

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. В центре диссертации находится синтетическая задача целенаправленного молекулярного дизайна и синтеза исходных компонентов — циклофосфазеновых и бензоксазиновых исходных олигомеров (мономеров), задающих свойства будущего полимера уже на этапе низкомолекулярных соединений. Достижение пониженной горючести термореактивных материалов в работе достигается не за счет введения антипиренов аддитивного типа и определяется не варьированием условий отверждения, а управлением строением исходных циклофосфазенов и бензоксазинов: контролируемым синтезом хлорциклофосфазенов в присутствии катализаторов с получением заданного размера цикла, реализацией нуклеофильного замещения а Р–Cl-фрагментах с регулируемым распределением заместителей и подавлением побочных продуктов, введением эпоксидных функциональных групп, а также регулированием реакционной способности бензоксазинов. Такая постановка напрямую связана с фундаментальной связью в цепи «синтез исходных мономеров/олигомеров — механизм образования полимерной сетки — структура — свойство. Поскольку наличие Р=N-связей в значительной степени способствует замедлению горения как в газовой, так и в конденсированной фазе, а родственные фенол-формальдегидным полимерам полибензоксазины априори при огневом воздействии являются малодымящими и коксообразующими, то полученные на их основе полимерные материалы обладают привлекательными с практической точки огнестойкими

характеристиками и при этом также имеют неплохие механические свойства и теплостойкость.

Цель работы состоит прежде всего в разработке технологически приемлемых малостадийных маршрутов получения арилокси-замещённых циклофосфазенов и их эпоксицированных производных, а также бензоксазиновых исходных олигомеров (мономеров) и их сочетаний таким образом, чтобы сохранить технологические свойства связующего, которые задаются в основном на этапе синтеза исходных компонентов. Это позволило в пределах одной работы перейти к установлению закономерностей образования полимеров на основе синтезированных мономеров и олигомеров и к определению их термических, механических свойств и огнезащитных свойств.

Структура диссертации в целом является классической.

В литературном обзоре подробно описано текущее состояние и научные проблемы по двум основным объектам исследования диссертации – фосфазенам и бензоксазинам.

В Главе 2 рассмотрены условия получения хлорциклофосфазеновых прекурсоров в присутствии цинковых катализаторов. Показано, что вводимый сразу или формирующийся *in situ* $ZnCl_2$ выполняет двойную функцию: (1) ускоряет стадии, связанные с ионизацией $P-Cl$ и отщеплением Cl^- (образование $Cl_3P=NH$ и последующий рост цепи), и (2) комплексирует концевые $=NH$ -группы и предциклические интермедиаты, стабилизируя их и тем самым замедляя собственно циклизацию. Варьирование содержания катализатора позволяет в некоторых пределах управлять распределением по размерам колец и повышать выход средних и высших циклов; в частности, при ~ 3 мол.% $ZnCl_2$ достигается до $\sim 50\%$ содержание октахлорциклотетрафосфазена $N_4P_4Cl_8$. Затем рассмотрены процессы дериватизации хлорциклофосфазеновых прекурсоров до гидроксиарилоксифосфазенов (ГАрФ), феноксифосфазенов и ариламинофосфазенов, которые автор в дальнейшем использует в последующих разделах для синтеза эпоксифосфазенов, бензоксазин-фосфазенов на основе ГАрФ или вводит полученные промежуточные продукты как компоненты

композиций. Здесь важно отметить раздел, где установлены побочные реакции с участием бисфенола А (прежде всего разложения на фенол и *n*-изопропенилфенол), информация о которых может быть полезна широкому кругу читателей.

В главе 3 изложены результаты синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, проанализированы функциональность, молекулярно-массовые характеристики и побочные процессы. Сформированы два подхода к синтезу фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Двухстадийный способ включает эпоксидирование эвгенольных производных или взаимодействие гидроксиарилорифосфазенов с эпихлоргидрином. Показано, что при работе со смесями $[PNCI_2]_n$ удаётся полностью замещать фрагменты P-Cl без предварительного разделения исходных хлорфосфазенов; состав и функциональность подтверждены совокупностью данных ^{31}P ЯМР и масс-спектрометрии, высокомолекулярные фракции не препятствуют замещению. Второй, предложенный автором более совершенный метод является одностадийным. Исходными реагентами выступает гексахлорциклотрифосфазена, дифенол, твердая щелочь и избыток эпихлогидрина, который выполняет также функцию растворителя. Варьированием условий процесса, типа дифенола (в ряду бисфенол А, бисфенол F, резорцин) получены фосфазенсодержащие аналоги промышленных эпоксидных смол с регулируемым содержанием фосфора и функциональностью.

Глава 4 посвящена синтезу бензоксазиновых мономеров (моно- и дибензоксазинов, в том числе фосфазенсодержащих) с акцентом на достижение высоких выходов и упрощение процесса. Разработаны методы получения бензоксазиновых мономеров (моно- и дибензоксазинов, включая фосфазенсодержащие варианты) с оптимизированными условиями синтеза, обеспечивающими высокие выходы и минимизацию побочных превращений. По данным диссертации синтез бензоксазинов целесообразно вести в растворе толуола при 80–90 °С с 5%-ным избытком параформальдегида: повышение температуры выше 100 °С приводит к потере формальдегида и росту побочных

процессов. В случае дибензоксазинов на основе диаминов целесообразно повышать полярность среды, например вводя спирт как второй растворитель, с целью предотвращения гелеобразования на начальной стадии образования мономера.

В главе 5 приведены результаты исследования процессов формирования и свойства термореактивных полимеров: отверждение эпокси фосфазенов аминными отвердителями, полимеризация бензоксазинов, а также совместные и сополимеризующиеся системы на их основе. Показано, что увеличение доли фосфазеновой компоненты приводит к снижению пиковых температур отверждения бензоксазинов, ускорению гелеобразования и росту модулей по данным реологии и ДМА, сдвигу температур превращений по ДСК и повышению выхода углеродсодержащего остатка и термостойкости по ТГА. Для чистых полидибензоксазинов получена детальная характеристика типов узлов сетки («фенол-фенольные», манниховские, иминные). Строение мономеров подтверждено характерными сигналами $-N-CH_2-$ и $-O-CH_2-N-$ в $^1H/^{13}C$ ЯМР-спектрах. Для монобензоксазинов зафиксированы характерные температуры экзотермы и энтальпии по ДСК, однако отверждение осложняется возгонкой и пиролизом мономера с образованием низкомолекулярных побочных продуктов. Для дибензоксазинов на основе установлено, что при переходе от фенола к *p*- и *o*-крезолу при синтезе мономеров при 180 °С конверсия убывает вследствие экранирования реакционных центров метильными заместителями (особенно в орто-положении) и усиления внутримолекулярных водородных связей. Ранние стадии сопровождаются формированием N,O-ацетальных олигомеров и последующим появлением иминных связей или оснований Шиффа (по данным масс-спектрометрии). Модельное соединение с блокированными 2- и 4-положениями фенольного ядра не полимеризуется. Таким образом экзо-эффект при нагревании бензоксазинов может быть связан лишь с раскрытием оксазиновых циклов и образованием оснований Шиффа, а не обязательно соответствует «нормальному» росту цепи. Это согласуется с предложенным

механизмом полимеризации на глубоких степенях превращения, требующим хинонметидных интермедиатов.

Научная новизна. Новизна работы заключается в сопряжении управляемого синтеза хлорциклофосфазенов в присутствии катализаторов при контролируемом размере цикла, селективным нуклеофильным замещением в хлорциклофосфазена с одновременным введением заданного числа эпоксидных функциональных групп с развёрнутым анализом особенностей отверждения модифицированных систем, включая формирование эпоксидно-аминных матриц и полимеризации бензоксазинов в присутствии фосфазеновых структур. Сформулирована и экспериментально подтверждена система связей «синтез — тип и размер фосфазенового цикла — технологические свойства — структура узлов полимерной сетки — термомеханический и огнезащитный отклик полимера», обладающая самостоятельной теоретической и практической ценностью.

Теоретическая значимость. Работа формирует целостную химическую картину, связывающую стадии синтеза исходных хлорциклофосфазенов в присутствии катализаторов (с контролем размера цикла), нуклеофильного замещения в P-Cl-фрагментах и введения эпоксидной функциональности с последующим формированием полимерной сетки и её термомеханическими характеристиками. Предложены и экспериментально подтверждены причинно-следственные связи «размер и тип фосфазенового цикла — распределение заместителей — плотность и направленность реакционноспособных центров — режимы и пути превращений при отверждении — тепло-, термо- и огнестойкость, механические свойства». Сформирован и верифицирован набор аналитических методов, позволяющий надёжно идентифицировать промежуточные и конечные продукты. Отдельно предложена новая, более детальная характеристика химического строения отвержденных сетчатых полибензоксазинов, включающих фенол-фенольные, манниховские, иминные и хинонметидные звенья.

Практическая значимость. Разработаны методы синтеза хлорциклофосфазенов в присутствии катализаторов и их дальнейших превращений для получения олигомеров, функционализированных эпоксидными и бензоксазиновыми группами, обеспечивающие воспроизводимую чистоту и содержание функциональных групп. Сформулированы новые подходы к разработке составов связующих на основе бензоксазинов и эпоксифосфазенов с пониженной горючестью, включая рекомендации по выбору соотношений компонентов, режимов отверждения и оценке совместимости. Это облегчает перенос результатов в практику получения матриц для полимерных композиционных материалов при сохранении требуемых термомеханических свойств. В работе сделан хороший задел на будущее практическое применение результатов, что подтверждается приложенной справкой о внедрении результатов в АО «Препрег-СКМ» (дочернее предприятие АО «ЮМАТЕКС» - Композитного дивизиона Госкорпорации Росатом).

Все части работы достаточно подробно изложены в 27 публикациями, многие из которых относятся к высокорейтинговыми международным журнал. Получено 5 патентов РФ. Результаты диссертации освещены в 8 основных докладах на всероссийских и международных конференциях, в том числе профильных узкоспециализированных конференциях: Baekeland-2019 VII International Baekeland Symposium (Испания, г. Таррагона, 2019 г.); 5th International Symposium on Polybenzoxazines (Тайланд, г. Бангкок, 2024 г.).

По работе могут быть сделаны следующие замечания:

- 1) Несмотря на достигнутые успехи регулированию состава смесей хлорциклофосфазенов по-прежнему остается нерешенной задача обеспечения количественного выхода циклического гомолога заданного размера.
- 2) В начале диссертационного исследования уделяется значительное внимание синтезу смесей хлорциклофосфазенов, но затем автор возвращается к производным циклического тримера, не давая четкого объяснения отказу от использования смесей олигомерных циклических гомологов, что явно облегчило бы будущий технологический процесс.

3) Особенности макрокинетики отверждения эпоксифосфазеновых систем могли бы выглядеть более ценными, если бы она были сопоставлены с известными теоретическими закономерностями формирования сетчатых полимеров.

4) В разделе по полимеризации функционализированных фосфазенсодержащих бензоксазинов не приведено объяснения эффекта понижения температуры начала отверждения при увеличении содержания бензоксазин-фосфазенов.

5) Не дано рекомендаций по наиболее предпочтительным фосфазеновым модификаторам для бензоксазиновых систем, в том числе не ясно почему в качестве приоритетного катализатора не предлагается гексахлорциклофосфазен несмотря на выраженный эффект от его введения.

Работа безусловно заслуживает положительной оценки несмотря на сделанные замечания, которые носят дискуссионный и рекомендательный характер. Диссертация производит впечатление целостного и логически завершённого исследования, в котором синтетические подходы и решения последовательно доведены технологических характеристик в составе связующих и эксплуатационных свойств в составе полимеров.

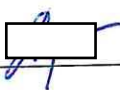
Автореферат отражает содержание диссертации.

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, соответствует 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 технических наук, профессор кафедры «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

 Дебердеев Рустам Якубович
« 7 » ноября 2025 г.

Индекс, почтовый адрес места работы:

420015, Казань, ул. Карла Маркса, 72, Корп. "Б"

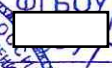
Рабочий e-mail, рабочий телефон:

DeberdeevRYa@corp.knrtu.ru, +7(843)231-41-46 (41-56)

Подпись Дебердеева Р.Я. удостоверяю

М.п.



Подпись <u>Дебердеева Р.Я.</u>
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

И.А. Храмова
11 20 <u>25</u> г.