



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.х.н., профессор Е.В. Румянцев

» июль 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Тарасов Илья Витальевич, «15» августа 1996 года рождения, являлся аспирантом кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» с 01.09.2020 г. по 31.08.2024 г. С 01.10.2024 г. является соискателем на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В настоящее время работает по основному месту работы руководителем направления по проектированию объектов нефтегазохимии и полимерных материалов в технологическом центре в обществе с ограниченной ответственностью «Иркутская нефтяная компания» и по внешнему совместительству младшим научным сотрудником кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2024 году.

Научный руководитель – Сиротин Игорь Сергеевич, кандидат химических наук по специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения, доцент, декан факультета нефтегазохимии полимерных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что в сочетании со стоящей в настоящее время перед российской химической отраслью задачей по разработке собственных компонентов и модификаторов связующих для ПКМ, особенно для ответственных областей применения являются актуальными исследования по усовершенствованию методов синтеза бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол фосфазеновой природы, изучение их влияния на технологические свойства связующих и физико-механические, а также термические характеристики материалов, получаемых на их основе, с возможностью их регулирования, без ухудшения эксплуатационных и технологических характеристик.

Научная новизна заключается в следующем:

- при исследовании состава методами MALDI-TOF, ПМР и ЯМР ³¹P и физико-механических свойств ФЭС на основе бисфенола F обнаружена корреляция между динамикой изменения состава полученных ФЭС и свойствами их отверждённых пластиков.

- впервые получены и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C, MALDI-TOF, рентгенофлуоресцентной спектроскопии (элементный анализ на P и Cl) ФЭС на основе БФФ, ФЭС и бензоксазиновые мономеры на основе фенола и БФА с регулируемой функциональностью.

- с использованием ЯМР ³¹P спектроскопии установлено время протекания реакции замещения при синтезе модельных систем феноксилорфосфазенов и гидроксиарилорфосфазенов и установлена хорошая корреляция экспериментальных и расчётных данных.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в разработке методик синтеза фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол, позволяющих получать модифицированные фосфазеном компоненты связующих более технологичным способом, и на основе наиболее доступной сырьевой базы и наличия производства в России.

Внедрение результатов работ:

1. Нарботаны опытные партии фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола А и переданы для их испытаний в материалах компаниями АО «Композит» и НИУ МИЭТ.
2. Проведены испытания и подтверждены перспективы их применения в термостойких печатных платах.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 14 печатных работах, из них 3 в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы.

Микитаевские чтения» 2024 (г. Нальчик, Россия, 2024 г.), XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-2024 (г. Нижний Новгород, Россия, 2024 г.) и Кирпичниковских чтениях – XV – Международной конференции молодых учёных, студентов и аспирантов – 2021 (г. Казань, Россия, 2021 г.), Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов-2019» и «Ломоносов-2020».

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Tarasov, I.V.; Oboishchikova, A.V.; Borisov, R.S.; Kireev, V.V.; Sirotin, I.S. Phosphazene-Containing Epoxy Resins Based on Bisphenol F with Enhanced Heat Resistance and Mechanical Properties: Synthesis and Properties // *Polymers* 2022, 14, 4547. <https://doi.org/10.3390/polym14214547> (**Web of Science, Scopus**);

2. Малаховский С. С., Тарасов И. В., Костромина Н. В., Олихова Ю. В., Горбунова И. Ю., Онучин Д. В., Малышева Г. В. СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА. «Химическая промышленность сегодня», 2024 - №3. с. 57 – 62. <https://on-demand.eastview.com/browse/doc/97780734> (**CAS**);

3. Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Малышева Г. В. СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВЫЙ МОДИФИКАТОР. «Химическая промышленность сегодня», 2023 .- № 2 .- С. 26 – 32. <https://on-demand.eastview.com/browse/doc/90281969> (**CAS**).

Публикации в рецензируемых журналах:

1. С. С. Малаховский, И. В. Тарасов, Н. В. Костромина, Ю. В. Олихова, Т. П. Кравченко, И. Ю. Горбунова ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ОГНЕСТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОМ. «Клеи. Герметики. Технологии», 2024 - №6. С. 11-17 (**ВАК**).

Публикации в сборниках материалов и тезисов научных конференций:

1. Малышев А.М., Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Сиротин И.С. Синтез фосфазенсодержащих эпоксициановых олигомеров с пониженной вязкостью // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 4 – 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 193-193;

2. Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тарасов И.В., Лукашов Н.И., Горбунова И.Ю. Исследования влияния эпокси фосфазенового модификатора на свойства эпоксидного связующего // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 191-191;

3. Костромина Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. Свойства фосфазенсодержащего эпоксидного связующего // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 158-158;

4. Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Малышев А.М., Сиротин И.С. Разработка методик синтеза фосфазенсодержащих бензоксазинов с регулируемой функциональностью на основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, бисфенола А и анилина // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. 10 июля 2024 г. – Россия, г. Нальчик – С. 146;

5. Костромина Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. Фосфазенсодержащие эпоксидные связующие // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция "Полимеры-2024": сборник тезисов, место издания Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1-3 июля 2024 г. – Россия, г. Москва – С. 506-506;

6. Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Сиротин И.С. Синтез бензоксазинов с функциональными гидроксигруппами // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция "Полимеры-2024": сборник тезисов, место издания Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1-3 июля 2024 г. – Россия, г. Москва – С. 500-500;

7. Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Малышев А.М., Доренский Н.Ю., Сиротин И.С., Перспективы разработки композиций на основе фосфазенсодержащих эпоксидных смол // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). 16-18 апреля 2024 года, Россия, г. Нижний Новгород – С. 684-684;

8. Тарасов Илья Витальевич, Полуниин С.В., Соболева Л.А., Константинова А.Н., Жуков Р.О., Сиротин И.С. Одностадийный синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола f // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых учёных, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Сборник тезисов докладов. 29 марта – 2 апреля 2021 г. – Россия, г. Казань – С. 163-165;

9. Тарасов И.В., Ткаченко М.Н., Павлов Н.В., Жуков Р.О., Константинова А.О. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020». 10-27 ноября 2020 г. – Россия, г. Москва – Секция 40. Химия – Подсекция 13. Химическая технология и новые материалы – С. 196

10. Тарасов И.В., Пичугин А.Ю., Сарычев И.А. Синтез эпоксирезорциновых фосфазенсодержащих олигомеров // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019». 8-12 апреля 2019 г. – Россия, г. Москва – С. 1006-1006.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в части:

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.

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.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Тарасова Ильи Витальевича является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Тарасову Илье Витальевичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учётом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также её соответствия требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предьявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол» рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры химической технологии пластических масс, состоявшемся «28» октября 2024 года, протокол № 3. В обсуждении приняли участие: и.о. заведующего кафедрой, к.х.н., доцент Биличенко Ю.В., д.х.н., профессор Филатов С.Н., к.х.н., доцент Бредов Н.С., д.х.н., профессор Киреев В.В., к.х.н., доцент Сиротин И.С., к.х.н., доцент Тупиков А.С., к.х.н., доцент Чистяков Е.М., к.х.н., ассистент, Петракова В.В., младший научный сотрудник Тарасов И.В.

Принимало участие в голосовании 8 человек. Результаты голосования: «За» - 8 человек, «Против» - нет, «Воздержались» - нет, протокол № 3 от «28» октября 2024 г.

Председатель заседания
и.о. заведующего кафедрой, к.х.н., доцент

Ю.В. Биличенко

Секретарь заседания
к.х.н., ассистент,

В.В. Петракова

ПРОТОКОЛ

заседания кафедры химической технологии пластических масс
РХТУ им. Д.И. Менделеева
от «28» октября 2024 г. № 3

Присутствовали: и.о. заведующего кафедрой, к.х.н., доцент Биличенко Ю.В., д.х.н., профессор Филатов С.Н., к.х.н., доцент Бредов Н.С., д.х.н., профессор Киреев В.В., к.х.н., доцент Сиротин И.С., к.х.н., доцент Тупиков А.С., к.х.н., доцент Чистяков Е.М., к.х.н., ассистент Петракова В.В., младший научный сотрудник Тарасов И.В.

Всего присутствовало: 9 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы Тарасова Ильи Витальевича, младшего научного сотрудника кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на тему: «Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол».

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Тарасова Ильи Витальевича и научный руководитель кандидат химических наук, доцент, декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Сиротин Игорь Сергеевич утверждены на заседании Учёного совета факультета нефтегазохимии и полимерных материалов от 16 октября 2024 г., протокол №2.

СЛУШАЛИ:

Сообщение Тарасова И.В., изложившего основное содержание своей диссертационной работы.

Тарасову Илье Витальевичу были заданы следующие вопросы:

Киреев В.В.: 1. В чём причина отличий значений эпоксидных чисел в серии опытов одностадийного синтеза эпоксифосфазенов на основе бисфенола А?

2. К чему относятся сигналы при 3,2 м.д. на ^1H ЯМР-спектрах фосфазенсодержащей эпоксидной смолы на основе бисфенола F?

Биличенко Ю.В.: Уменьшается ли активность атомов хлора при различных степенях замещения в хлорфосфазенах?

Бредов Н.С.: 1. Почему происходит расщепление сигналов на ^{31}P ЯМР-спектрах?

2. Каким структурам соответствуют сигналы на ^{31}P ЯМР-спектрах феноксилорфосфазенов и гидроксиарилоксифосфазенов при различных временах проведения синтеза?

Тупиков А.С.: 1. Какие могут быть альтернативы ацетонитрилу в качестве растворителя при синтезе феноксилорфосфазенов и гидроксиарилоксифосфазенов? 2. Какие способы полной отгонки толуола от фосфазеносодержащих бензоксазиновых мономеров могут быть предложены при масштабировании синтеза, если даже при небольших объёмах затруднена полная осушка продуктов?

В обсуждении приняли участие: и.о. заведующего кафедрой, к.х.н., доцент Биличенко Ю.В., д.х.н., профессор Киреев В.В., к.х.н., доцент Бредов Н.С., д.х.н., к.х.н., доцент Сиротин И.С., к.х.н., доцент Тупиков А.С., д.х.н., к.х.н., доцент Чистяков Е.М.

ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Тарасова И.В., принять следующее заключение по диссертации на тему «Синтез и свойства фосфазеносодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол».

Председатель заседания
и.о. заведующего кафедрой, к.х.н., доцент

Ю.В. Биличенко

Секретарь заседания
к.х.н., ассистент,

В.В. Петракова