

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

Создание полимеров и материалов на их основе с заданным комплексом свойств — одно из важнейших направлений в области высокомолекулярных соединений. Полимеры на основе дибензоксазинов относятся к числу перспективных материалов нового поколения. Их отверждение сопровождается раскрытием цикла без выделения низкомолекулярных побочных продуктов, что обеспечивает минимальную усадку и формирование прочных, неплавких и нерастворимых структур. Полибензоксазины обладают совокупностью эксплуатационных характеристик, среди которых ключевыми являются теплостойкость, огнестойкость, низкое влагопоглощение, долговременная стабильность свойств. Данные характеристики определяют их конкурентоспособность по отношению к традиционно применяемым фенолформальдегидным и эпоксидным смолам.

Большинство полибензоксазинов в немодифицированном виде не соответствует требованиям высшего уровня огнестойкости V-0 по UL-94. Введение эпоксидов, используемое для повышения технологичности, ещё больше снижает данный показатель. В условиях эксплуатации в авиационной и транспортной промышленности, где предъявляются жёсткие требования к пожарной безопасности, задача повышения огнестойкости приобретает ключевое значение. Наиболее эффективным способом ее достижения является применение фосфорсодержащих антипиренов, среди которых особый интерес представляют фосфазены, обладающие высокой термостойкостью.

Для использования в ответственных конструкциях требуется сохранение высоких механических характеристик и долговременная стабильность свойств. Это может быть достигнуто только при ковалентном связывании антипиренов с

полимерной матрицей. Разработка таких модификаторов до настоящего времени остаётся нерешённой задачей, что определяет актуальность и практическую значимость настоящего исследования.

Диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объём диссертации составляет 119 страниц и содержит 22 рисунка и 12 таблиц.

Во введении соискатель сформулировал цели и задачи научной работы, описал ее актуальность, определил научную новизну, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы состоит из 5 подразделов, в которых проанализированы научные работы, посвященные химии фосфазенов и бензоксазинов, методам их синтеза, особенностям полимеризации и существующим подходам к созданию фосфорсодержащих полибензоксазинов. Текст литературного обзора содержит достаточное число ссылок на научные работы. Около половины использованной литературы – работы, опубликованные за последнее десятилетие.

Обсуждение результатов представлено в двух главах. В них изложено основное содержание диссертации и автором последовательно достигнуты поставленные цели. Первая глава посвящена синтезу фосфазенсодержащих бензоксазинов на основе дифенолов и гидроксикарбонилфосфазенов. изучены закономерности их полимеризации, термостойкость и огнестойкость полученных полибензоксазинов. Показано, что введение фосфазеновых фрагментов позволяет существенно повысить предел огнестойкости.

Во второй главе описаны результаты исследования полимеризации бензоксазинов и рассмотрены некоторые свойства композиций. Автором изучена каталитическая активность трехфосфазеновых соединений в процессе отверждения бензоксазина, показан двухстадийный характер отверждения и выявлено влияние структуры модификаторов на данный процесс. Получены полностью негорючие ковалентно-связанные трехкомпонентные системы бензоксазин-эпоксид-ариламинофосфазен.

В экспериментальной части описаны использованные в работе реагенты, методики синтеза, приведены методы исследования синтезированных веществ. Стоит отметить, что в диссертации использован широкий спектр современных физикохимических методов исследования.

В заключении сформулированы выводы, которые соответствуют полученным результатам.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- синтезированы ранее неописанные бензоксазины на основе бисфенола А и анилина с регулируемым содержанием бензоксазин-фосфазенового компонента;
- выявлена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов, установлен двухстадийный механизм отверждения и его температурно-временные характеристики;
- получены фосфазенсодержащие бензоксазиновые композиции, обладающие полной негорючестью при сохранении термических и механических свойств исходных бензоксазинов.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты позволяют создавать новые связующие, применимые при производстве полимерных композиционных материалов с регулируемыми эксплуатационными свойствами.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В тексте диссертации при первом упоминании не указана расшифровка некоторых условных обозначений, например, DOPO, DOPO-2Me, DPA-а. Присутствуют опечатки, стилистические ошибки, неудачные выражения. Например, на стр. 5 дважды введено условное обозначение «ГАрФ», написано «гидриксиарилоксифосфазенов» вместо «гидроксиарилоксифосфазенов», на стр. 12 «с помощью бромида брома», стр. 16 «звездных полимеров», стр. 41 «иминиевого катина».
2. В тексте диссертации отсутствует ссылка на источник [3]. В разделе 4.1 нет ссылок на справочную литературу. В списке литературы у источника 62 и 63 не указаны название журнала и выходные данные.
3. В литературном обзоре на большей части схем химических реакций отсутствует описание условий процесса, а также нет выводов по разделу.

4. В разделе 2.2 работы синтез проводят в ацетонитриле с использованием карбоната калия, что обеспечивает полноту протекания реакции, но не рассмотрены варианты ускорения процесса, в том числе синтеза с применением катализаторов.

5. В разделе 2.3, таблица 2.2, не дано объяснение, почему расчетные данные содержания фосфора отличаются от полученного по данным элементного анализа. Также обсуждаются сигналы протонных спектров ЯМР, представленных в таблице 2.1, но сами спектры не приведены в работе.

6. В разделе 4.2 у большинства методик синтеза отсутствует описание условий сушки продуктов, отгонки растворителей, кристаллизации, не приведены результаты анализов синтезированных структур.

Необходимо отметить, что все вышеуказанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают положительной оценки рецензируемой диссертации, в которой решена актуальная задача – разработан синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров.

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, результаты научного исследования подтверждены участием в научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: представлены в тезисах докладов 6 конференций.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертационного исследования.

Диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны на тему «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров» является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные 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».

Представленная 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. № 103 ОД, а ее автор
достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, руководитель направления

Частного учреждения

«Росатом Технологическое развитие»

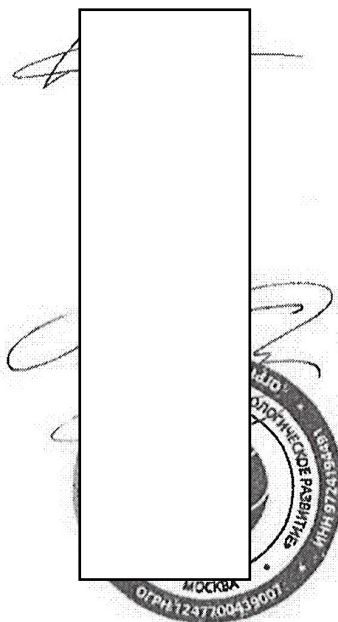
Подпись Солодухина А.Н. заверяю

Генеральный директор

Частного учреждения

«Росатом Технологическое развитие»

10.09.2025



Солодухин А.Н.

Гибатуллин Р.Р.

Индекс, почтовый адрес места работы:

115184, г. Москва, Озерковская набережная, 28с3

e-mail: ANSolodukhin@rosatom.ru

тел.: +7 (499) 949-43-95, доб. 7025

Официальный оппонент: к.х.н. Солодухин Александр Николаевич