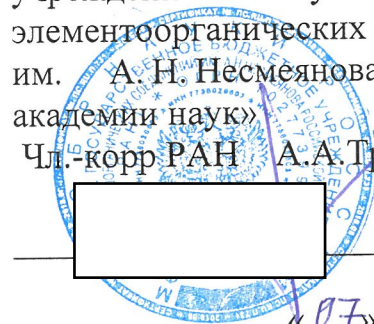


УТВЕРЖДАЮ

Директор федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Институт
элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук»
Чл.-корр. РАН А.А. Трифонов



«07» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук (ИНЭОС РАН) 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 учебной степени доктора химических наук по специальности
1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Актуальность исследования. Современные высокотехнологичные
отрасли промышленности, такие как авиация, транспортное машиностроение,
космическая техника, электроника, энергетика и другие испытывают острую
необходимость в полимерных композиционных материалах с повышенной
термостойкостью и прочностными свойствами, способностью к низко- и
высокотемпературному отверждению, низкой объемной усадкой,
перерабатываемостью различными методами. Одним из требований к

современным ПКМ является их огнестойкость или пониженная или полная негорючесть.

Одним из наиболее эффективных путей понижения горючести полимерных матриц ПКМ является введение в составляющие их макромолекулы атомов фосфора и азота. Одними из перспективных типов олигомеров для синтеза ограниченно горючих связующих ПКМ являются олигофосфазены и олигобензоксазины. В 70-80-е годы XX века были достигнуты значительные успехи в области синтеза олигофосфазенов и даже начато промышленное производство некоторых из них в нашей стране. По известным причинам в начале 90-х годов оно было свернуто, однако оставшийся научный задел позволил в начале 2000-х годов возобновить исследования в этой области. Полибензоксазины были открыты в 90-х годах. Их производство и практическое применение в качестве матриц композиционных материалов в мире началось только в 2000-2010 годах, а в России эту задачу еще предстоит решить.

Целью рецензируемой диссертации явилась разработка высокоэффективных методов синтеза новых олигомерных фосфазенов и бензоксазинов и установление оптимальных условий получения ограниченно горючих и негорючих ПКМ на их основе.

Логичным разделом диссертации является глава 2, в первой части которой изложены экспериментальные результаты по усовершенствованию методов синтеза исходных хлорциклофосфазенов частичным аммонолизом пятихлористого фосфора хлористым аммонием с использованием порошкообразного цинкового катализатора. Автору удалось существенно уменьшить продолжительность реакции и увеличить выход целевых хлорциклофосфазенов, в частности гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). При исследовании синтеза гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАРФ) взаимодействием ГХФ с дифенолами установлены протекание частичной деструкции исходного дифенилолпропана при поликонденсации в расплаве в

присутствии K_2CO_3 и отсутствие деструкции при использовании резорцина; В случае осуществления указанной реакции в среде растворителей с акцептирование образующегося HCl пиридином синтезированы полностью замещенные ГАРФ, исчерпывающе охарактеризованные 1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопией и MALDI-TOF-масс-спектрометрией.

Автором использовано два подхода к синтезу эпоксифосфазеновых олигомеров (глава 3). При эпоксидировании предварительно полученных ГАРФ реакцией их с эпихлоргидрином в присутствии водной или твердой щелочи синтезированы олигомеры практически не содержащие остаточного хлора с молекулярной массой фосфазеновой фракции от 1800 до 3700 и содержанием в ней 19-21% эпоксидных групп. Более простым однако следует признать одностадийный метод синтеза эпоксифосфазенов: в реактор загружают одновременно все 4 исходных реагента – ГХФ, дифенол, твердую щелочь и избыток эпихлоргидрина, являющегося одновременно и растворителем. В этих условиях при 80-110 °C выход составляет 83-95%, однако не удается достигнуть полного замещения хлора – его остаточное содержание в олигомере составляет в большинстве случаев 1,3-2,7%.

В главе 4 диссертации изложены результаты синтеза моно- и дибензоксазинов взаимодействием параформай смесей фенола с диаминами или моноамина с дифенолами, включая фосфазеносодержащие ГАРФ. На первом этапе автором были синтезированы и охарактеризованы индивидуальные модельные монобензоксазины, а также три типа мономеров, содержащих 2 и более бензоксазиновых цикла (последнее относится к фосфазеносодержащим бензоксазинам). Все описанные в этом подразделе бензоксазины охарактеризованы спектроскопией ЯМР и масс-спектрометрически с ионизацией электроспреем, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, а также термическим анализом. На основании сопоставления экспериментальных результатов этой главы автором

сделано обоснованное заключение перспективности синтеза дибензоксазинов на основе диаминов и монофенолов. Наиболее объемный и содержательный является глава 5, в которой изложены закономерности и особенности образования полимеров на основе мономеров и олигомеров, рассмотренных в главах 2 и 3. При анализе процессов низкотемпературного отверждения эпоксифосфазеновых олигомеров аминными отвердителями автором использован реокинетический метод и анализ результатов в рамках экспоненциальной модели, перколяционного уравнения и уравнения Малкина-Куличихина. Оценка процессов сшивания после геле-точки проведена по данным калориметрических измерений. Совокупность полученных данных позволила предположить схему низкотемпературного отверждения, включающую стадии роста размеров молекул, образования физической сетки зацеплений и рост микроглобулярных образований по мере приближения к гелеобразованию и стеклованию. Высокотемпературное отверждение фосфазенсодержащих эпоксидов диаминодифенилсульфоном при 150-200 °С также включает указанные выше три стадии. Установлено, что при обоих типах отверждения сокращается время гелеобразования, хотя использование высокотемпературного отверждения более целесообразно для достижения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик.

При исследовании процессов термической полимеризации монобензоксазинов автор попытался установить причины образования трехмерного полимера и роль внутримолекулярной водородной связи, препятствующей образованию линейных высокомолекулярных структур.

С использованием результатов ЯМР-спектроскопии, причем и твердотельной, а также метода рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и данных термического анализа предложена общая схема полимеризации бензоксазинов. Она включает рост цепи с образованием фенокси-структуру и перегруппировку последней в полифенольную цепь.

Одновременно постулированы реакции дезаминирования последней, образование полииминных, фенол-фенольных, фенол-ариламинных фрагментов, звеньев с основаниями Шиффа, а также хинонметида и метанола.

Конечно, общая схема на стр. 230 может быть рабочей, хотя и требует более строгих доказательств приведенных превращений.

Автором установлена каталитическая активность ряда ариламинных производных гексахлорциклотрифосфазенов на полимеризацию бензоксазинов, из которых самым активным оказался немодифицированный ГХФ. При этом установлено, что все исследованные катализаторы не образуют ковалентных связей с образующимися полибензоксазинами, то есть не могут являться одновременно модификаторами. Этот недостаток удалось устранить введением в систему полибензоксазин-аминофосфазен эпоксидных соединений, что повысило температуру стеклования отвержденных систем до 200 °С. Замена ариламинофосфазенов на фосфазенсодержащий эпоксидных олигомер привела к такому же эффекту.

В завершение главы 5 сопоставлены основные свойства полимерных композиционных материалов на основе синтезированных олигомерных эпоксифосфазенов, полибензоксазинов и фосфазен-содержащих композиций. При сохранении или улучшении основных физико-механических и термических характеристик большинство полученных материалов обладают пониженной горючестью (V-1 или V-0 по UL-94).

Научная новизна работы заключается в следующем. Предложен удобный способ получения хлорциклофосфазеновых прекурсоров с возможностью регулирования в их составе относительного содержания циклов различного размера варьированием типа и количества циклового катализатора. Разработаны подходы и обоснованы синтетические схемы, позволяющие при синтезе огранофосфазеновых производных управлять селективностью и распределением ароматических заместителей с гидроксильными, эпоксидными

и бензоксазиновыми функциональными группами и получать их в одну или две стадии с высоким выходом и минимальным проявлением побочных процессов. Установлено влияние фосфазеновых структур на процессы формирования полимеров эпоксидно-аминного, бензоксазинового или смешанного класса. Доказана возможность использования полученных соединений в составе ограниченно горючих или полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

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 подкреплены причинно-следственные связи «размер и тип фосфазенового цикла — распределение заместителей — режимы отверждения — тепло-, термо- и огнестойкость, механические свойства». Предложена новая, более детальная характеристика химического строения отвержденных сетчатых полибензоксазинов, включающих фенол-фенольные, манниховские, иминные и хинонметидные звенья.

Практическая значимость. Разработаны технологические приемлемые методы синтеза хлорциклофосфазенов в присутствии катализаторов и их дальнейших превращений для получения функционализированных эпоксидными и бензоксазиновыми группами олигомеров, обеспечивающие заданное содержание функциональных групп. Полученные результаты при последующем масштабировании и технологической адаптации могут быть использованы для организации малотоннажных производств описанных в диссертации соединений. Предложены подходы к разработке составов связующих на основе бензоксазинов и эпоксифосфазенов с пониженной

горючестью, включая рекомендации по выбору соотношений компонентов, режимов отверждения и оценке совместимости, что облегчает перенос результатов в практику получения матриц для полимерных композиционных материалов при сохранении требуемых термомеханических свойств.

По рецензируемой диссертации можно сделать ряд несущественных замечаний:

1. Название диссертации не совсем точно отражает ее содержание. В составе синтезированных и исследованных полимеров нет бензоксазиновых гетероциклов, поскольку они подвергаются полимеризации превращаясь при этом во фрагменты полифенольной цепи полибензоксазина.
2. Работа явно перегружена мелкими деталями, которые затрудняют ее цельное восприятие. Это же относится к сокращениям – их количество явно превышает когнитивные способности специалистов.
3. Не полная характеристика 4-х модельных монобензоксазинов – только параметры ЯМР-спектров в табл. 4.1, причем данные приведенных спектров полностью идентичны.
4. Как понимать термин «олигомеры со свободными фенольными группами» на стр. 175-176? Что значить свободные?
5. Неуместны приведенные показатели огнестойкости полибензоксазинов в разделе, где изложен синтез исходных мономеров и олигомеров.
6. На стр. 190 исходные системы в тексте обозначены обычными цифрами, а в подписи под рис. 5.1 и далее по тексту римскими.
7. Не ясно откуда появляется сигнал атома кремния на РФЭС-спектрах модельного монобензоксазина и полимера на его основе.

8. Не понятно, как автор характеризует «реакционную способность» бензоксазинов на стр. 226: по конверсии, по скорости или константе скорости?

В целом докторская диссертация И.С. Сиротин представляет собой логически цельное и методически выверенное фундаментальное исследование, значительно расширяющее представления в химии гетероциклических полимеров. Сделанные замечания не снижают ценности работы, они, скорее носят редакционный характер.

Диссертационная работа соответствует пунктам 2, 3, 7 и 9 паспорта специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»: п. 2 — «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.», п. 3 — «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров», п. 7. «Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов» и п. 9 — «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур, обладающих характеристиками, определяющими области их использования».

Диссертационная работа «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих

композиционных материалов с пониженной горючестью», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых 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, а её автор, Сиротин Игорь Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук.

Отзыв заслушан и обсужден на коллоквиуме лаборатории фосфорорганических соединений ИНЭОС РАН «05» ноября 2025 г., протокол № 8.

Отзыв подготовил:

д.х.н., профессор, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений ИНЭОС РАН

_____ 

Брель Валерий Кузьмич
«07» ноября 2025 г.

Сведения о составителе отзыва:

Рабочий телефон: 89

Рабочий e-mail: v.b



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук»

Адрес: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Электронная почта: larina@ineos.ac.ru

Веб-сайт организации: <https://ineos.ac.ru/>

Подпись В.К. Бреля заверяю
Ученый секретарь





/ Гулакова Е.Н. /