

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Сиротина Игоря Сергеевича
«Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и
бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих
композиционных материалов с пониженной горючестью»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Тематика диссертационного исследования Сиротина И.С. отвечает запросам материаловедения на создание технологичных связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ) пониженной горючести. Цель диссертации — разработка методов синтеза фосфазеновых и бензоксазиновых олигомеров и полимеров для связующих негорючих и самозатухающих ПКМ, — сформулирована корректно и реализована через комплекс конкретных задач.

Научная новизна и основные результаты, как можно понять из автореферата, заключаются в следующем. Автором установлены закономерности превращений «хлорциклофосфазены → функциональные арилоксициклофосфазены → олигоэпоксифосфазены и олигобензоксазины → связующие для ПКМ». Обоснована высокая активность цинковых катализаторов в частичном аммонолизе PCl_5 (получение хлорциклофосфазен с повышенным содержанием циклофосфатного тримера и других гомологов), разработаны двух- и одностадийные (one-pot) подходы к синтезу эпоксифосфазеновых олигомеров с регулируемыми параметрами, показана каталитическая активность хлор- и ариламинофосфазенов в полимеризации бензоксазинов. Синтезирован ряд бензоксазинов, включая 7 новых мономеров на основе ароматических диаминов, из которых 4 после полимеризации являются полностью негорючими. Построены кинетические и реологические модели отверждения эпоксидно-аминных систем с фосфазенами; показаны признаки микроглобулярного механизма и переход к диффузионному контролю. Данные твердотельной ^{13}C MAS-ЯМР позволили уточнить постадийную схему формирования полибензоксазинов при 180 °С, что углубляет понимание механизма отверждения.

Работа обладает высокой практической значимостью. Показано, что максимальная категория огнестойкости по UL-94 достигается для эпоксидных систем при 30–50 % фосфазена, а для базовых бензоксазиновых — при 10–20 %, при этом часть диамин-бензоксазинов формирует негорючие полимеры без фосфора. Разработаны оригинальные одностадийные методики синтеза эпоксифосфазенов и бензоксазиновых олигомеров; создана опытная установка производительностью до 10 кг/сутки, что демонстрирует готовность к масштабированию.

Выводы подтверждены комплексом современных методов анализа: ЯМР (в т.ч. твердотельной ^{13}C MAS), MALDI-TOF, ГХ-МС/ВЭЖХ, реометрией и калориметрией; идентифицировано более 50 индивидуальных соединений. Реокинетические выводы опираются на ротационную вискозиметрию и анализ по модифицированному уравнению Малкина–Куличихина. Основное содержание диссертации опубликовано в 27 научных работах и 5 патентах на изобретение.

В качестве замечания по автореферату можно отметить, что не совсем ясно, какие механические свойства имеют фосфазенсодержащие негорючие

Считаю, что диссертационное исследование «Синтез новых олигомеров и полимеров с фосфазеновыми и бензоксазиновыми гетероциклами для получения связующих композиционных материалов с пониженной горючестью» в полной мере соответствует требованиям, установленным 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, а его автор Сиротин Игорь Сергеевич достоин присуждения искомой учёной степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

доктор технических наук по
специальности 02.00.06 (1.4.7.)
Высокомолекулярные соединения,
доцент

Тужиков Олег
Олегович

400005, г. Волгоград, пр-кт им. В.И. Ленина, 28
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»
Электронный адрес: cand@vstu.ru
Телефон: (8442) 29-38-83

