реактор одновременно и осуществляют взаимодействие при кипении реакционной смеси. Выход ФЭО в большинстве случаев составляет 80-95%, эпоксидное число 17-21 (бисфенолы) и 20-30 (резорциновые производные).

В диссертации с использованием ЯМР ^{31}P -спектроскопии и MALDI-TOF-масс-спектрометрии убедительно установлены образующие ФЭО соединения, равно как и компоненты органического эпоксиды – в основном, диглицидиловые эфиры дифенолов.

Несомненным достоинством этого раздела 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.

«Бензоксазиновый» раздел диссертации (глава 4) связан прежде всего с разработкой методов синтеза исходных моно-, дибензоксазинов реакциями параформа со смесями дифенолов и моноаминов или со смесями диаминов с монофенолами. В работе с использованием одно-, двух- и трехстадийных методов синтезирован ряд мономерных и олигомерных бензоксазинов, в том

числе и фосфазенсодержащих. Все они охарактеризованы с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопией и масс-спектрометрией. Всего автором получено около 20 исходных бензоксазиновых мономеров, однако использованные шифры для их обозначений сильно затрудняют чтение этого раздела.

Полимеризация бензоксазиновых циклов представляет собой сложнейший труднорегулируемый процесс, в котором диссертант пытался разобраться с помощью современных методов исследования, твердотельной ЯМР-спектроскопией, рентгено-фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и совмещенного термического анализа.

Высокой оценки заслуживают приведенные в главе 5 результаты исследования процессов образования полимеров отверждением фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) и полибензоксазинов. На основании результатов реокинетических исследований «холодного» и «горячего» отверждения ФЭО, и их оценкой в рамках существующих моделей течения предложен 4-ступенчатый механизм гелеобразования ФЭО, определяющий микроглобулярную структуру отвержденного композита. Методом термического анализа установлены оптимальные температурные интервалы отверждения бензоксазинов и сделана попытка объяснить необычное для полимеризации гетероциклов явление образования трехмерных полимеров из монобензоксазинов.

На основании сопоставления результатов термического анализа твердотельной ЯМР-спектроскопии и РФЭС предложена наиболее вероятная схема полимеризации бензоксазинов (стр. 230 диссертации). Схема включает стадии первоначально образования макромолекул фенокси-структуры и ее перегруппировку в «нормальную» полифенольную цепь.

Схема также включает реакции передачи и обрыва цепи, формирования полииминных, фенол-фенольных метиленовых и фенол-ариламиновых фрагментов и образования хинометида и метанола.

По этому разделу можно сделать замечание: автор не объяснил причин появления на РФЭС-спектрах сигналов атомов кремния, которых не должно быть в полибензоксазине.

В завершающей части диссертации сопоставлены механические и физико-химические свойства синтезированных в рамках диссертации полимеров. Эти свойства находятся на уровне или превосходят аналогичные показатели известных термореактивных полимеров (эпоксидных, полиэфирных, кремнийорганических и других).

Несомненным преимуществом разработанных полимеров и композиционных материалов является их огнестойкость или полная негорючесть. Эти результаты, несомненно, могут быть **рекомендованы к практическому использованию** организациями-разработчикам материалов с пониженной горючестью – НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, АО «ЮМАТЕКС» и др.

Научная новизна диссертации состоит:

- в получении широкого ряда новых мономерных и олигомерных соединений и установлении закономерностей по синтетической цепочке «хлорциклофосфазены → функциональные арилоксициклофосфазены → эпокси- и бензоксазинсодержащие олигомеры → связующие для ПКМ»;
- в установлении высокой эффективности цинковых катализаторов в частичном аммонолизе PCl_5 с повышенным выходом хлорциклофосфазенов и содержанием гексахлорциклотрифосфазена до 75 %;

- в разработке двух- и одностадийных (one-pot) методов синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров с регулируемыми параметрами (содержание эпоксидных групп 5–25 %, молекулярная масса 800–2000, содержание фосфора ≥ 5 %), а также в определении температурно-временных режимов их отверждения и признаков микроглобулярного механизма в эпоксидно-аминных системах;
- в обнаружении каталитической активности хлор- и ариламинофосфазенов в полимеризации бензоксазинов;
- в установлении факта улучшения адгезии и комплекса механических свойств эпоксидных композиций при введении фосфазенсодержащих добавок и подтверждении технологической применимости синтезированных соединений как компонентов связующих для полимерных композиционных материалов.

Теоретическая и практическая значимость диссертации заключается в:

- в углублении представлений о химии циклофосфазенов: показано, как управление синтезом хлорциклофосфазенов в присутствии цинковых катализаторов, выбор условий нуклеофильного замещения по связям P–Cl и способ введения эпоксидной функциональности определяют распределение заместителей в P=N-кольцах, устойчивость функциональных групп и, следовательно, кинетику формирования полимерной сетки;
- в разработке комплекса аналитических методик (прежде всего ^{31}P ЯМР в сочетании с масс-спектрометрией, а также ДСК/ТГА и ДМА), позволяющих надёжно связать строение фосфазеновых фрагментов с макроскопическими свойствами материалов;

- в разработке технологически-приемлемых методов получения циклических хлорфосфазенов и их функционализированных производных, фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров и бензоксазинов, а также рекомендаций по их совместному использованию, режимам отверждения. Эти результаты положены в основу разработки составов связующих с пониженной горючестью для полимерных композиционных материалов при сохранении требуемого комплекса термомеханических и эксплуатационных характеристик.

Кроме отмеченных выше по тексту замечаний по отдельным разделам диссертации, можно еще добавить следующее:

- 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 стремится 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.

Сделанные замечания, особенно последнее, не могут повлиять 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 фосфазенсодержащих и бензоксазиновых полимеров.

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.

Автореферат полностью отражает основное 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 и 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.

Официальный оппонент: профессор, доктор химических наук Кирилин Алексей Дмитриевич, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»



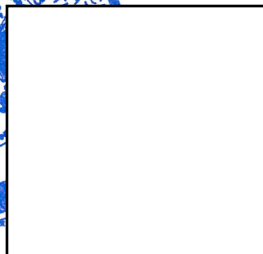
05.11.2025г.

Подпись А.Д. Кирилина заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РТУ МИРЭА



/ Милова Н.В. /



Индекс, почтовый адрес места работы:

119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского 78

Рабочий e-mail; рабочий телефон:

kirilin@mirea.ru; +7 (499) 6008080 (доб. 33422)