

Отзыв

официального оппонента кандидата химических наук, менеджера по разработкам и исследованиям ООО «Уралхим Инновация» Солодухина Александра Николаевича на диссертационную работу Тарасова Ильи Витальевича «Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Перспективы исследований в области эпоксидных смол и бензоксазинов связаны с развитием новых методов синтеза, направленных на создание материалов с заданными характеристиками. Например, исследование процессов модификации эпоксидных смол с использованием фосфазенсодержащих компонентов позволит улучшить огнестойкость, повысить химическую стабильность и обеспечить долгосрочную эксплуатацию в экстремальных условиях.

Бензоксазины привлекают внимание как альтернатива фенольным и эпоксидным связующим, благодаря низкой усадке при отверждении, высокой термостойкости и отличной влагостойкости. Будущие исследования могут быть сосредоточены на изучении взаимодействия бензоксазинов с другими полимерами для создания гибридных материалов с уникальными свойствами. В частности, использование их в сочетании с эпоксидными смолами откроет новые возможности для создания сополимеров с улучшенными механическими и термическими характеристиками.

Ещё одним важным направлением является разработка устойчивых и экономичных методов синтеза, а также их масштабирования для промышленного внедрения.

Эти разработки позволят значительно расширить область применения материалов, особенно в авиации, электронике и строительстве, где важны долговечность и адаптация к экстремальным условиям.

Цель данной диссертационной работы заключалась в разработке методик синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых мономеров, направленных на повышение технологичности процесса их производства и возможности гибкого регулирования функциональности получаемых соединений, что несомненно является **важным и актуальным**.

Диссертационная работа Тарасова Ильи Витальевича имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 136 страниц и содержит 32 рисунка и 22 таблицы.

Во введении соискатель четко сформулировал цели и задачи научной работы, ее актуальность, определил ее основные направления, научную новизну, практическую значимость и положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор состоит из 5 основных разделов. В них автор проанализировал научные работы и патенты, обобщил современные представления о подходах к синтезу и модификации эпоксидных смол и бензоксазиновых мономеров. Текст литературного обзора содержит достаточное число ссылок на научные работы. Около четверти использованной литературы - работы, опубликованные за последнее десятилетие.

В **Экспериментальной части** описаны использованные в работе реагенты, методики синтеза фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол, приведены методы исследования синтезированных веществ. Стоит отметить, что в диссертации использован широкий спектр современных физикохимических методов исследования.

Обсуждение результатов состоит из 3 подразделов. В них изложено основное содержание диссертации и автором последовательно достигнуты поставленные цели.

Первый подраздел (3.1) посвящен трехстадийному синтезу фосфазенсодержащих бензоксазинов на основе феноксиарилоксициклотрифосфазенов, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а).

В втором подразделе (3.2) автором проделана экспериментальная работа по получению фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F (ФЭС-БФФ) исследованию их состава, а также испытание их отвержденных композиций. На основании проведенных исследований автор дает заключение о существующем модифицирующем свойстве эпоксифосфазенов на основе бисфенола F по отношению к базовой эпоксидной смоле. Модифицирующий эффект максимален при содержании фосфазеновой фракции в диапазоне 10–25%.

В третьем подразделе (3.3) изложены процессы синтеза диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС-БФА). Перед автором стояли задачи масштабирования методики синтеза ФЭС-БФА и наработка опытных образцов с выходами более 88%. С помощью ЯМР ^1H , ^{31}P -спектроскопии соискатель доказывает строение и состав полученных соединений.

В целом приведенные в обсуждении результатов данные отражают большой объем проделанной работы. Процесс поиска интерпретации полученных результатов изложен четко, поэтому можно без труда проследить, каким образом выстраивается концепция решения поставленных задач.

В **Заключении** сформулированы выводы, которые соответствуют полученным результатам.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- впервые получены фосфазенсодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F и фосфазенсодержащие эпоксидные смолы и бензоксазиновые мономеры с регулируемой функциональностью из фенола и бисфенола А. Синтезированные материалы охарактеризованы методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и рентгенофлуоресцентным анализом (элементный анализ на P и Cl);
- исследования показали связь между изменениями состава полученных фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F и свойствами их отверждённых композиций;
- с использованием метода ЯМР ^{31}P -спектроскопии определено оптимальное время протекания реакции замещения при синтезе феноксихлорфосфазенов и гидроксиарилоксифеноксифосфазенов, а также подтверждена взаимосвязь экспериментальных результатов с теоретическими расчётами.

Практическая значимость работы заключается в том, что установлена корреляция физико-механических свойств композиций от содержания фосфазеновой фракции в эпоксидных смолах на основе бисфенола F. Разработанные методики синтеза эпоксидных смол и бензоксазиновых мономеров обеспечивают повышение технологичности процесса получения модифицированных фосфазеном компонентов связующих. В ходе выполнения работы произведены опытные партии фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола А, которые были переданы для испытаний компаниям АО «Композит» и НИУ МИЭТ и положительно зарекомендовали себя.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Некоторые сокращения затрудняют восприятие. В тексте присутствуют опечатки, стилистические ошибки и неудачные выражения. Например, в названии подраздела 2.4.4 вместо «ЯМР-спектроскопия» написано «ЯМР-спектрометрия», на стр. 78 «MALI-TOF» вместо «MALDI-TOF». Ошибки в нумерации разделов – пропущены 1.2.3.1 и 3.1.1. В списке использованных источников ссылка 16 и 23 даны на одну и ту же работу. В первом случае на английскую, во втором случае русскую версию статьи.
2. В литературном обзоре на стр. 12 приведена устаревшая информация об объеме рынка эпоксидных смол (на 2000 год - 1,15 млн т/год). По данным Mordor Intelligence, размер рынка эпоксидных смол оценивается в 3,55 миллиона тонн в 2024 году и, как ожидается, достигнет 4,20 миллиона тонн к 2029 году.

3. В Экспериментальной части в подразделе 2.3.1 не указано, что использовали в качестве анитиадгезионной жидкости.

4. В тексте Экспериментальной части не приведены результаты анализов синтезированных структур, не написаны конкретные выходы для каждой реакции. Например, в подразделе 2.2.1 для соединений триФХФ, тетраФХФ, пентаФХФ приведен диапазон 60-90%.

5. Пробовали ли при синтезе бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, бисфенола А и анилина (Фз-БА-а) избавиться от остатков толуола какими-то способами, например, лиофильной сушкой.

6. В диссертационной работе и автореферате приводится информация, что полученные вещества были испытаны в НИУ «МИЭТ» и АО «Композит», говорится, что данные материалы положительно зарекомендовали себя, но не приведены результаты испытаний.

Необходимо подчеркнуть, все указанные замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают положительной оценки рецензируемой диссертации, в которой решена актуальная задача – разработаны технологичные методы синтеза новых фосфазенсодержащих эпоксидных смол и бензоксазиновых мономеров.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи входящих в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service и 1 статья в журнале, входящем в перечень ВАК, результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

С исследовательской точки зрения работа имеет высокую ценность благодаря научной новизне, междисциплинарному подходу и глубокому анализу структуры, свойств и перспектив применения полученных материалов.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертационного исследования.

Диссертация Тарасова Ильи Витальевича «Синтез и свойства фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров и эпоксидных смол» является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведённых на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов анализов. 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, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а ее автор **Тарасов Илья Витальевич** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,

к.х.н. менеджер по разработкам и исследованиям,

ООО «Уралхим Инновация»



Солодухин А.Н.

Подпись Солодухина А.Н. заве

ООО «Уралхим Инновация»

на основании доверенности

01.07.2024 №16



Цигура-Косенко Д.В.

« 09 » декабря 2024 г.