

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 10/25
решение диссертационного совета
от 26 июня 2025 года, протокол № 12

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Горбуновой Екатерине Александровне, представившей диссертационную работу на тему «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите «22» мая 2025 г., протокол № 9 диссертационным советом РХТУ.2.6.05, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 15 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «25» мая 2022 года № 185А с изменениями, внесенными приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «05» июля 2024 года № 155А и продлен приказом проректора по науке и инновациям №251А от «27» сентября 2024 г.

Соискатель Горбунова Екатерина Александровна 1996 года рождения, в 2018 году окончила бакалавриат федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107731 номер 0179120.

В 2020 году окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 1137889.

В 2024 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107734 номер 0245693.

Соискатель работает ассистентом Передовой инженерной школы химического инжиниринга и машиностроения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

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

Научный руководитель доцент, кандидат химических наук Сиротин Игорь Сергеевич, декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук Серенко Ольга Анатольевна, заместитель директора по научной работе, руководитель отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

кандидат химических наук Дериков Ярослав Игоревич, старший научный сотрудник лаборатории № 21 «Модификации полимеров» им. Н.А. Платэ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 8 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Общий объём публикаций составляет 25 страниц. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 60 до 90 %) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, непосредственном участии в написании статей. Соискателем опубликовано 5 работ в материалах международных конференций. Монографий, депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Gorbunova, E.A. Structure–Property Relationship of Diaminodiphenylmethane-Based Benzoxazines–Precursors for High-Performance Thermoset Polymers / E.A. Gorbunova, L.A. Soboleva, V.V. Shutov, M.V. Gorlov, V.V. Kireev, I.S. Sirotin // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – Vol. 6. – Issue 18. – P. 11103–11109. DOI 10.1021/acsapm.4c01318 (WoS, Scopus).
2. Gorbunova, E.A. Polymerization Scheme and Chemical Structure of Aromatic Diamine-Based Polybenzoxazines: New Details / E.A. Gorbunova, V.V. Shutov V.V., I.S. Sirotin // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 225. – Issue 17. – P. 2400119. DOI 10.1002/macp.202400119 (Wos, Scopus).

Публичные доклады на всероссийский и международных научных мероприятиях:

1. Горбунова Е.А. Исследование влияния природы заместителей на свойства полибензоксазинов на основе диаминов / Е.А. Горбунова, В.В. Петракова, Л.А. Соболева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского (Екатеринбург, 24 – 27 апреля 2023 года) – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2023. – С. 31.
2. Горбунова Е.А. Исследование химической структуры полибензоксазина на основе 4,4'-диаминодифенилметана / Е.А. Горбунова, В.В. Шутов // Современные проблемы науки и полимеров: Программа и тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 13 – 17 ноября 2023 года. – Санкт-Петербург, 2023. – 462 с. – С. 152.
3. Gorbunova E.A. Scheme of polymerization and chemical structure of polybenzoxazines based on diamines / E.A. Gorbunova, I.S. Sirotin, V.V. Shutov // ISPBZ-2024. 5th International symposium on polybenzoxazines: Book of abstracts. – Bangkok: Chulalongkorn University, 2024. – P. 22.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Отзыв официального оппонента**, доктора химических наук, профессора, заместителя директора по научной работе, руководителя отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук **Серенко Ольги Анатольевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Список литературы содержит 140 ссылок. Из них только 7 научных публикаций (5%) относится к периоду 2020-2025 г.

2) На рис. 15 диссертации приведены термограммы полибензоксазинов poly(P-3,3'-d),

poly(P-3,4'-d), и poly(P-4,4'-d). Скачок теплоемкости при расстекловывании полимеров размыт, и определить их температуру стеклования можно весьма условно. Является ли низкий скачок теплоемкости синтезированных в работе полибензоксазинов их особенностью или это характерно для полибензоксазинов вне зависимости от их химической структуры?

3) В работе указывается, что процесс отверждения бензоксазиновых мономеров на основе изомеров диаминодифенилметана P-3,3'-d, P-3,4'-d, P-4,4'-d исследовался методом ДСК в неізотермическом режиме при трех постоянных скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин. Оказывает ли влияние химическая структура исследованных этим методом бензоксазиновых мономеров на их равновесную температуру полимеризации?

4) В разделе «Экспериментальная часть», посвященной методам анализа (2.3) указывается, что температуры стеклования полученных полибензоксазинов и температурные зависимости модулей накопления (E') и потерь (E'') были определены с использованием динамического механического анализатора DMA GABO Eplexor 25N (Netzsch, Зельб, Германия). Измерения проводились в режиме трехточечного изгиба. Однако в работе не описана процедура приготовления образцов для проведения этих испытаний.

В заключении указано, что диссертация Горбуновой Екатерины Александровны «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой в которой содержится решение научной задачи по установлению основных закономерностей термической полимеризации бензоксазинов на основе ароматических диаминов и гомологов фенола в зависимости от времени и степени отверждения, особенностей протекания процессов передачи и обрыва цепи с образованием структур полииминного типа. Диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор Горбунова Екатерина Александровна достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

2. **Отзыв официального оппонента**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории № 21 «Модификации полимеров» им. Н.А. Платэ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук **Дерикова Ярослава Игоревича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Значительная часть работы – наиболее объемная глава обсуждения результатов – посвящена полимеризации бензоксазинов. Исходя из методик, приведённых к экспериментальной части, все полимеры были получены в процессе нагревания в приборе ДСК. Почему для получения полимеров в работе не применяли классические методы полимеризации в массе, либо в растворе с использованием обычной химической посуды и проверенных и хорошо масштабируемых методик?

2) Термины «полимеризация» и «отверждение» в работе применяются взаимозаменяемо. При этом логического обоснования синонимичности терминов не приводится. Насколько такое использование терминологии корректно?

3) Не объясняется несовпадение значений температур стеклования для poly(P-3,3'-d), poly(P-3,4'-d) и poly(P-4,4'-d), полученных по термограммам ДСК (стр. 75, рис. 15), и рассчитанных по $tg\delta$ (стр. 80, рис. 21 и табл. 12).

4) Скорости нагрева в процессе ДСК указываются как в К/мин (стр. 71), так и в °С/мин (стр. 72, рис. 12), причем для одних и тех же образцов.

5) В экспериментальной части (стр. 49) не указан производитель для одного из

реагентов.

6) В диссертации имеется некоторое количество стилистических, орфографических и пунктуационных ошибок (стр. 20, 25, 26, 43, 62).

В заключении указано, что диссертационная работа Горбуновой Екатерины Александровны «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, производит впечатление законченной научно-квалификационной работы. Диссертация написана понятным языком, логично построена. Заявленная цель работы достигнута, результаты работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых журналах и доложены на соответствующих профилю конференциях. Использованная приборная база и применённые методики позволяют доверять результатам работы и ожидать воспроизводимости полученных результатов. По совокупности вышеперечисленного можно заключить, что диссертация отвечает требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а её автор Горбунова Екатерина Александровна достойна присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

3. Отзыв ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН). Отзыв положительный. Имеются замечания:

Автором недостаточно критически проанализированы работы по каталитической полимеризации бензоксазинов и не приведены выводы по результатам литературного обзора. Отсутствуют данные по рентгеноструктурному анализу, который необходим для подтверждения строения новых синтезированных соединений. На основании полученных зависимостей и данных автор делает вывод о незначительном влиянии положения аминогруппы на полимеризационную способность бензоксазинов, однако этот вывод автор приводит не в конце данного раздела, что было бы логичнее, а только в разделе «Заключение».

Кроме замечаний, указанных выше, по рецензируемой диссертации можно сделать еще ряд замечаний:

1) На стр. 83 говорится о тепловом эффекте реакции отверждения бензоксазинового мономера 24X-4,4'-d, однако не приведена сама термограмма ДСК.

2) Из представленных результатов осталось неясным к какому типу относится процесс получения полимера: ступенчатому или цепному. Автору следовало изучить изменение молекулярной массы на первой стадии, пока система еще сохраняет растворимость. Также осталось не до конца понятным что является активными центрами процесса полимеризации.

3) Изоконверсионный метод изучения кинетики отверждения в работе использован в варианте обработки, в котором по умолчанию предполагается, что кинетика процесса описывается уравнением первого порядка, а изменение скорости процесса по конверсии связано только с изменением константы скорости через зависимость эффективной энергии активации от конверсии. Почему выбран именно этот метод, а не метод с использованием уравнения Камала, предполагающий изменение кинетической функции?

4) В диссертации хотелось бы увидеть вывод о влиянии структуры дибензоксазинов на свойства полученных полимеров. Какой из бензоксазинов (на основе 3,3'- или 4,4'-изомера) дает наилучшее сочетание свойств конечного полимера?

5) Полибензоксазины известны как малоусадочные смолы. Однако в диссертации не исследована усадка образцов при отверждении для изомерных полибензоксазинов.

6) Из выводов работы осталось не до конца ясным что, по мнению автора, является

наиболее важным результатом работы – установление механизма процесса или возможность сравнения свойств синтезированных конечных полибензоксазинов разной структуры (химический или материаловедческий аспект).

В заключении указано, что диссертация Горбуновой Екатерины Александровны «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является самостоятельной завершённой научно-квалификационной работой и по тематике, методам исследования и предложенным новым научным положениям полностью соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в части «синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности; разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм». Диссертационная работа «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов» отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Горбунова Екатерина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Горбуновой Екатерины Александровны и отзыв на нее обсуждались на расширенном семинаре лабораторий твердофазных химических реакций, полимерных и композиционных материалов биомедицинского назначения, термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (протокол №5 от 6 июня 2025 г.). Отзыв подготовлен и подписан кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории полимерных и композиционных материалов биомедицинского назначения ИСПМ РАН Успенским Сергеем Алексеевичем и утверждён членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук, директором ФГБУН ИСПМ РАН Пономаренко Сергеем Анатольевичем.

4. Отзыв на автореферат диссертации кандидата технических наук, директора департамента исследований и разработок АО «Препрег-Современные Композиционные Материалы» **Чурсовой Ларисы Владимировны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Рисунок 3, на котором представлены зависимости изоконверсионных энергий активации от конверсии бензоксазиновых мономеров требует дополнения о используемой математической модели.

2) Отсутствует обсуждение результатов, представленных в таблицах 3 и 4, а именно по какой причине полибензоксазин на основе 3,3'-изомера обладает самой высокой температурой стеклования, но наименьшей термостабильностью среди изученных изомерных полимеров.

5. Отзыв на автореферат диссертации кандидата химических наук, заведующего лабораторией структурно-морфологических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук **Шапагина Алексея Викторовича**. Отзыв положительный. Имеется замечание:

1) Не объяснено по какой причине полимеризация с образованием полифенольной структуры протекает по орто-положению фенольного остатка и не задействует пара-положение.

6. Отзыв на автореферат диссертации доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) **Хотиной Ирины Анатольевны**. Отзыв положительный. Имеется замечание:

1) В качестве замечания можно только отметить лишь некоторые не совсем удачные формулировки.

7. Отзыв на автореферат диссертации кандидата химических наук, начальника группы отдела клеев, электроизоляционных и герметизирующих материалов 0212 АО «Композит» **Архипова Дмитрия Евгеньевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания.

1) В тексте содержатся опечатки и неудачные обороты: на рис. 1 нужно убрать валентные штрихи в расшифровке радикалов R^1 и R^2 , так как валентные штрихи присутствуют в структурных формулах соединений оС-4,4'-d, оС-4,4'-d и 24X-4,4'-d; в структуре ВА-а отсутствуют две геминальные метильные группы на рис. 1; на стр.6 «химические сдвиги атомов протонов и углеродов»; на стр.16 «Сигналы, идентичные основаниям Шиффа»; на стр. 18 «установлена химическая структура полибензоксазинов».

2) В табл. 1 не указан дейтерорастворитель, в котором зарегистрированы спектры 1H и ^{13}C .

3) В работе синтезированы два ранее не описанных в литературе дифункциональных бензоксазиновых мономера на основе 3,3'- и 3,4'-диаминодифенилметана, однако данные ВЭЖХ и масс-спектрометрии получены только для одного из них.

4) Можно ли оптимизировать условия одностадийного метода получения бензоксазиновых мономеров или разработать метод очистки?

5) На стр.3 в методах исследования упоминается гель-проникающая хроматография, однако далее в тексте автореферата данные ГПХ не приводятся.

6) Для наглядности хотелось бы увидеть сравнение ключевых характеристик полибензоксазинов с другими широко распространенными термореактивными материалами (например, фенолформальдегидными и эпоксидными), а также провести сравнение с коммерческими аналогами полибензоксазинов.

7) Для исследованных в работе соединений возможно проведение рентгеноструктурных исследований и моделирование стадий процесса полимеризации методами квантовой химии.

8. Отзыв на автореферат диссертации кандидата технических наук, старшего научного сотрудника НИО-0075 Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова» **Зиновьева Артема Вячеславовича**. Отзыв положительный. Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области высокомолекулярных соединений и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

получены новые бензоксазиновые мономеры на основе изомеров диаминодифенилметана;

охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа строение и полимеризационная способность новых бензоксазиновых мономеров, а также термомеханические характеристики соответствующих полибензоксазинов;

установлена химическая структура сетчатых полибензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и гомологов фенола в зависимости от времени и степени отверждения при 180 °С;

обнаружены процессы дезаминирования полиаминофенольной структуры полибензоксазинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и гомологов фенола;

показана возможность алкилирования *орто*-положения ариламинного фрагмента хинонметидными интермедиатами с образованием ариламиновых метиленовых структур.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены температурно-временные зависимости для полимеризации бензоксазиновых мономеров в зависимости от их строения;

предложена схема термической полимеризации бензоксазинов, включающая процессы передачи и обрыва цепи и объясняющая образование структур полииминного типа.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что синтезированные бензоксазиновые мономеры, описанные закономерности образования полибензоксазинов, формирования их структуры и свойств рекомендованы к ознакомлению и использованию следующим организациям: ИХФ РАН, ИПХФ РАН, ИНХС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, РТУ МИРЭА, АО «Композит», АО «ЮМАТЕКС» и др.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила:**

обоснованность и достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, использованием современных методик эксперимента и обработки данных; подтверждена их внутренней непротиворечивостью, а также воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований;

использованы современные физико-химические, адекватные поставленным задачам, такие как ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, ^{13}C ЯМР спектроскопия твердого тела с вращением под «магическим» углом, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, динамический механический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ.

Личный вклад автора был основополагающим на всех этапах выполнения работы, включая выбор темы исследования, постановку цели и задач, выполнение экспериментальных исследований, написание публикаций и текста диссертации, формулирование выводов.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация Горбуновой Екатерины Александровны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая направлена на исследование процессов термической полимеризации бензоксазинов и закономерностей образования химической структуры полибензоксазинов на основе ароматических диаминов и гомологов фенола.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту научной специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения в части 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.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация Горбуновой Екатерины Александровны «Исследование закономерностей образования и структуры полибензоксазинов» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденном приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «14» сентября 2023 года № 103 ОД.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева «26» июня 2025 года принято решение о присуждении Горбуновой Екатерине Александровне ученой степени кандидата химических по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Присутствовали на заседании – 13 (тринадцать) членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 8 (восемь), в том числе в режиме видеоконференции – 1 (один).

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» – 10 (десять),

«против» – нет,

«воздержались» – 2 (два).

Проголосовал 1 (один) член диссертационного совета, присутствующий на заседании в режиме видеоконференции:

«за» – 1 (один),

«против» – нет,

«воздержались» – нет.

Итоги голосования:

«за» – 11 (одиннадцать),

«против» – нет,

«воздержались» – 2 (два).

Председатель диссертационного совета

д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «26» июня 2025 г.

