

УТВЕРЖДАЮ

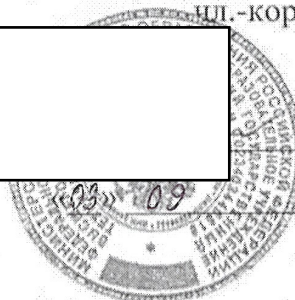
Первый проректор ВолгГТУ

цп.-корп. РАН



Кузьмин С. В.

2025



**ОТЗЫВ
ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Волгоградский государственный технический
университет»

на диссертационную работу Кузмич Анастасии Анатольевны
*«Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и
полимеров»*, представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные
соединения

1. Актуальность темы диссертации

Диссертация Кузмич Анастасии Анатольевны посвящена обоснованию и экспериментальному подтверждению выбора фосфорсодержащих антипиренов для снижения горючести связующих на основе бензоксазинов и эпоксидов.

Полибензоксазины отличаются высокой термической и химической стабильностью, низким влагопоглощением, устойчивостью к открытому пламени и ограниченным выделением нетоксичного дыма при контакте с огнем. Благодаря совокупности этих свойств они представляют собой многообещающую альтернативу традиционным материалам на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Несмотря на то, что полибензоксазины демонстрируют более низкую горючесть по сравнению с эпоксидными смолами, большинство

немодифицированных соединений не соответствует наивысшему классу огнестойкости V-0 по стандарту UL-94. Введение эпоксидных компонентов, применяемое для повышения технологических свойств, дополнительно снижает огнестойкость. Эффективным способом компенсации этого отрицательного эффекта является использование фосфорсодержащих соединений, которые, учитывая специфику применения в авиационной и транспортной промышленности, представляют практически единственно приемлемый класс антипиренов.

Фосфазены, обладающие наивысшими показателями термостойкости среди фосфорсодержащих антипиренов, представляют собой наиболее перспективный класс модификаторов для создания негорючих полимерных систем. Для использования в ответственных конструкциях критически важно обеспечить долговременную стабильность эксплуатационных свойств при сохранении высоких механических характеристик, что возможно только при ковалентном включении антипиренов в полимерную матрицу. В отношении бензоксазинов разработка подобных ковалентно связанных фосфазеновых антипиренов на сегодняшний день остаётся нерешённой задачей и представляет собой **актуальную научно-техническую** проблему.

2. Научная новизна исследований и полученных результатов

В диссертационной работе Кузмич А. А. получен ряд результатов, обладающих научной новизной. Среди них наиболее важные следующие:

- разработаны и синтезированы новые бензоксазины на основе бисфенола А и анилина с регулируемым содержанием бензоксазин-фосфазенового фрагмента;
- установлена каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в процессах полимеризации бензоксазинов, выявлен двухстадийный механизм отверждения и охарактеризованы его температурно-временные параметры;
- получены фосфазенсодержащие бензоксазиновые композиции,

обладающие полной негорючестью при сохранении высоких термических и механических характеристик исходных бензоксазинов.

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность и достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием ряда современных экспериментальных и численных методов, с помощью которых получены согласующиеся друг с другом результаты, а также достигнутой воспроизводимостью результатов. Значимость обсуждений и выводов в работе подтверждается 8 публикациями, из которых 2 опубликованы в рецензируемых международных журналах.

4. Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы Кузмич А. А. связана с тем, что полученные результаты создают основу для разработки новых связующих систем, применимых при производстве полимерных композиционных материалов с регулируемыми эксплуатационными характеристиками. Формирование таких материалов открывает перспективы их использования в авиационной и транспортной промышленности, а также в других высокотехнологичных отраслях, где предъявляются повышенные требования к огнестойкости, термической стабильности и механической прочности. Предложенные в работе подходы обеспечивают возможность целенаправленного варьирования свойств композиционных материалов в зависимости от условий эксплуатации, что значительно расширяет потенциал практического применения синтезированных соединений.

5. Рекомендации по использованию диссертации

Результаты диссертации рекомендуются к использованию в организациях, проводящих исследования в области разработки огнестойких полимерных материалов и связующих на их основе: Самарском национально-исследовательском университете им. С.П. Королева, Волгоградском государственном техническом университете, Сибирском научно-исследовательском институте авиации имени С. А. Чаплыгина, Национальном исследовательском Томском политехническом

университете, ЦИАМ имени П.И. Баранова, НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

6. Общая характеристика работы

Цель работы заключалась в следующем:

- синтезировать фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры, олигомеры и полимеры для использования в составе связующих полимерных материалов пониженной горючести.

Для достижения поставленной цели соискатель решает ряд задач, а именно:

1. Синтезировать бензоксазиновые мономеры на основе дифенолов и ароматических аминов (анилина, толуидина);

2. Разработать методы синтеза исходных гидроксарилоксициклофосфазенов (ГАрФ) и фосфазенсодержащих бензоксазинов на их основе;

3. Выявить возможности использования ариламинофосфазенов в качестве модификаторов с функцией антипирена и катализатора полимеризации бензоксазинов;

4. Оценить применимость синтезированных соединений и композиций на их основе в качестве компонентов связующих полимерных композиционных материалов пониженной горючести.

Диссертационная работа включает следующие разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, перечень сокращений и условных обозначений, список литературы. Общий объём работы составляет 119 страниц, включая 22 рисунка, 12 таблиц и 95 источников библиографии.

Во введении представлена общая характеристика работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначена теоретическая и практическая значимость, приведены сведения об апробации и публикациях по теме диссертации. Основные положения диссертации нашли отражение в восьми научных публикациях, включая две статьи в журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus,

а также шесть работ, опубликованных в материалах всероссийских и международных конференций.

Первая глава работы представляет собой литературный обзор, включающий пять подразделов, в которых проанализированы современные научные исследования, посвящённые химии фосфазенов и бензоксазинов. Обзор опирается на широкий круг источников, содержащих достаточное количество ссылок на актуальные публикации. При этом около половины использованной литературы составляют работы, опубликованные в течение последних двух десятилетий.

Во второй и третьей главах диссертации представлено обсуждение полученных результатов. Вторая глава посвящена синтезу фосфазенсодержащих бензоксазинов, в ней подробно описаны методические подходы, представлены результаты синтеза и дана их интерпретация с точки зрения влияния структуры исходных соединений на формирование целевых продуктов. В третьей главе приведены результаты исследования процессов полимеризации синтезированных бензоксазинов, проведена их сравнительная характеристика, а также рассмотрены физико-химические и эксплуатационные свойства полученных композиций. Особое внимание уделено оценке влияния фосфазеновых фрагментов на термостойкость, огнестойкость и морфологию полимерных материалов.

Следует подчеркнуть, что исследование выполнено на высоком экспериментальном уровне с применением современного комплекса физико-химических методов анализа.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Было бы желательно разграничить категории UL-94 и показатель кислородного индекса (КИ) от общего термина «негорючий».
2. Автор объясняет понижение температуры стеклования в отдельных системах неполной совместимостью их компонентов, но не упоминает от таких факторов как плотность сшивки и архитектура сетки, а также пластифицирующий эффект модификаторов.
3. Выводы могли быть более убедительными, если бы взаимосвязь

наблюдаемых тенденций (категория UL-94, КИ, выход кокса, динамика потери массы) была бы проанализирована автором с учетом химической структуры и ароматичности матрицы, синергии фосфор-азот в ее составе.

Указанные замечания не снижают ценности диссертационного исследования, носят дискуссионный характер и не снижают положительной оценки рецензируемой диссертации, в которой решена актуальная задача – разработан синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров.

Автореферат диссертационной работы представлен на 20 страницах и содержит изложение основных выводов, полностью соответствующих содержанию диссертации.

Диссертационная работа Кузмич Анастасии Анатольевны на тему «Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и полимеров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, 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».

Диссертация 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 Кузмич Анастасия Анатольевна достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Кузмич Анастасии Анатольевны и отзыв

были рассмотрены и одобрены на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» и приглашением ученых кафедры «Химия и технология переработки эластомеров», химико-технологического факультета ВолгГТУ, протокол №2 от 02 сентября 2025 г.

Отзыв подготовил:

Доктор технических наук по
специальности 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения
Заведующий кафедрой «Общая и
неорганическая химия», доцент



Тужиков Олег Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Волгоградский государственный технический
университет»

Адрес: 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28

Тел. +7 (8442) 23-00-76

e-mail: tuzi

