

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Институт
элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской
Академии Наук, д.х.н.

Трифонов А.А.



2024 г.

Отзыв

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук» 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

Современные технологии в авиации, космонавтике, электронике и машиностроении требуют разработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными характеристиками, включая прочность, термо-, тепло- и огнестойкость. Полибензоксазины, получаемые взаимодействием аминов, фенолов и формальдегида, привлекают всё больше внимания как перспективные аналоги фенольных и эпоксидных смол благодаря их уникальным свойствам.

Особый интерес вызывают фосфазенсодержащие мономеры, основанные на гексахлорциклотрифосфазене. Материалы на их основе демонстрируют высокие механические и термические характеристики, а их сочетание с другими связующими, включая эпоксидные смолы, позволяет создавать сополимеры с повышенными свойствами.

Несмотря на многочисленные исследования, физико-механические свойства пластиков, полученных из фосфазенсодержащих эпоксидных смол, остаются недостаточно изученными, особенно для новых методов синтеза. Учитывая стратегическую задачу создания отечественных компонентов и модификаторов для ПКМ, актуальными являются исследования, направленные на усовершенствование методов синтеза фосфазенсодержащих бензоксазинов и эпоксидных смол. Это включает изучение их взаимодействия, влияния на технологические свойства связующих, а также физико-механические и термические характеристики материалов для применения в высокотехнологичных и ответственных областях.

Целью настоящей диссертационной работы явилась разработка методик синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных и бензоксазиновых мономеров, позволяющих повысить технологичность процесса их получения, а также регулировать функциональность получаемых мономеров, которая несомненно **актуальна**.

Научная новизна работы заключается в синтезе исследовании новых фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F и бензоксазиновых мономеров на основе фенола, бисфенола A и анилина с регулируемой функциональностью, а также в синтезе и изучении динамики протекания реакции модельных систем феноксилорфосфазенов и гидроксиарилорфосфазенов, установлении корреляции экспериментальных и расчётных данных.

Теоретическая и практическая значимость. Обнаружен представляющий теоретический интерес факт экстремальной зависимости

физико-механических свойств композиций от содержания фосфазеновой фракции в эпоксидных смолах на основе бисфенола F.

Разработаны методики синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных смол и бензоксазиновых мономеров, позволяющие получать компоненты связующих более технологичным способом. Испытания применения компонентов в отраслевых компаниях подтвердили перспективы их применения в термостойких печатных платах.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по теме диссертации. Далее представлены экспериментальная часть, обсуждение результатов и заключение.

В обсуждении результатов автор описывает исследование процесса синтеза феноксихлорфосфазенов, гидроксиарилоксифеноксифазенов и получение бензоксазиновых мономеров на их основе с возможностью гибкого регулирования функциональности.

Автором получен и с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и элементного анализа методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии исследован ряд новых фосфазенов с эпоксидными и бензоксазиновыми группами.

В результате в третьей части обсуждения результатов были получены три типа бензоксазиновых мономеров, содержащих в фосфазеновом компоненте от двух до шести бензоксазиновых заместителя, при этом экспериментальная средняя степень замещения бензоксазиновыми группами оказалась близка к расчётной.

В четвёртой части обсуждения результатов были синтезированы и охарактеризованы фосфазеносодержащие эпоксидные смолы на основе бисфенола F. Было проведено их отверждение 4,4-диаминодифенилсульфоном при 180 °С в течение 8 часов. Были проведены испытания физико-механических свойств при растяжении и изгибе, ударной прочности по Изоду. На основании анализа кривых ДСК установлена температура стеклования отверждённых композиций.

Важным с **практической** точки зрения является разработка методик синтеза с возможностью гибкого регулирования функциональности получаемых фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров, испытание фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола А в прототипах изделий предприятий отрасли.

К сожалению, в диссертации не проведены исследования физико-механических свойств полученных бензоксазиновых мономеров и их совмещённых композиций с фосфазенсодержащими эпоксидными смолами.

К числу недостатков диссертации, кроме вышеупомянутых, следует отметить, что не в полной мере изучены долгосрочные эксплуатационные характеристики материалов, такие как старение, устойчивость к агрессивным средам и температурные циклы. А также ограниченное внимание к возможностям компатибилизации материалов с другими связующими системами и к разработке сополимеров.

Также в работе имеются ошибки и опечатки, неполное объяснение приведённых рисунков, в том числе на рисунке 3.24 на странице 104 приведены ПМР-спектры фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе бисфенола F, однако не приведены обозначения для сигналов, расшифровка спектра в тексте даётся без них и со ссылкой на аналогичные спектры в другой части работы, что усложняет интерпретацию спектров.

В работе установлено наличие оптимального содержания фосфазенового компонента для достижения максимального повышения физико-механических свойств, однако не дано объяснение, чем может быть вызвано такое явление.

Работа является основой для дальнейших исследований и применения разработанных материалов в высокотехнологичных отраслях. Перспективы включают не только совершенствование методов синтеза, но и расширение области применения материалов.

Перечисленные замечания относятся к частным вопросам, затрагиваемым в диссертации, и не могут повлиять на положительную оценку её результатов, выводов и сформулированных положений в целом.

Диссертация Тарасова Ильи Витальевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в частях:

«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 завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведённых 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, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», автор диссертации **Тарасов Илья Витальевич** заслуживает присуждения

искомой учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан, обсуждён и одобрен на заседании Лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН 05 декабря 2024, протокол № 5.

Отзыв оставили:

Старший научный сотрудник

Лаборатории гетероцепных полимеров

ИНЭОС РАН,

кандидат химических наук



Дворикова Раиса Алексеевна

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории стереохимии сорбционных процессов

ИНЭОС РАН,

доктор химических наук



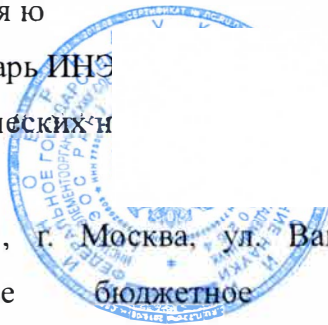
Хотина Ирина Анатольевна

Подписи ведущего научного сотрудника Лаборатории стереохимии сорбционных процессов, доктора химических наук, Хотиной Ирины Анатольевны и старшего научного сотрудника Лаборатории гетероцепных полимеров, кандидата химических наук, Двориковой Раисы Алексеевны

удостоверяю

Учёный секретарь ИНЭОС

кандидат химических наук



Елена Николаевна Гулакова

Адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук» (ИНЭОС РАН)

Тел: +7(499) 135-92-02

эл. почта: larina@ineos.ac.ru